

ist der bekannte. 20 ccm $\frac{1}{10}$ -N.-Jodlösung reichen auch hier zur Auflösung des Quecksilbers aus. Die Pastillen ergaben auf diese Weise einen Gehalt von 99,48% Formaldehyd..

Da die Endreaktionen bei Titrationen mit Jodlösung sehr scharf sind, so lassen sich auf diese Weise auch noch sehr geringe Mengen Formaldehyd exakt bestimmen. Zweckmäßig arbeitet man dann mit $\frac{1}{100}$ -N.-Lösungen. Da 1 ccm $\frac{1}{100}$ -N.-Jodlösung 0,00015 Formaldehyd entspricht, müßten z. B. von einer Lösung von 1,0 Formaldehyd : 500 000 wenigstens 50 ccm abgemessen werden. Bei noch stärkeren Verdünnungen müßte der Aldehyd durch Destillation angereichert werden.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Tokio (Japan).

Ueber das ätherische Oel von *Elsholtzia cristata* Willdenow (Labiatae).

Von Y. Asahina und Y. Murayama.

(Eingegangen den 27. VII. 1914.)

Elsholtzia cristata Willd. gehört zu einem der obsoleten Arzneimittel, die man früher in Japan als Antipyreticum und Diureticum angewendet hat. Durch Destillation von dem getrockneten Kraut mit Wasserdampf erhält man ca. 2% eines ätherischen Oels von eigentümlichem Geruch. Dieses Oel ist gelb bis hell braun gefärbt, leicht beweglich, schwach linksdrehend und siedet unter Zurücklassung einer kleinen Menge eines dicken Rückstandes zwischen 210° bis 215°. Es enthält keine freie Säure und nur eine Spur von Estern. Ein alkoholischer Bestandteil kann auch nicht vorhanden sein, da die Verseifungszahl nach dem Acetylieren von der eigentlichen Verseifungszahl kaum verschieden ist. Da das Oel beim Schütteln mit Bisulfitlauge und Alkalilauge nichts an diese Reagentien abgibt, so darf man schließen, daß es an Aldehyden und Phenolen fehlt. Ein Methyläther ist auch nicht zugegen, da eine Methoxylbestimmung nach Zeisel negativ ausfiel. Trotzdem muß das Oel einen sauerstoffhaltigen Bestandteil enthalten, da sich durch

Elementaranalyse ca. 20% Sauerstoffgehalt nachweisen ließ. In der Tat liefert das Oel beim Behandeln mit Semicarbazid oder Hydroxylamin ein gut krystallisierendes Semicarbazon resp. Oxim, woraus man ein Keton von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_2$ regenerieren kann. Diese Substanz, welche wir Elsholtziaketon zu nennen vorschlagen, riecht eigentümlich aromatisch, etwas an Cymol erinnernd. Dies Keton ist optisch inaktiv und zeigt eine auffallend starke Liebermann'sche Farbenreaktion. Wenn man einige Tropfen dieses Ketons in Essigsäureanhydrid löst und mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so färbt sich das Gemisch zuerst rosenrot, dann wird es violettrot und nach einiger Zeit geht es in Olivengrün über.

Zur Aufklärung der Funktion des zweiten Sauerstoffatoms im Elsholtziaketon haben wir es sukzessive mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Phthalsäureanhydrid behandelt. Da sich unter keinen Umständen ein Acylderivat nachweisen ließ, so lag es nahe anzunehmen, daß es sich hier um ein Brückensauerstoffatom handelt. Unser Keton ist unbeständig gegen kaltes Permanganat in Eisessiglösung. Jedoch verläuft die katalytische Reduktion nicht glatt, wie es bei den Pyrrolen¹⁾ der Fall ist. Ferner liefert ein Reduktionsprodukt von diesem Keton nach Clemmensen²⁾, d. h. ein Derivat des Elsholtziaketons, welches die CO-Gruppe durch eine CH_2 -Gruppe ersetzt enthält, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr eine Substanz, die intensiv die Fichtenspanreaktion des Pyrrols gibt.

Alle diese Tatsachen sprechen dafür, daß unser Keton wohl ein Derivat des Furans ist.

