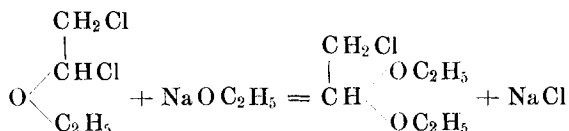


70. P. Mehne: Ueber Condensation von Furfurol mit Monochloraldehyd.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLXXXVII; eingegangen am 1. Februar.)

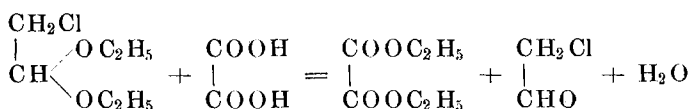
Die Wechselwirkung von Aldehyden unter einander und die sich dabei unter dem condensirenden Einfluss von Natronlauge bildenden Producte sind in neuerer Zeit vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann unternahm ich es, die Einwirkung von Monochloraldehyd auf Furfurol zu studiren und theile im Folgenden die Resultate dieses Versuches mit.

Zur Darstellung des Monochloraldehyds ging ich von dem Dichloräther aus. Aus letzterem erhielt ich nach dem Vorgange von Lieben¹⁾ durch Eintragen von Natriumäthylat Monochloracetat im Sinne der folgenden Gleichung:



Nach der Vorschrift von Konrad Natterer²⁾ gelangte ich zum Monochloraldehyd durch Destillation des Monochloracetats mit entwässerter Oxalsäure.

Die Reaction wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



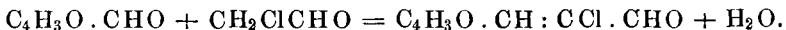
Das Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren gereinigt und der bei 87—91° übergehende Monochloraldehyd für die Untersuchungen verwandt. Derselbe bildet eine glycerinartige, wasserhelle Flüssigkeit von ausserordentlich stechendem Geruch. Die Herstellung eines reinen Productes, wie man es nach dem Vorschlage von Konrad Natterer durch Ueberführung des Rohproductes in das krystalisirte Polymere und nachherige Destillation des letzteren gewinnen kann, ist für die nachstehenden Versuche nicht unbedingt erforderlich.

α -Chlorfurfuraacrolöin $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{CHO}$.

Eine wässrige Auflösung von Furfurol 1:200 wird auf 50—60° erwärmt und allmählich mit einer wässrigen Lösung von Monochloracetaldehyd (1:40) vermischt, indem man auf 1 Molekül Furfurol 2 Moleküle Monochloraldehyd anwendet und unter beständigem Schütteln zu dem schwach alkalisch gemachten Gemisch in dem Maasse,

als die Alkalinität verschwindet, wieder 10procentige Natronlauge zuträufeln lässt. Es tritt alsbald eine milchige Trübung ein und im Verlauf der Reaction beginnt sich am Boden ein braunes Oel auszuscheiden. Nach Zusatz der ganzen Menge des Aldehyds erwärmt man das Gemisch bis nahe zum Sieden, säuert mit Weinsäure oder verdünnter Schwefelsäure an und lässt erkalten. Es ist nothwendig, die Natronlauge vorsichtig und nur in kleinen Portionen zufließen zu lassen, wie überhaupt die Operation möglichst schnell auszuführen, damit sich nicht grössere Mengen von Aldehydharzen bilden, welche die Reindarstellung des krystallisirten Condensationsproductes erschweren. Aus der angesäuerten Lösung scheiden sich kleine, braune Oeltröpfchen in reichlicher Menge ab, welche beim Erkalten zu einer dunkelen harzigen Masse erstarren. Nach zwölfstündigem Stehen erscheinen auch lange nadelförmige Krystalle in der Flüssigkeit. Man gewinnt das Reactionsproduct rein, indem man im Dampfstrom übertreibt. Anfangs geht eine ölige Flüssigkeit über, etwas Furfurol und unveränderter Monochloracetaldehyd, alsbald jedoch beginnen die gelben Oeltröpfchen krystallinisch zu erstarren. Man unterbricht die Operation, wenn die übergetriebene Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt ist. Im Rückstand bleibt eine bräunliche Lösung und eine dunkelgefärbte, zähe, harzige Masse. Das Destillat scheidet bei längerem Stehen, zumal unter Abkühlung, noch mehr von dem krystallisirten Condensationsproduct in feinen, schwach gelblichen Nadeln ab. Um auch die letzten Spuren zu gewinnen, saugt man die Krystalle ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt ein helles, allmählich sich dunkel färbendes Oel, das bei längerem Stehen zu langen Nadeln erstarrt.

