

232. Albert Atterberg: Ueber das wahrscheinliche Vorkommen von Furfuran (Tetraphenol) und einem Homolog desselben unter den Produkten der trockenen Destillation des Fichtenholzes.

(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem bei trockener Destillation kienigen Fichtenholzes gewonnenen „Holzöl“ zwei Terpene, Australien und Sylvestren, isolirt. Da der bei Reinigung dieser Terpene gewonnene Vorlauf ungewöhnliche Reaktionen zeigte, so habe ich ein eingehenderes Studium auch dieses Vorlaufs in Angriff genommen. Es wurde jedoch bald gefunden, dass die Bestandtheile desselben zu viele und zu veränderliche waren, um eine genauere Trennung zu erlauben. Nur die flüchtigsten Antheile gestatteten eine Trennung in Produkte von annähernd constanten Siedepunkten und konnten dadurch genauer studirt werden, obschon es nicht gelingen wollte, die Verbindungen in ganz reinem Zustande darzustellen. Folgendes habe ich bis jetzt über dieselben zu berichten:

Der flüchtigste Antheil des Vorlaufs bestand aus einer bei 30° siedenden Flüssigkeit von ziemlich charakteristischem Geruch und dem Volumgewichte von 0.779. Durch Destillation über Natrium gereinigt, zeigte sich eine Zusammensetzung von

Mittel	
C	72.71 pCt.
H	9.32 -
O	17.97 - .

und bei der Gasdichtebestimmung ein Molekulargewicht von 69.5.

Diese Zahlen zeigen, dass, ungeachtet des ziemlich constanten Siedepunktes, die Flüssigkeit doch als eine Mischung anzusehen sei. Ueber die Zusammensetzung des Hauptbestandtheiles wäre man also leicht in Unsicherheit geblieben. Glücklicherweise besass jedoch die Verbindung hinreichend charakteristische Eigenschaften, um eine Vergleichung mit schon bekannten Verbindungen zu erlauben. In ihrem Verhalten gegen Chlorwasserstoffsäure stimmte sie nämlich mit dem von Limpricht im Jahre 1870 aus der Brenzschleimsäure dargestellten Tetraphenol, dessen Namen später von Baeyer in Furfuran geändert worden ist, völlig überein. Beide werden nämlich durch diese Säure schnell in ein festes, ganz unlösliches Pulver verwandelt (eine Eigenschaft, die auch dem Stammverwandten des Tetraphenols, dem Pyrrol zukommt). Wie das Tetraphenol wird die Flüssigkeit übrigens weder von Alkalien, ammoniakalischer Silberlösung, oder von Natrium angegriffen, noch werden ihre Lösungen durch Eisenchlorid gefärbt. Der Siedepunkt des Tetraphenols oder Furfurans liegt nach Limpricht bei 32°.

Nach den Analysen zu beurtheilen, möchte die das Tetraphenol oder Furfuran verunreinigende Substanz aus einem Kohlenwasserstoff und zwar aus einem Valerylen bestehen. Die Valerylene haben nämlich gerade die Dampfdichte des Tetraphenols. Aus den interessanten Untersuchungen Bouchardat's weiss man, dass die Kohlenwasserstoffe C_5H_8 (Isopren und Valerylen) und $C_{10}H_{16}$ (die Terpene) mit einander genetisch sehr nahe verbunden sind, warum das Vorhandensein eines Valerylens in dem an Terpenen reichen Holzöl gerade zu erwarten ist. Unter den bekannten Valerylenen besitzt übrigens das Isopropylacetylen Flavitzky's einen sehr ähnlichen Siedepunkt. Nach einer neuen Mittheilung Bouchardat's wird ebenso ein Valerylen, das Isopren, durch Salzsäure in einen festen Körper umgewandelt.

Eine Mischung von 78 pCt. Furfuran und 22 pCt. Valerylen würde eine Zusammensetzung von 72.03 pCt. Kohlenstoff, 9.22 pCt. Wasserstoff und 18.35 pCt. Sauerstoff nebst einer Dampfdichte von 68 zeigen, was den gefundenen Zahlen gut entspricht.

Unter den Reaktionen der Flüssigkeit mögen die folgenden genannt werden:

Brom reagirt energisch darauf.

Mit Chloroform verdünntes Brom liefert neben Zerstörungsprodukten in kleiner Menge eine um 170° unter Zersetzung siedende Flüssigkeit.

Salzsäure giebt, wie schon gesagt, ein in trockenem Zustande graugrünes Pulver, (Zusammensetzung: C = 71.9 pCt., H = 6.4 pCt.).

Jodwasserstoffgas zerstört die Hauptmenge der Verbindung.

