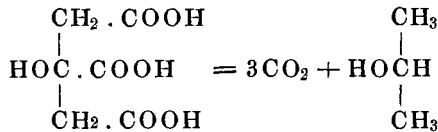


299. C. A. Bischoff und A. Hausdörfer: Ueber die Producte der Destillation von citronensauren Salzen.

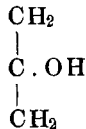
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

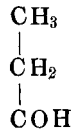
Die trockene Destillation von Citronensäure mit überschüssigem Kalk ist zuerst vor 7 Jahren von J. Freydl¹⁾ ausgeführt worden. Freydl hat damals lediglich den wässrigen Theil des Destillates untersucht und darin nur Aceton aufgefunden statt des von ihm nach der Gleichung



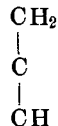
erwarteten Isopropylalkohols. Uns interessirte es in erster Linie, zu erfahren, in welcher Weise sich der Rest



sättigen, bezw. polymerisiren würde. Durch eine Atomverschiebung konnte daraus Propylaldehyd



entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Dann aber war die weitere Frage, was aus dem um die Elemente eines Molekül Wasser ärmeren Radical

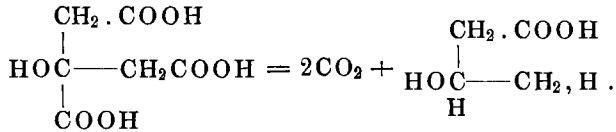


würde. Dasselbe konnte event. die Bildung von Benzol oder anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen veranlassen.

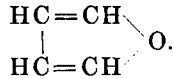
Dies war jedoch nicht der Fall. Endlich hatte man noch zu bedenken, dass durch nascenten Wasserstoff dieser Rest zu Allyl, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, bezw. Propyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, ergänzt würde. Dies scheint in der That aus der Untersuchung hervorzugehen. Nach den

¹⁾ Monatsh. der Chem. IV, 149.

neueren Anschauungen war schliesslich auch die Bildung fünfgliedriger geschlossener Ketten zu erwarten. Als ein Glied dieser Kette konnte Sauerstoff fungiren, wenn man sich die Spaltung der Citronensäure folgendermaassen denkt:



Letztere Formel aber machte die Bildung von Furfuranderivaten wahrscheinlich, da durch Wegnahme von zwei Molekülen Wasser Furfuran selbst übrig bleibt.



Furfuran selbst haben wir zwar nicht isolirt, wohl aber Producte, welche allen Reactionen nach Furfuranderivate sind, in denen Wasserstoff durch die oben erwähnten Propyl- und Allylgruppen ersetzt ist.

Wir hatten zunächst Hr. B. Raabe beauftragt, die Destillation des citronensauren Natrons mit Aetzkalk (im Verhältniss von 1:2) auszuführen.

Da die Ausbeute beim Destilliren aus eisernen Röhren auch bei Benutzung eines Verbrennungsofens eine sehr geringe war, wurde späterhin die Masse mit Eisenfeile gemischt und aus kupfernen Kesseln destillirt.

Hr. Belakowsky, welcher nach dem Weggange des Hr. Raabe die Arbeit fortsetzte, hat sich mit sehr gutem Erfolge einer Retorte aus nicht zu dickem Kupferblech bedient, die durch einen Bündelbrenner erhitzt wurde. Die Destillate wurden durch einen Wasserkühler und mehrere luftdicht angeschlossene Flaschen, die in Eiswasser standen, condensirt. Bei der Rectification der geschiedenen und mit Chlorcalcium getrockneten öligen Schicht hat Hr. Raabe nach viermaliger Fractionirung in den Grenzen von 58—260° farblose Oele erhalten, von denen bei wiederholten Destillationen in engeren Grenzen folgende Fractionen mit nahezu constantem Siedepunkt aufgefangen und der Analyse unterworfen wurden.

I. Siedepunkt 58—60°.

	Gefunden		Ber. für C ₃ H ₆ O
C	61.8	62.3	62.1 pCt.
H	10.2	10.3	10.3 »

II. Siedepunkt 90°.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{10}O$
C	71.6	71.5	73.4 pCt.
H	10.4	10.4	10.2 »

Diese Fraction glaubten wir vor der Publication der Herren E. Fischer und W. J. Laycock¹⁾ für Metaceton halten zu sollen.