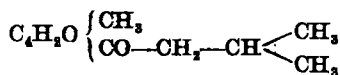
Wir haben hierauf versucht, die Konstitution des Elsholtziaketons auf oxydativem Wege aufzuklären. Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat konnten wir mit Sicherheit Isovaleriansäure nachweisen. Chromsäure, in Eisessig gelöst, lieferte dagegen kein gut definiertes Produkt, während wir beim Erwärmen mit Salpetersäure nur die massenhafte Entstehung von Oxalsäure bestätigen konnten. Als wir aber das Keton in absolut ätherischer Lösung mit Natrium und Amylnitrit behandelten, haben wir statt der erwarteten Isonitrosoverbindung eine stickstofffreie Säure vom Schmelzpunkt 134° erhalten, die wir vorläufig Elsholtziensäure nennen möchten. Da diese Säure sich in mancher Hinsicht (Sublimierbarkeit und Destillierbarkeit ohne Zersetzung, Entwicklung

¹⁾ Ann. Bd. 385, 206.

²⁾ Berl. Ber. 46, 1839.

eines stechenden Dampfes beim Erhitzen, rotviolette Färbung in konzentrierter Schwefelsäure mit einer Spur eines Isatinkrystals) der Brenzschleimsäure täuschend ähnlich verhielt, so haben wir zunächst geglaubt, daß die beiden Verbindungen identisch seien. Dem entgegen schmolz eine Mischprobe erheblich niedriger, nämlich gegen 95°, und eine Elementaranalyse der ersteren stimmte mit der Zusammensetzung einer Homobrenzschleimsäure $C_6H_6O_3$ überein. Wegen Mangel an Material sind wir jetzt nicht imstande die Konstitution der Elsholtziasäure endgültig festzustellen. Die einzige bis jetzt bekannte α -Methylbrenzschleimsäure, die durch Oxydation aus Methylfurfurol erhalten wird, schmilzt schon bei 109°. Und die noch unbekannt Furelessigsäure $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot COOH$, die in derselben Beziehung zu Brenzschleimsäure steht wie Phenyl-essigsäure zu Benzoesäure, müßte wohl einen weit niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, wie Brenzschleimsäure selbst, und demnach könnte sie mit Elsholtziasäure nicht identisch sein.

Aus diesen Erwägungen geht hervor, daß man die Struktur des Elsholtziaketons mit der Formel:



veranschaulichen kann. Wir werden uns in einer späteren Untersuchung bemühen, die gegenseitige Stellung der Methyl- und Isovalerylgruppe zu ermitteln.

Im Anschluß an diese Untersuchung haben wir einige Alkylfurylketone (Methyl-, Aethyl-, n-Propyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Phenylfurylketon) synthetisch dargestellt, wovon vier (Aethyl- bis Isoamylverbindung) neu in der Literatur sind. Zur Darstellung dieser Ketone ließen wir nach Blais¹⁾ Alkylmagnesiumhaloid auf Furfuronitril einwirken und zersetzten dann das so gebildete Additionsprodukt mit Säuren. Hervorzuheben sind die folgenden Eigenschaften dieser künstlichen Alkylfurylketone: 1. In reinem Zustande geben sie keine grüne Fichtenspanreaktion (Elsholtziaketon auch nicht !); 2. die katalytische Reduktion geht nicht glatt vonstatten (bei der Propylverbindung erprobt); 3. sie zeigen mehr oder weniger intensiv dieselbe Farbenreaktion wie das Elsholtziaketon; 4. durch Einwirkung von Natrium und Amylnitrit geben sie Brenzschleimsäure, genau so wie Elsholtziaketon bei gleicher Behandlung Elsholtziasäure liefert; 5. der Geruch des Isobutyl- und Isoamylfurylketons ist ziemlich ähnlich dem des Elsholtziaketons, jedoch etwas milder.

¹⁾ Compt. rend. 132, 38 (1901); 133, 299 (1901).

Experimenteller Teil.

