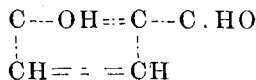


457. A. Pawlinoff und G. Wagner: Zur Constitution des Furfurols.

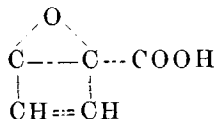
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Instituts der Land- und Forstwirtschaft in Nowaja Alexandria.]

(Eingegangen am 14. August.)

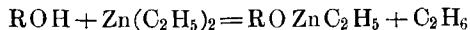
Nachdem der eine von uns nachgewiesen, dass Aldehyde sich direkt mit den Zinkalkylen zu Alkoholaten secundärer Alkohole verbinden¹⁾, war es interessant, auch das Verhalten solcher Verbindungen kennen zu lernen, welche, ausser der Aldehydgruppe, noch anders funktionirende Sauerstoffatome enthalten. Von solchen Verbindungen wählten wir vor Allem das Furfurol, einerseits wegen seiner Zugänglichkeit, andererseits aber deswegen, weil seine Constitution neuerdings wieder in Zweifel gezogen wird. Hr. Kanonnikoff²⁾ verwirft nämlich auf Grund des Lichtbrechungsvermögens dieser Verbindung die jetzt übliche und vor Kurzem von Odernheimer³⁾ bestätigte Constitutionsformel und spricht die Ansicht aus, Furfurol sei, wie früher angenommen wurde, ein Phenolaldehyd



und dass bei der Oxydation desselben zu Pyroschleimsäure eine Atomumlagerung statt hat, da das optische Verhalten dieser letzteren zu der allgemein angenommenen Formel



führt. Diese neu angeregte Frage über die Anwesenheit eines Hydroxyls im Furfurol lässt sich durch das Studium seines Verhaltens zu Zinkäthyl leicht lösen. Ist diese Gruppe zugegen, so muss sie selbstverständlich von den Zinkalkylen angegriffen werden und Anlass zu einer energischen Gasentwicklung geben



und es sind zwei Moleküle Zinkäthyl auf je ein Molekül Furfurol zur Reaktion zu nehmen. Im Falle aber ihre Nichtexistenz, d. h. wenn das Furfuransauerstoffatom dieselbe Stellung einnimmt, wie in den Oxyden der zweiwerthigen Radikalen, oder wenn das Furfurol ein

¹⁾ Diese Berichte XVII, 314.

²⁾ Journ. d. russ. phys. chem. Gesellsch. 1883, 460.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2988.

Dérivat des Vinyläthers ist, mit anderen Worten, wenn dem Furfurol die eine, oder die andere, von den von Baeyer vorgeschlagenen Formeln



zukommt, so war vielmehr zu erwarten, dass an der Reaktion mit Zinkäthyl nur das der Aldehydgruppe angehörende Sauerstoffatom sich betheiligen, das im Furfuran enthaltene aber intakt bleiben würde. Dies war anzunehmen, weil die Zinkalkyle weder auf die Oxyde der einwerthigen, noch auf die Oxyde der zweiwerthigen Radikale einwirken.¹⁾