III. Siedepunkt 120°.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{16}O$
C	78.7	78.6	78.9 pCt.
H	10.15	10.0	10.5 »

IV. Siedepunkt 207—212°. Daraus V. Siedepunkt 210°.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{10}O$	
C	79.5	79.7	77.5	77.1 76.3 pCt.
H	8.7	8.5	— ²⁾	9.0 9.1 »

Nachdem so constatirt worden war, dass in keiner der Fractionen Kohlenwasserstoffe vorlagen, übernahm Hr. Belakowsky die Aufklärung der Natur der Hauptbestandtheile auf chemischem Wege und verarbeitete im Ganzen 6.5 kg citronensaures Natrium, aus welchen 1325 g Destillat erhalten wurden, von denen 720 g der wässrigen und 600 g der öligen Schicht angehörten. Nur die letztere wurde vorläufig verarbeitet.

Nach wiederholter Rectification waren die Antheile zwischen 45° und 80° farblos, von 80—115° schwach gelb gefärbt. Dieselben wurden mit Natronlauge gewaschen und mit Potasche getrocknet. Sie reducirten Silberlösung unter Spiegelbildung und reagirten mit Phenylhydrazin. Nachdem die bei 90° übergegangenen Antheile, in Grenzen von 10° aufgefangen, mit Phenylhydrazin sich umgesetzt hatten, wurden die Reactionsgemische nach 24stündigem Stehen zuerst auf dem Wasserbade, dann im Oelbad bei 180° getrocknet und, nachdem Fehling'sche Lösung die Abwesenheit überschüssigen Phenylhydrazins ergeben hatte, im Vacuum destillirt. Hierbei ging stets ein hellgelb gefärbtes Oel bei 152° über.

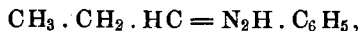
Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_9H_{12}N_2$			Gefunden			
C	73.0	73.1	73.2	72.4	—	—	— pCt.
H	8.1	8.2	8.0	8.0	—	—	»
N	18.9	—	—	—	18.0	18.0	18.3 »

¹⁾ Diese Berichte XXII, 101.

²⁾ Wasserstoffbestimmung verunglückte.

Darnach lag das Propylaldehydphenylhydrazon,



vor, welches nach E. Fischer und H. J. Laycock bei 50 mm zwischen 173—175° sieden soll.

Das Oel gab mit einigen Tropfen Zinkchloridlösung bei 175° den charakteristischen Skatolgeruch. Ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn wurde durch die Dämpfe des mit Chlorzink behandelten Productes roth gefärbt.

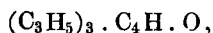
Darnach kann der Propylaldehyd als nachgewiesen gelten (vergl. Raabe's Analyse der I. Fraction).

Die höher siedenden Antheile zeigten mit Silberlösung ebenfalls Reductionerscheinungen; da dieselben gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig zu sein scheinen, so können dieselben nicht als Aldehyde angesehen werden. Die analysirten Fractionen zeigen die charakteristischen Reactionen der homologen Furfurane. Ein mit concentrirter Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wurde durch die Dämpfe hell- bis dunkelgrün gefärbt. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bräunte sich das Oel, Natronlauge färbte dasselbe dunkelgelb. Durch concentrirte Schwefelsäure wurde das Oel in einen amorphem, in Wasser unlöslichen Körper verwandelt.

Die Analyse einer besonders sorgfältig gereinigten bei 210° siedenden Fraction ergab folgende Werthe:

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$	Gefunden		
C	83.0	82.2	82.3	82.3 pCt.
H	8.5	8.7	8.6	9.0 »

Die Formel lässt sich auflösen zu



welche Verbindung als Triallylfurfuran zu bezeichnen wäre. Löst man die bei den Raabe'schen Producten gegebenen Formeln in analoger Weise auf, so ist

Fraction III $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$: Dipropylfurfuran, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_4\text{H}_2 \cdot \text{O}$.

Weitere Versuche müssen diese Annahmen rechtfertigen.

Bemerkenswerth scheint uns indessen jetzt, dass aus der Citronensäure bei analoger Behandlung, ebenso wie E. Fischer und W. J. Laycock bei der Destillation des Zuckers gefunden haben, Propylaldehyd und substituirte Furfurane entstehen.