Die uns zur Verfügung gestellte Pflanze stammte von der 1912—1913er Ernte; sie wurde in der Umgegend von Tokio gesammelt. Beim Destillieren von 10 kg lufttrocknem Kraute erhielten wir ca. 200 g Oel. Das ätherische Oel bildet eine gelbe, allmählich sich bräunende, leicht bewegliche Flüssigkeit von einem eigentümlichen Geruch und besitzt folgende Eigenschaften: spezifisches Gewicht = 0,970 (15° C.); $\alpha_D = -2,7$; Säurezahl = 0; Verseifungszahl = 14,84; Verseifungszahl nach dem Acetylieren = 14,7. Es siedet hauptsächlich zwischen 210—215° und läßt eine unbedeutende Menge eines dicken Harzes zurück. Zur Elementaranalyse wurde das Rohöl mit Chlorcalcium getrocknet und verbrannt:

Substanz	CO ₂	H ₂ O	C	H	O
0,1980	0,5273	0,1422	72,63%	7,85%	19,52%
0,2340	0,6228	0,1678	72,59%	8,02%	19,39%

Weder beim Schütteln mit Bisulfitlauge, noch mit Kalilauge wurde ein nennenswerter Teil aus dem Oel herausgelöst; auch wurde beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl abgespalten.

Einwirkung von Semicarbazid auf Elsholtziaöl.

12 g Oel wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 12 g Semicarbazidhydrochlorid und 15 g Natriumacetat versetzt und soviel Alkohol hinzugefügt, bis eine homogene Lösung entstand. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Gemisch in Wasser gegossen. Es schied sich hierbei ein öliges Produkt aus, welches nach und nach krystallinisch erstarrte. Dasselbe wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt und zur Entfernung von noch beigemengtem Oel mit wenig Petroläther gewaschen. Die Ausbeute betrug 8 g. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol bildete das Semicarbazon glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 171°.

1. 0,0944 g Substanz, 0,2060 g CO₂, 0,0595 g H₂O.
2. 0,1155 g Substanz, 0,2516 g CO₂, 0,0766 g H₂O.
3. 0,1070 g Substanz, 17,8 ccm N-Gas (16° C., 760 mm).
4. 0,0967 g Substanz, 16,2 ccm N-Gas (18° C., 758 mm).

Berechnet für C ₁₁ H ₁₇ N ₃ O ₂ :	Gefunden:	
C 59,19	59,52	59,46
H 7,62	7,05	7,42
N 18,83	19,13	19,19

Einwirkung von Hydroxylamin auf Elsholtziaöl.

Man löst 2 g Natrium in ca. 100 ccm Alkohol und fügt dieser Lösung hierauf eine konzentrierte wässrige Lösung von 4 g Hydroxylaminhydrochlorid zu. Zu dem Gemisch setzt man alsdann 10 g Oel zu und läßt unter zeitweiligem Durchschütteln 24 Stunden stehen. Dann wird das Produkt mit viel Wasser versetzt, ausgesalzen und die mit Krystallen durchsetzte ölige Substanz durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter filtriert. Das auf dem Filter bleibende Produkt wird nun mit Aether aufgenommen, die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und hierauf unter Kühlung ein Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas in dieselbe eingeleitet. Es scheidet sich bald das Chlorhydrat des Oxims in großen Prismen aus, während die ätherische Mutterlauge gelb gefärbt wird. Das salzsaure Salz wird nun abgesaugt und mit Aether gewaschen. Bei gelindem Erwärmen mit Wasser wird das Salz momentan zersetzt, indem sich das Oxim als Oel abscheidet, welches beim Abkühlen sofort krystallinisch erstarrt. Ausbeute ca. 5 g. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol stellt das Oxim farblose, prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 54° dar.

1. 0,2856 g Substanz, 20,0 ccm N-Gas (24° C., 758 mm).
2. 0,4493 g Substanz, 31,0 ccm N-Gas (21° C., 758 mm).

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_2$:	Gefunden:
N 7,73	7,78 8,00

Elsholtziaketon: $C_{10}H_{14}O_2$.

Zur Darstellung dieses Ketons wird das Semicarbazon oder das Oxim, welches in oben geschilderter Weise hergestellt war, mit einem Ueberschuß von einer konzentrierten Oxalsäurelösung unter Rückfluß gekocht und das so in Freiheit gesetzte Keton dann mit Wasserdampf destilliert. Das ölige Destillat wird in Aether gelöst, getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers unter vermindertem Druck rektifiziert. Es geht dabei ein fast farbloses Oel bei 87—88° (10 mm) oder bei 112° (31 mm) über.

1. 0,2993 g Substanz, 0,7895 g CO_2 , 0,2300 g H_2O .
2. 0,2260 g Substanz, 0,5965 g CO_2 , 0,1754 g H_2O .