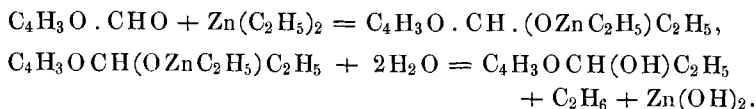
Aus dem Nachfolgenden ist zu ersehen, dass das Verhalten des Furfurols zu Zinkäthyl die Annahme einer Hydroxylgruppe im Furfuran gänzlich ausschliesst. Giebt man nämlich zu dem, in einem mit kaltem Wasser abgekühlten Kolben enthaltenen, Zinkäthyl ein Molekül Furfurol, so mischen sich diese Verbindungen ganz ruhig ohne jegliche Gasentwicklung. Die einzige Erscheinung, welche sich beim Vermischen beobachten lässt, ist das Rothfärben der Flüssigkeit. Nach dreitägigem Stehen in kaltem Wasser liess sich in dem Reaktionskolben freies Zinkäthyl nicht mehr wahrnehmen, die rothe Färbung war inzwischen in eine gelbliche übergegangen und der Kolbeninhalt hatte eine zähflüssige Consistenz angenommen. Nach längerem Aufbewahren wurde das Reaktionsprodukt ganz fest und färbte sich braun. Beim Hinzusetzen von Wasser tritt eine von sehr energischer Gasentwicklung begleitete Reaktion ein und es wurde viel Zinkhydroxyd abgeschieden. Das Zersetzungsprodukt wurde nun mit Wasserdämpfen abdestillirt, bis eine Probe des Destillats auf Zusatz von Potasche kein Oel mehr abschied. Mit den Wasserdämpfen war eine beträchtliche Quantität einer öligen Flüssigkeit übergegangen, welche sich am Boden der Gefässe ansammelte. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat wurde das Aufschwimmen der Oelschicht und eine beträchtliche Vergrösserung derselben bewirkt. Das von der Potaschelösung abgehobene und über geschmolzenem Kaliumcarbonat entwässerte Rohprodukt wog 28 g, während vom Furfurol 25 g zur Reaktion genommen war. Der äussere Verlauf der Reaktion stimmt also, selbst in den Einzelheiten (in der Roth- und Gelbfärbung), mit der Einwirkung von Zinkäthyl auf

¹⁾ Dass die Oxyde des zweiwerthigen Radikals von Zinkäthyl nicht angegriffen worden, ist von Hrn. Kaschirsky am Aethylenoxyd und von dem einen von uns (Pawlinoff) am Isobutylenoxyd beobachtet worden.

Benzaldehyd überein und führt auch hier, wie dort, zu einem secundären Alkohol. Es genügt das Rohprodukt zwei Mal zu destilliren, um die Hauptfraktion bei 179—180° siedend abzuschneiden. Ausser dieser Hauptportion wurden noch zwei andere erhalten: eine niedrigere und eine höher siedende, welche neben Furfurol, wahrscheinlich seine Polymerisationsprodukte enthielten, die wohl beim Trocknen des Rohprodukts über Kaliumcarbonat entstanden waren.

Aethylfurfurcarbinol $C_4H_3O \cdot CH(OH)C_2H_5$ ist ein farbloses, dickflüssiges Liquidum, welches in einer Kältemischung nicht fest wird. Es riecht angenehm gewürzhaft und wird von Wasser in beträchtlicher Menge aufgenommen. Der neue Alkohol ist weit beständiger, als der Furfuralkohol, und lässt sich unter gewöhnlichem Luftdrucke, scheinbar unzersetzt, destilliren. Er siedet constant bei 180° (749 Min.), ist schwerer als Wasser und hat bei 0° das spec. Gewicht = 1.066 und bei 15.5° auf Wasser bei 0° bezogen = 1.053. Ein Versuch, den Essigsäureester des Alkohols darzustellen, lehrte, dass Essigsäureanhydrid, beim Erhitzen in einem Kolben mit Rückflusskühler, auf ihn wasserentziehend einwirkt und ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe giebt. —

Weiter haben wir diese interessante Verbindung noch nicht untersucht, hoffen aber bald im Stande zu sein, Näheres über dieselbe zu berichten. Jedenfalls ist es als festgestellt zu betrachten, dass auf ein Molekül Furfurol bloss ein Molekül Zinkäthyl einwirkt und hiermit ein neuer unwiderlegbarer Beweis geliefert, dass im Furfuran kein Hydroxyl vorhanden ist. Die Reaktion zwischen Zinkäthyl und Furfurol verläuft also vollkommen auf dieselbe Weise, wie bei allen andern Aldehyden gemäss den Gleichungen:



Nowaja Alexandria, $\frac{1}{13}$. August 1884.