Der nächste Antheil des Vorlaufs wurde bei der fraktionirten Destillation zwischen 59 und 65° gewonnen. Auch dieses Produkt liess sich nicht völlig reinigen, es wurde jedoch bedeutend reiner erhalten, als das eben erwähnte. Die Fraktion $59 - 60^\circ$ wurde gleich vollends farblos, die höheren Fraktionen waren aber gelblich gefärbt. Nach mehrfachen Destillationen über Natrium ging der Haupttheil der Flüssigkeit bei $63 - 63.5^\circ$ über, und da gerade diese Fraktion bei der Analyse einer bestimmten Formel am besten entsprach, möchte wohl der Hauptbestandtheil der Fraktionen diesen Siedepunkt besitzen, obschon auch die übrigen Fraktionen immer sehr beträchtlich waren.

Als Mittel der ausgeführten Analysen ergab sich für die folgenden Fraktionen die Zusammensetzung von

	Fraktion 59 — 60°	Fraktion 63 — 63.5°	Fraktion 63.5 — 64.5°
Kohlenstoff	72.04	73.50	74.71 pCt.
Wasserstoff	9.02	8.78	8.32 - .

Die Dampfdichte wurde für die Fraktion 59 — 60° zu 80.7 und für die Fraktion 63 — 63.5° zu 81.4 — 81.7 gefunden ($H = 2$).

Diese Zahlen ergeben als die wahrscheinlichste Formel der Flüssigkeit C_5H_6O , welche erfordert:

Kohlenstoff	73.17 pCt.
Wasserstoff	7.32 -
Dampfdichte	82 - .

Der zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt deutet auch hier auf eine Verunreinigung der Verbindung durch einen Kohlenwasserstoff.

Das Volumgewicht der Flüssigkeit wurde zu 0.887 gefunden. In der Luft wird sie bald gelblich gefärbt.

Da die Verbindung aus dem Theer des *Pinus sylvestris* sich herleitet und durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung sich als das nächste Homolog des Furfurans bezeugt, so will ich für dieselbe den Namen Sylvan vorschlagen.

Da dieses Produkt einen der Hauptbestandtheile des Vorlaufs bildete (das Furfuran fand sich nur in geringerer Menge), so wurden zu genauer Charakterisirung der Verbindung einige Derivate derselben herzustellen versucht. Es fand sich jedoch bald, dass die meisten Reagentien nur polymerisirend einwirkten und die Bildung von harz- oder theerartigen Körpern, die nicht sehr zur Untersuchung einladend erschienen, veranlassten. Einfachere Derivate entstanden nur als Nebenprodukte und erlaubte dieselbe darum keine eingehendere Untersuchung.

Folgende Reaktionen des Sylvans habe ich ein wenig näher studirt:

Kaliumpermanganat in wässriger Lösung oxydirt das Sylvan. Als Oxydationsprodukt konnte nur Essigsäure (als Silbersalz) isolirt werden. Das Sylvan scheint also eine Methylgruppe zu besitzen, wie aus seiner Homologie mit Furfuran zu erwarten war.

Phosphorpentachlorid reagirt unter Verkohlung des Sylvans. Aus dem Reaktionsprodukt wurde durch Destillation mit Wasserdampf eine leicht flüchtige Flüssigkeit erhalten, welche die Zusammensetzung: $C = 56.02$, $H = 7.01$, $Cl = 28.00$ zeigte und also wohl als ein durch unverändertes Sylvan verunreinigtes Chlorhydrat $C_5H_6O + HCl$ aufzufassen war. Es wurde vergeblich versucht, diese Verbindung in grösserer Menge dazustellen.

Concentrirte Salzsäure wirkt sehr heftig auf das Sylvan unter Bildung von theerartigen und festen Condensationsprodukten. Trocknes Chlorwasserstoffgas in Aetherlösung wirkt ganz ähnlich. Wenn man jedoch die Flüssigkeit gut kühlt und mit kleineren Quantitäten arbeitet, so gelingt es, aus dem Reaktionsprodukt bei der Destillation mit Wasserdampf u. s. w. eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 235°

bis 245° darzustellen. Sie wurde chlorfrei gefunden und ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung von

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff	76.01	76.92
Wasserstoff	9.92	9.40,

was einer Formel $C_{15}H_{22}O_2$ ($= 3C_5H_6O - H_2O$) entspricht. Alle Versuche die Verbindung in grösserer Menge darzustellen scheiterten leider. Als Hauptprodukt der Reaktion wurden gewöhnlich nur die genannten, theerartigen oder festen Condensationsprodukte erzielt.

Essigsäureanhydrid reagirt nicht auf das Sylvan; Alkalien oder Natrium auch nicht.