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C 72,24	71,94 71,99
H 8,49	8,60 8,69

Das Elsholtziaketon stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches, eigentümlich aromatisch riechendes Oel dar. Es be

sitzt die folgenden Konstanten: $d_{20} = 0,9817$; $\alpha_D = 0$; Siedepunkt (764 mm) 210° (nach Schleiermacher bestimmt), Siedepunkt (31 mm) $= 112^\circ$, Siedepunkt (10 mm) $= 87\text{---}88^\circ$, $n_D^{21} = 1,48424$, $M = 48,4$, theoretischer Wert für $C_{10}H_{14}O''$ $O < \bar{\nu} = 46,9$

Lieberman'sche Farbenreaktion: rosenrot bis rotviolett, nach langem Stehen olivgrün. Es zeigt keine Fichtenspanreaktion.

Versuche zum Nachweis der Hydroxylgruppe.

Wie schon aus den Eigenschaften des Elsholtziaöles hervorgeht, ist es sehr unwahrscheinlich, daß ein Hydroxyl in diesem Keton existiert. Um aber sicher zu sein, haben wir mit dem isolierten Keton einige Versuche zum Nachweis des Hydroxyls ausgeführt.

Je 1 Teil Elsholtziaketon und entwässertes Natriumacetat wurden mit 5 Teilen Essigsäureanhydrid versetzt und einige Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch mit Wasser behandelt und das ausgeschiedene, ölige Produkt mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nun mit sehr verdünnter Sodalösung geschüttelt und verdampft. Der nunmehr gelb gefärbte Rückstand siedete gegen 200° und roch wie das ursprüngliche Keton. Verseifungszahl desselben betrug 2,6, was man ruhig vernachlässigen kann. Mit Semicarbazid lieferte es ein bei 170° schmelzendes Semicarbazon, welches mit dem Semicarbazon des Elsholtziaketons identisch war. Da aber der Fall¹⁾ bekannt ist, daß das Acetylieren leichter mit Eisessig als mit Essigsäureanhydrid erfolgt, so haben wir unser Keton auch mit einem Ueberschuß von Eisessig erhitzt. Es ließ sich dabei jedoch ebensowenig die Bildung eines Acetyl-derivates nachweisen.

Endlich haben wir noch einen Versuch mit Phthalsäureanhydrid ausgeführt. 1 Teil Elsholtziaketon wurde mit 2 Teilen Phthalsäureanhydrid 12 Stunden lang auf 120° erhitzt. Das Produkt wurde mit Sodalösung geschüttelt und das Ungelöste mit Aether extrahiert. Die Sodalösung wurde dann mit Salzsäure angesäuert und der hierbei entstandene Niederschlag, bestehend aus der nicht in Reaktion getretenen Phthalsäure und dessen Halbester (wenn ein solcher überhaupt gebildet war) mit Chloroform, in welchem der letztere leichter löslich sein sollte, ausgeschüttelt. Diese Chloroformlösung hinterließ beim Verdampfen keine Substanz, die als ein Halbester der Phthalsäure zu betrachten war.

¹⁾ Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. 2. Aufl., S. 507. Ann. 292, 17.

Reduktion des Elsholtziaketons nach Clemmensen¹⁾.

Wir reduzierten 10 g Keton nach Clemmensen mit Zinkamalgam und Salzsäure. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde das Produkt mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgesalzen und mit Aether extrahiert. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde der Rückstand im Vakuum destilliert:

I. Fraktion 73—75°, II. Fraktion 76—78° (17 mm).

Die Ausbeute war recht schlecht.

1. 0,2269 g Fraktion I, 0,6560 g CO₂, 0,2122 g H₂O.

2. 0,3134 g Fraktion II, 0,8974 g CO₂, 0,2983 g H₂O.

	Berechnet für		Gefunden:	
C ₁₀ H ₁₄ O:	Fraktion I	Fraktion II		
C 78,95	78,85	78,09		
H 10,53	10,46	10,65		

Dieses Reduktionsprodukt bildet eine farblose, nach Elsholtziaketon riechende Flüssigkeit. Mit Semicarbazid liefert es kein Semicarbazon mehr.

Wenn man ein paar Tropfen dieses Reaktionsproduktes mit wenig alkoholischem Ammoniak in einem dünnen Röhrchen einschmilzt und im Oelbade zwei Stunden auf 200° erhitzt, so erhält man eine Substanz, welche mit Wasser gekocht einen Dampf entwickelt, welcher eine intensiv violettrote Fichtenspanreaktion zeigt.