Die Ausbeute ist sehr gering, sie beträgt etwa 8—9 pCt. der theoretischen. Die Condensation erfolgt im Sinne der folgenden Gleichung:



Die in gelben Krystallen gewonnene Substanz zeigt die charakteristischen Reactionen der Aldehyde. Sie reducirt Fehling'sche Lösung, ferner ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, und eine durch schweflige Säure entfärbte Rosanilinlösung wird nach kurzer Zeit geröthet.

Das α -Chlorfurfuracrolein ist löslich in heissem Wasser, in Aether und Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewinnt man es in hellgelben, glänzenden, breiten Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine tief grüne Farbenreaction, eine Auflösung von salzsaurem Anilin bewirkt ebenfalls grüne Färbung, die allmählich, schnell beim Erwärmen, in eine rothbraune übergeht. Die Substanz besitzt einen

stechenden Geruch und ist ziemlich leicht flüchtig, schon beim Stehen über Schwefelsäure wird letztere grün gefärbt.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₇	84	53.67	54.17	53.56	—	»
H ₅	5	3.20	3.47	3.48	—	»
Cl	35.5	22.68	—	—	22.65	»
O ₂	32	20.45	—	—	—	»
	156.5	100.00.				

Phenylhydrazinderivat des α -Chlorfurfuracroleins,
 $C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CH \cdot N_2HC_6H_5$.

Diese Verbindung erhält man, indem man zu dem eben beschriebenen, in wenig Alkohol gelösten Aldehyd die äquimolekulare Menge Phenylhydrazin setzt und das Gemisch erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazinderivat in goldgelben Blättchen aus, welche man schnell von der Mutterlauge trennt und mit wenig kaltem Alkohol nachwäscht. Man trocknet die Substanz im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure und schützt dieselbe zweckmässig durch Umkleiden der Glocke mit schwarzem Papier vor der Einwirkung des Lichtes, da sie sich sonst rasch bräunt.

Das Phenylhydrazinderivat beginnt sich bei 142° zu zersetzen, wird braun, schliesslich schwarz und schmilzt um 157°.

Es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch				pCt.
			I.	II.	III.	IV.	
C ₁₃	156	63.28	63.72	63.02	—	—	»
H ₁₁	11	4.46	4.85	4.75	—	—	»
O	16	6.50	—	—	—	—	»
Cl	35.5	14.40	—	—	—	14.10	»
N ₂	28	11.36	—	—	11.55	—	»
	246.5	100.00.					

α -Chlorfurfurakroleinaldoxid, $C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CH \cdot NOH$.

α -Chlorfurfurakrolein und salzsaures Hydroxylamin werden in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol gelöst. Dazu fügt man eine Lösung der äquivalenten Menge reiner Soda, um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen. Man lässt alsdann das Gemisch erkalten und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei sich das gebildete Aldoxid in langen, schwach röthlich gefärbten Nadeln abscheidet, die man filtrirt. Durch Eindampfen des Filtrates wird eine weitere Menge des Aldoxims gewonnen.

Dasselbe wird behufs Reinigung in Kalilauge gelöst und daraus durch genaues Neutralisiren mit Salzsäure als weisser, flockiger Niederschlag ausgefällt, eine Operation, die man zweckmässig wiederholt. Den abfiltrirten und gut ausgewaschenen Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um. Das Aldoxim wird so in kleinen weissen, verfilzten Nadelchen erhalten, welche bei 164–165° schmelzen. Bei ca. 110° beginnt der Körper etwas zu sublimiren, zersetzt sich aber dabei. Er ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroïn.

Die Elementaranalyse ergab:

Theorie		Versuch			
		I.	II.	III.	IV.
C ₇	84 48.98	49.30	49.27	—	—
H ₆	6 3.50	4.04	3.94	—	—
O ₂	32 18.66	—	—	—	—
Cl	35.5 20.70	—	—	—	20.64
N	14 8.16	—	—	8.27	—
<hr/>					
	171.5 100.00.				

α -Chlorfurfuracrylsäure, C₄H₃O·CH:CCl·COOH.

Versuche, diese Säure aus dem zugehörigen Aldehyd durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung zu erhalten, waren ohne Erfolg, denn der Aldehyd wurde dabei entweder völlig zersetzt oder unverändert wiedergewonnen.

Es gelang jedoch, die Säure zu gewinnen durch mehrtägiges Erhitzen des Aldehyds am Rückflusskühler mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd. Allerdings war die Ausbeute sehr gering, denn ein grosser Theil des Aldehyds blieb immer unverändert. Nach beendeter Operation wurde die angesäuerte Oxydationsflüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung wiederholt mit concentrirter Natriumbisulfidlösung behandelt, um den unveränderten Aldehyd zu entfernen. Die ätherische Lösung giebt die darin zurückgebliebene α -Chlorfurfuracrylsäure beim Schütteln leicht an Sodalösung ab. Beim Ansäuern des durch Erwärmen von gelöstem Aether befreiten alkalischen Flüssigkeit fällt die α -Chlorfurfuracrylsäure als hellgelber flockiger Niederschlag. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle.