Brom reagirt unter Entzündung. Brom und Wasser giebt einen in Wasser löslichen Körper, welcher mit Aether extrahirt werden konnte, aber beim Verdunsten des Aethers verharzte. Auch durch Behandlung mit Silberoxyd konnte kein besseres Produkt erzielt werden, und es gelang also nicht eine der Mucobromsäure und der Muconsäure (Fumarsäure) ähnlichen Körper darzustellen.

Die über 65° siedenden Antheile des Vorlaufs konnten nicht bis zu constanten Siedepunkten fractionirt werden, weil sie bei der Destillation immer mehr verharzten. Es wurde versucht, dieselben durch Natrium zu reinigen; dieses Metall reagirte aber sehr heftig und zerstörte die Hauptbestandtheile der meisten Fractionen unter Bildung von festen, braungefärbten Polymerisationsprodukten, aus denen nach Entfernung des Natriums nur hochsiedende oder theerartige Körper von üblem Geruch zu gewinnen waren. Der rückständige Theil der Flüssigkeiten oxydirte sich unter Gelbfärbung schnell wieder an der Luft und verharzte immer mehr bei der Destillation über Natrium, so dass die Reinigung derselben unmöglich befunden wurde. Um jedoch nachzusehen, ob indifferentere Kohlenwasserstoffe sich in diesen Flüssigkeiten vorfanden, wurden dieselben mit Salzsäure wiederholt geschüttelt. Aus den theerartigen Produkten wurden dann durch Destillation mit Wasserdampf Flüssigkeiten erzielt, die nach genügender Reinigung sich als Mischungen von Benzol und Toluol erwiesen. Die Menge derselben war aber eine sehr unbedeutende.

Durch das übereinstimmende Verhalten gegen Salzsäure wird es wahrscheinlich gemacht, dass diese über 65° siedenden Antheile des Holzölvorlaufs die weiteren Homologen des Furfurans und Sylvans neben verschiedenen Oxydationsprodukten enthalten. Eine nähere Trennung dieser Körper scheint wegen der Veränderlichkeit derselben kaum ausführbar zu sein.

Ueber den oben behandelten Körper will ich folgendes hinzufügen:

Der neu dargestellte Körper Sylvan scheint mir nicht ohne Interesse sein, da er ein neues Glied der bisher wenig gekannten Gruppe von Verbindungen bildet, welche von Furfuran (Tetraphenol) abzuleiten sind und zu welcher Gruppe wenigstens die folgenden Verbindungen bisher zu rechnen sind.

C_4H_4O	Furfuran,
$C_4H_3O \cdot CH_3$	Sylvan,
$C_4H_3O \cdot COH$	Furfurol und Fucusol,
$C_4H_3O \cdot CO \cdot OH$	Pyroschleimsäure und Pyrokomonsäure,
$C_4H_2O \cdot (CO \cdot OH)_2$	Komonsäure, Pyromekonsäure und Dehydro- schleimsäure,
$C_4HO \cdot (CO \cdot OH)_3$	Mekonsäure.

Da von den meisten dieser Körper zwei bis drei Isomere schon bekannt sind, so wird auch die Existenz zweier Sylvane wahrscheinlich. Vielleicht sind sie beide in dem Holzöl vorhanden.

Das Sylvan entspricht übrigens dem von Weidel und Ciamician neuerdings dargestellten Homopyrrol, wie das Furfuran dem Pyrrol entspricht. Die von den Entdeckern des Homopyrrols gefundenen Verschiedenheiten zwischen dem Verhalten des Pyrrols und des Homopyrrols gegen Luft oder Säuren finden sich bei dem Furfuran und Sylvan ganz entsprechend wieder, was bemerkenswerth erscheint.

Die festen Condensationsprodukte des Furfurans und Sylvans scheinen eines genaueren Studiums werth. Salpetersäure giebt mit denselben gelbgefärbte Nitrosäuren. Chromsäure liefert bei gemässiger Einwirkung amorphe Säuren, die durch die starke Lichtabsorption ihrer Lösungen und viele andere Eigenschaften an die Humussäuren stark erinnern.

Kalmar, April 1880.

233. E. Ludwig: Eine Modification des Zulkowsky'schen Apparates zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffes.

(Eingegangen am 26. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die in diesen Berichten XIII, 771 enthaltene Notiz von Hrn. H. Schwarz veranlasst mich, eine Modification des Zulkowsky'schen Apparates¹⁾ zu beschreiben, welche seit mehr als zwei Jahren²⁾ in meinem Laboratorium mit Vortheil bei Stickstoffbestimmungen verwendet wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 296.

²⁾ Eine Abbildung meines Apparates befindet sich schon in dem illustrierten Kataloge chemischer Apparate u. s. w. der Wiener Firma W. J. Rohrbach's Nachfolger (Gerich u. Pitschinski) vom Jahre 1878, 118. Die Glasbläserarbeit ist von Greiner u. Friedrichs in Stützerbach ausgeführt.