Oxydation mittels Kaliumpermanganat.

30 g Elsholtziaketon wurden in einem etwa gleichen Volum Wasser suspendiert und mit einer 5%igen Lösung von Kaliumpermanganat in kleinen Portionen, unter starkem Durchschütteln, versetzt. Anfangs wurde die Permanganatlösung in der Kälte rasch entfärbt, nachher mußte man auf dem Wasserbade die Reaktion beschleunigen. Als etwa 1,2 Liter Permanganatlösung verbraucht war, wurde die Operation unterbrochen und die vom Manganschlamm abfiltrierte, klare Lösung auf dem Wasserbade eingeeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals extrahiert. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen eine Flüssigkeit, die stark nach Isovaleriansäure roch und gegen 170° ohne Rückstand siedete. Ausbeute ca. 7 g.

Silbersalz. Eine Probe dieser Säure wurde in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisiert. Zu der filtrierten Lösung wurde eine verdünnte Silbernitratlösung hinzugefügt, das dabei

¹⁾ Berl. Ber. 46, 1839.

entstandene weiße Silbersalz abgesaugt und wiederholt mit warmem Wasser gewaschen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet, wobei sie etwas graue Farbe annahm.

1. 0,2192 g Substanz, 0,2290 g CO₂, 0,0808 g H₂O.

2. 0,2456 g Substanz, 0,1267 g Ag.

Berechnet für C ₈ H ₆ O ₂ Ag:	Gefunden:
C 28,69	28,62
H 4,23	4,13
Ag 51,62	51,18

Anilid. 1 g Säure wurde mit dem gleichen Volum Thyonylchlorid versetzt und gelinde erwärmt. Nachdem die heftige Gasentwicklung vollendet war, wurde das Reaktionsprodukt in 2 g gekühltes Anilin eingegossen. Unter starkem Zischen erstarrte das Gemisch zu einer krystallinischen Masse, welche zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen wurde. Das ungelöst zurückgebliebene Rohanilid wurde dann zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz stellte rein weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 115° dar; eine Mischprobe mit reinem, besonders dargestelltem Isovaleranilid zeigte keine Depression.

Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf das Elsholtziaketon.

Elsholtziasäure: C₈H₆O₃.

Man löst 3 g Keton in 40 ccm absolutem Aether, in welchem 1 g fein zerschnittenes Natrium suspendiert ist und fügt 6 g frisch destilliertes Amylnitrit tropfenweise hinzu. Wenn die Reaktion so heftig wird, daß der Aether ins Sieden gerät, kühlt man mit Eiswasser ab. Man läßt dann das Gemisch noch einige Stunden stehen, bis alles Natrium sich zu einem gelbbraunen Pulver umgewandelt hat. Dann wird das Produkt mit Wasser versetzt, wobei die Natriumverbindung rasch in Lösung geht. Man trennt die stark alkalische Lösung von dem gelbbraunen Aether ab, schüttelt nochmals mit Aether durch, um etwa noch anhaftendes Oel zu beseitigen. Man leitet nun in die alkalische Lösung einen Strom von Kohlensäure ein, bis sie damit gesättigt ist. Dabei bemerkt man nur eine schwache Trübung, welche man durch Schütteln mit Aether beseitigt. Man säuert endlich die sodaalkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure an und nimmt den hierbei auftretenden gelbbraunen Niederschlag mit Aether auf. Beim Verdampfen des Aethers erhält man eine ölige Masse, die allmählich krystallinisch erstarrt. Ausbeute 0,5 g. Zur Reinigung löst man die Substanz abermals in Aether, schüttelt

mit etwas Tierkohle durch, verdampft die jetzt fast farblose Lösung zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus kochendem Wasser um. Die so gereinigte Elsholtziasäure bildet weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 134°. Eine Mischprobe mit reiner Brenzschleimsäure schmilzt schon gegen 95°.

0,2244 g Substanz, 0,4698 g CO₂, 0,1070 g H₂O.