Die reine Verbindung bildet weisse, rosettenförmige Krystallbüschel. Sie ist löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt wurde um 142° beobachtet, nachdem die Substanz vorher zusammengesintert war. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine rothe Farbenreaction, die auf Zusatz von Wasser in gelb übergeht.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C ₇	84	48.69	48.88	—
H ₅	5	2.90	3.30	—
O ₃	48	27.83	—	—
Cl	35.5	20.58	—	20.72
	172.5	100.00.		

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure (Verhältniss 1 : 25) erzeugen:

Kupfersulfat einen grünlichen, in Ammoniak mit blauer Farbe löslichen Niederschlag;

Bleiacetat ruft eine weisse, flockige, in heissem Wasser lösliche Fällung hervor;

Silbernitrat giebt einen weissen, in heissem Wasser löslichen Niederschlag, beim Erkalten auskrystallisirend;

Eisenchlorid bewirkt einen rothbraunen Niederschlag;

Zinksulfat erzeugt eine weisse, gelatinöse Fällung, die beim Erwärmen deutlicher zum Vorschein kommt.

Ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

γ -Chlorfurfurpentinsäure, $C_4H_3O \cdot CH : CCl \cdot CH : CH \cdot COOH$.

Diese Säure wird erhalten, indem man 4 Theile α -Chlorfurfuracrolein mit 3 Theilen wasserfreiem Natriumacetat und 5 Theilen Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Die entstandene dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird in viel kaltes Wasser gegossen und erstarrt darin momentan zu gelb bis gelbbraun gefärbten [Flocken. Um die Ausscheidung zu vollenden, lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht gut aus. Durch Behandeln desselben mit erwärmter Sodalösung geht fast die gesammte Menge in Lösung; im Rückstand bleiben nur unbedeutende Antheile eines braunen, harzigen Productes, welche durch Filtriren entfernt werden. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure die γ -Chlorfurfurpentinsäure in hellgelben Flocken aus.

Behufs weiterer Reinigung wurde die isolirte Säure mit Thierkohle behandelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie wurde daraus in hellgelben, verfilzten Nadelchen erhalten, die nach vorherigem Zusammensintern um 168° schmelzen. Die Substanz ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt eine rothbraune, ins röthlich violett übergehende Farbenreaction.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie		Versuch			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₉	108.0	54.41	54.01	54.19	—	»
H ₇	7.0	3.53	4.30	3.89	—	»
Cl	35.5	17.88	—	—	17.5	»
O ₃	48.0	24.18	—	—	—	»
	198.5	100.00.				

In einer mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure bewirkt Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, der sich in heissem Wasser wenig, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst.

Bei der Bestimmung des Kupfers in diesem Salz wurden folgende Zahlen erhalten:

Ber. für (C ₉ H ₆ ClO ₃) ₂ Cu	Gefunden
Cu 13.85	13.99 pCt.

Silbernitrat erzeugt eine weisse Fällung, in heissem Wasser etwas löslich und ziemlich beständig, leicht löslich in Ammoniak. Eisenchlorid giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul erzeugt eine schwach gelblich Fällung, in heissem Wasser löslich. Zinksulfat bewirkt einen schwach gelblichen Niederschlag, in heissem Wasser etwas löslich. Bleiacetat giebt eine hellgelbe Fällung. Die Salze der γ -Chlorfurfurpentensäure mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser leicht löslich.

71. R. Nietzki und A. L. Guiterman: Zur Kenntniss der Chinondioxime.

(Eingegangen am 4. Februar.)

Vor etwa einem Jahre hat der Eine von uns gemeinschaftlich mit F. Kehrman¹⁾ das Chinondioxim beschrieben und gezeigt, dass sich dasselbe durch Einwirkung von Hydroxylamin sowohl aus Hydrochinon und Chinon, als auch aus Nitrosophenol erhalten lässt.

Inzwischen hat Zutkowski²⁾ das Xylochinondioxim dargestellt, während Hantzsch und Zeckendorff³⁾ den Dioxychinondicarbonsäureester ebenfalls in ein Dioxim übergeführt haben.

¹⁾ Nietzki und Kehrman, diese Berichte XX, 614.

²⁾ Diese Berichte XX, 1607.

³⁾ Diese Berichte XX, 2798.