Berechnet für C₄H₆O₃: Gefunden:

C 57,12 57,10

H 4,79 5,34

Beim Erhitzen in einem kleinen Probierröhrchen destilliert diese Säure unter teilweiser Sublimation und krystallisiert an den kühlen Ort des Röhrchens als schöne, lange Nadeln. Wenn eine kleine Probe auf einem Platinblech über freier Flamme erhitzt wird, so entwickelt sie einen stechenden Dampf, welcher an den der Benzoesäure oder der Brenzschleimsäure erinnert. Löst man eine kleine Menge dieser Säure in etwas konzentrierter Schwefelsäure, versetzt mit einer Spur eines Isatinkrystals und erwärmt vorsichtig, so zeigt die Lösung eine rotviolette Färbung (reine Brenzschleimsäure gibt dabei eine schöne violette Färbung. — V. Meyer¹⁾).

Furylmethylketon: C₄H₃O.CO.CH₃.

Dieses Keton wurde zuerst von Bouveault²⁾ im Holzteer nachgewiesen. Bald darauf wurde es von S and elin³⁾ durch Kohlensäureabspaltung aus Furylessigsäureester mittels verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Wir haben dieses Keton in folgender Weise gewonnen: Man läßt 9,0 g Furfuronitril auf eine Methylmagnesiumjodidlösung, welche aus 2,4 g Magnesium und 14,0 g Jodmethyl in üblicher Weise bereitet ist, einwirken. Um die Reaktion zu Ende zu führen, erhitzt man das Gemisch noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade. Alsdann wird das klebrige, magnesiumhaltige Reaktionsprodukt durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zerlegt, die ätherische Schicht von der wässrigen getrennt und nach dem Verjagen des Aethers der Rückstand mit Wasserdampf abgeblasen. Man schüttelt das Destillat einige Male mit Aether aus, destilliert den Aether ab und rektifiziert.

¹⁾ Berl. Ber. 16, 1477.

²⁾ Chem. Zentralbl. 1898, I., 327.

³⁾ Berl. Ber. 33, 492.

Es geht zwischen 165° und 170° (in der Hauptsache bei 168° bis 169°) ein farbloses Öl über, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und einen Schmelzpunkt von ungefähr 30° besitzt. Sandelin gibt an, daß sein Keton bei 33° schmilzt und bei 173° siedet.

0,2285 g Substanz, 0,5459 g CO₂, 0,1122 g H₂O.

Berechnet für C₈H₈O₂: Gefunden:

C	65,42	65,15
H	5,49	5,50

Eigenschaften. Frisch destilliert ist das Furylmethylketon farblos, wird aber beim Aufbewahren allmählich gelbbraun. $d_{20} = 1,0975$; $n_D^{20} = 1,50167$; Mol.-Refr. = 29,56. Theoretischer Wert für C₈H₈O'' $O < \sqrt{\bar{\alpha}} = 28,43$.

Liebermann'sche Farbenreaktion: rot, rotviolett, endlich olivengrün.

Semicarbazon. 2 g Furylmethylketon wurden mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 2 g Semicarbazidhydrochlorid und 2,7 g Natriumacetat versetzt und soviel Alkohol hinzugefügt, bis das Gemisch eine homogene Lösung bildet. Nach 24 stündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt dann in viel Wasser eingegossen und das dabei ausgeschiedene, krystallinische Semicarbazon aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 150°.

0,2032 g Substanz, 43,2 ccm N-Gas (20° C., 762 mm).

Berechnet für C₈H₈N₂O₂: Gefunden:

N	25,15	24,85
---	-------	-------

Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf Furylmethylketon.

Löst man 1 g Keton in ca. 10 ccm absolutem Aether, versetzt mit 0,2 g fein zerschnittenem Natrium und fügt 1 g Amylnitrit tropfenweise hinzu, so findet ein schwaches Sieden und Gelbfärbung des Aethers statt. Man läßt das Gemisch noch einige Zeit stehen, bis alles Natrium sich in ein gelbbraunes Pulver umgewandelt hat. Setzt man zu dem Produkt wenig Eiswasser zu und schwenkt um, so geht die Natriumverbindung sofort in Lösung, welche von der ätherischen Schicht getrennt wird. Man sättigt die braune, alkalische Lösung mit Kohlensäure und beseitigt die hierbei auftretende schwache Trübung durch Schütteln mit Aether. Man säuert endlich die sodaalkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure an, nimmt den gelblichen Niederschlag mit Aether auf und destilliert den

Aether ab. Man erhält dabei eine aus gelblichen Nadeln bestehende krystallisierte Substanz (0,2 g), welche ohne weitere Reinigung bei 132° schmilzt. Wir haben die Identität dieser Substanz mit Brenzschleimsäure dadurch bewiesen, daß die erstere in konzentrierter Schwefelsäure mit Isatin eine violette Färbung gibt und eine Mischprobe der aus Aether unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisierten Substanz und der reinen Brenzschleimsäure bei 134° schmilzt.

Furyläthylketon: $C_4H_5O.CO.CH_2.CH_3$.

Dieses Keton wurde, entsprechend dem Furylmethylketon, aus 2,4 g Magnesium, 11 g Aethylbromid und 9 g Furfuronitril dargestellt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 182—183° und erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, krystallinischen Masse, die bei 28° schmilzt.

0,2708 g Substanz, 0,6691 g CO_2 , 0,1622 g H_2O .

Berechnet für $C_7H_9O_2$:	Gefunden:
C 67,71	67,39
H 6,50	6,70

Eigenschaften. Dieses Keton besitzt einen eigentümlichen Geruch und färbt sich allmählich braun. $d_{20}^{20} = 1,0626$; $n_D^{20} = 1,49837$; mithin Mol.-Refr. = 34,22. Theoretischer Wert für C_7H_9O'' $O < \sqrt{a} = 33,05$. Farbenreaktion wie beim Furylmethylketon.

Das Semicarbazon bildet farblose, bei 188—190° schmelzende Blättchen.

0,2103 g Substanz, N-Gas (18° C., 764 mm).

Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_2$:	Gefunden:
N 23,20	23,20

Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf Furyläthylketon.

Wir behandelten 2 g Furyläthylketon mit 0,4 g Natrium und 2 g Amylnitrit genau so wie bei Furylmethylketon und erhielten ca. 0,5 g rohe Brenzschleimsäure.

Furylpropylketon: $C_4H_5O.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Dieses Keton wurde aus 2,4 g Magnesium, 12,3 g Propylbromid und 9,0 g Furfuronitril dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und der bei 96° (20 mm) siedende Anteil gesammelt.

446 Y. Asahina u. Y. Murayama: Elsholtzia cristata.

0,2553 g Substanz, 0,6485 g CO₂, 0,1700 g H₂O.

Berechnet für C ₈ H ₁₀ O ₂ :	Gefunden:
C 69,52	69,28
H 7,30	7,45

Eigenschaften. Furylpropylketon bildet eine farblose Flüssigkeit, die beim Aufbewahren sich allmählich bräunt. Es siedet unter gewöhnlichem Druck bei 192° (nach Schleiermacher bestimmt). $d_{20} = 1,0485$; $n_D^{20} = 1,49165$; Mol.-Refr. = 38,18. Theoretischer Wert für C₈H₁₀O'' $O < \sqrt{2} = 37,66$. Es zeigte dieselbe Farbenreaktion wie die vorhergehenden.

Das Semicarbazon bildet aus Methylalkohol umkrystallisiert, kleine, prismatische Krystalle und schmilzt bei 190°.

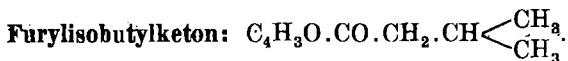
0,2232 g Substanz, -42,5 ccm N-Gas (20° C., 758 mm).

Berechnet für C ₈ H ₁₃ N ₃ O ₂ :	Gefunden:
N 21,54	21,63

Einwirkung von Amylnitrit und Natrium auf Furylpropylketon.

Wir behandelten 3 g Keton mit 0,5 g Natrium und 2,5 g Amylnitrit und erhielten ca. 0,5 g rohe Brenzschleimsäure.

Katalytische Reduktion. 2 g Furylpropylketon wurden mit wenig Platinschwarz versetzt und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Anfangs wird etwas Wasserstoff absorbiert, aber bald geht die Absorption sehr langsam vor sich und hört schließlich ganz auf bevor die erforderliche Menge verbraucht ist. Dann wurde das Produkt von Platin getrennt und mit Semicarbazid behandelt. Es wurde dabei das ursprünglich angewendete Keton größtenteils als Semicarbazon zurückgewonnen.



Dieses Keton wurde durch Einwirkung von 9 g Furfuronitrit auf das Isobutylmagnesiumbromid, welches aus 2,4 g Magnesium und 13,7 g Isobutylbromid bereitet war, dargestellt. Da die Reaktion etwas träger als bei den vorhergehenden Verbindungen verläuft, so muß man das Gemisch mindestens fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmen, um die vollständige Addition von den beiden Komponenten zu erzielen. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt und der bei 98° (18 mm) siedende Anteil gesondert aufgefangen.

0,3259 g Substanz, 0,8430 g CO₂, 0,2316 g H₂O.

Berechnet für C₉H₁₂O₂: Gefunden:

C 71,05 70,54

H 7,89 7,95

Eigenschaften. Furylisobutylketon bildet eine farblose Flüssigkeit, die sich rasch beim Aufbewahren bräunt und etwas nach Elsholtziaketon riecht. Siedepunkt (760 mm) 207° (nach Schleiermacher bestimmt). $d_{19} = 1,0110$; $n_D^{19} = 1,48905$, mithin Mol.-Refr. = 43,41. Theoretischer Wert für C₉H₁₂O'' $O < \sqrt{2} = 42,28$. Es zeigt dieselbe Farbenreaktion wie die vorhergehend beschriebenen Ketone, und zwar noch stärker.

Das Semicarbazon bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 174°.

0,2500 g Substanz, 43,7 ccm N-Gas (19° C., 763 mm).

Berechnet für C₁₀H₁₅N₃O₂: Gefunden:

N 20,10 20,09

Furylisoamylketon: C₄H₉O.CO.CH₂.CH₂.CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

Dieses Keton wurde durch Einwirkung von 9 g Furfuronitril auf das Isoamylmagnesiumbromid, welches aus 2,4 g Magnesium und 15 g Isoamylbromid bereitet war, dargestellt. Zur vollständigen Addition von den beiden Komponenten muß man wie bei der Isobutylverbindung mindestens fünf Stunden auf dem Wasserbade digerieren. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation gereinigt und der bei 119° (22 mm) siedende Anteil gesammelt.

0,3072 g Substanz, 0,8130 g CO₂, 0,2345 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₄O₂: Gefunden:

C 72,29 72,18

H 8,43 8,54

Eigenschaften. Das Furylisoamylketon bildet eine farblose, sich rasch an der Luft bräunende Flüssigkeit, welche etwas nach Elsholtziaketon riecht. Siedepunkt (760 mm) 221° (nach Schleiermacher bestimmt). $d_{22} = 0,9900$; $n_D^{23} = 1,48385$; Mol.-Refr. = 47,96. Theoretischer Wert für C₁₀H₁₄O'' $O < \sqrt{2} = 46,90$.

Das Semicarbazon stellt farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 101° dar.

0,2928 g Substanz, 47,8 ccm N-Gas (22° C., 766 mm).

Berechnet für C₁₁H₁₇N₃O₂: Gefunden:

N 18,83 18,62

Furylphenylketon: $C_4H_3O.CO.C_6H_5$.

Das Furylphenylketon wurde zuerst von Marquis¹⁾ durch Einwirkung von Brenzschleimsäurechlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt. Wir stellten es durch Einwirkung von 9 g Furfuronitril auf das Phenylmagnesiumbromid, welches aus 2,4 g Magnesium und 15,7 g Brombenzol bereitet war, dar. Das Rohprodukt wurde unter gewöhnlichem Druck rektifiziert und der zwischen 282—284° siedende Anteil aufgefangen.

0,1918 g Substanz, 0,5416 g CO₂, 0,0838 g H₂O.

Berechnet für C₁₁H₈O₂: Gefunden:

C 76,74	77,01
H 4,65	4,88

Eigenschaften. Das Furylphenylketon bildet eine farblose, an der Luft rasch gelb werdende Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. $d_{20} = 1,1732$; $n_D^{20} = 1,57975$; mithin Mol.-Refr. = 48,77. Theoretischer Wert für C₁₁H₈O'' O < $\bar{z} = 47,68$.

Das Oxim schmilzt bei 138°, während Marquis 132° angibt.

Das Semicarbazon schmilzt bei 182°.

0,2174 g Substanz, 35,2 ccm N-Gas (24° C., 760 mm).

Berechnet für C₁₃H₁₁N₃O₂: Gefunden:

N 18,34	18,07
---------	-------

Tokio, Juli 1914.

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1900, I., 299.