

49. H. Röhmer: Ueber Condensationen des Furfurols und Furfuracroleins.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Ausgehend vom Furfurol bemühte ich mich, dasselbe entsprechend seinem Verhalten bei andern Condensationen zuerst mit zwei Säuren, Brenztraubensäure und Phenyllessigsäure, zu condensiren, und versuchte dann, vom Furfuracrolein ausgehend, eine neue Reihe von Condensationen.

Furalbrenztraubensäure, $C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot COOH$.

1 Theil Furfurol, 1 Theil Brenztraubensäure und 3 Theile Eisessig werden etwa 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; zu der schwarz gefärbten Flüssigkeit setzt man Natronlauge und erhält so einen voluminösen Niederschlag. Löst man denselben in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten des Aethers einen Krystallbrei, der durch Ausstreichen auf Thonteller von dem noch anhaftenden braunen Oel befreit wird. Wird er aus Wasser umkrystallisirt, so erhält man hellgelb gefärbte Nadeln, die in Aether, Alkohol und Aceton leicht löslich sind und bei 110° unter Braunfärbung schmelzen. Die Analyse bestätigte die oben angeführte Formel.

$C_8H_6O_4$. Ber. C 57.83, H 3.61.
Gef. » 57.72, » 3.98.

Furalbrenztraubensäure-äthylester,

$C_4H_3O \cdot CH:CH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$.

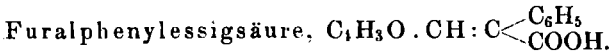
Entsprechend dem Verhalten der Brenztraubensäure bei der Esterbildung ¹⁾ wurden äquimolekulare Mengen von Furalbrenztraubensäure und absolutem Alkohol im Einschmelzrohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Es bildet sich eine braun gefärbte Flüssigkeit; nach Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man nach dem Verdunsten desselben lange, sternförmig zusammenstehende Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt hellgelb gefärbte Nadeln ergeben, welche bei $44-45^{\circ}$ schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse ergab:

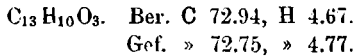
$C_{10}H_{10}O_4$. Ber. C 61.86, H 5.16.
Gef. » 61.61, » 5.35.

¹⁾ Diese Berichte 28, 3257.

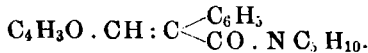
Das Baryumsalz der Säure wurde durch Zusatz von Barythydrat zur wässrigen Lösung der Säure erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerer löslich.



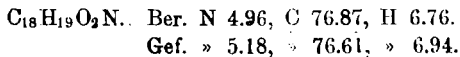
10 g phenylessigsäures Natrium, 6 g Furfurol, also im Verhältniss der Molekulargewichte, und 24 g Essigsäureanhydrid werden in einem Rundkolben mit Luftpfeiler 6 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Das noch flüssige, schwarz gefärbte Reactionsproduct wird in Wasser gegossen; es tritt Trübung ein und nach kurzer Zeit scheiden sich Krystallnadeln ab, während am Boden ein schwarzer, harziger Rückstand entsteht. Man erhitzt nun zum Sieden und erhält nach mehrmaligem Auskochen des schwarzen Rückstandes weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 100° getrocknet, bei 143 — 144° schmelzen und in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich sind. Die Analyse ergab:



Furalphenylessigsäure-Piperid,



Ausgehend von der von Scholtz¹⁾ angegebenen Methode zur Darstellung künstlicher Piperine, wurde obiges Piperid dargestellt, indem molekulare Gewichtsmengen von Furalphenylessigsäure und Phosphorpentachlorid in einem Kölbchen unter Fernhaltung jeder Feuchtigkeit gemischt wurden. Das entstehende flüssige Chlorid der Säure wird mit trockenem Benzol aufgenommen und zu einer überschüssigen Menge von ebenfalls in Benzol aufgenommenem Piperidin gebracht; es entsteht sofort ein Niederschlag von salzsaurem Piperidin, während sich die Flüssigkeit erwärmt und bräunt. Mit Benzol ausgewaschen, und mit verdünnter Salzsäure, dann mit kohlen-saurem Natron ausgeschüttelt, hinterbleibt nach dem Verdunsten des Benzols eine schwer flüssige, schwarze Masse, die nur theilweise erstarrt. Kocht man dieselbe wiederholt mit Alkohol aus, so bleiben schwach roth gefärbte Nadeln zurück, die nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, weisse, glänzende Blättchen liefern, welche bei 105° schmelzen und einen pfefferartigen Geschmack haben. Die Analyse ergab:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1195.

Condensationen des Furfuracroleins.

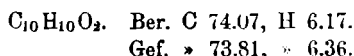
Um eine bessere Ausbeute an dem von Schmidt¹⁾ dargestellten Furfuracrolein zu erhalten, wurden 10 g Furfurol, 20 g Aldehyd, 1000 g Wasser und 50 g 10-procentige Natronlauge auf nur 40° erwärmt, die durch Ausschütteln mit Aether erhaltene Lösung des braunen Oeles über Chlorcalcium getrocknet und dann im Vacuum destillirt. Der bei 33 mm Druck und 120—150° siedende Theil wird gesondert aufgefangen, einige Zeit stehen gelassen und dann nochmals im Vacuum destillirt.

Condensation mit Aceton.

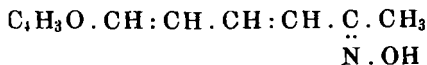
Das so erhaltene Furfuracrolein löst sich in Aceton leicht auf; setzt man zu einer Lösung von 2 g Furfuracrolein in 4 g Aceton 80 g Wasser und 2 g 10-procentige Natronlauge, so scheiden sich in der Kälte gelb gefärbte Blättchen ab; krystallisirt man diese aus verdünntem Alkohol um, so erhält man gelbe, blattförmige Krystalle, welche bei 33—34° schmelzen, und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse ergab die der Formel:



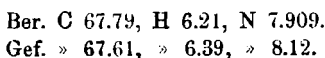
entsprechenden Werthe.



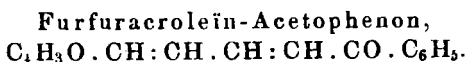
Das Oxid wurde erhalten, indem 4 Theile salzsaures Hydroxylamin, 8 Theile krystallisirtes kohlen-saures Natrium in 20 Theilen Wasser gelöst und zu einer Lösung von 8 Theilen Furfuracrolein-Aceton gesetzt wurden. Man erhielt so einen schwach gelb gefärbten, krystallinisch körperl, der bei 122—123° schmilzt und entsprechend der Formel



ergab:



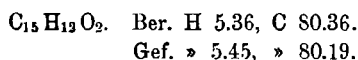
Die Lösungsverhältnisse sind dieselben wie die des Furfuracrolein-Acetons.



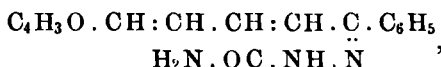
3 g Furfuracrolein, 2 g Acetophenon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und hierzu 4—5 Tropfen 10-procentiger Natronlauge gesetzt; nach einiger Zeit schieden sich gelbe Oeltropfen ab, die bald erstarren, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden und so sternförmig

¹⁾ Diese Berichte 13, 2342.

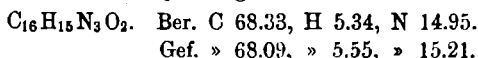
zusammenstehende Nadeln ergeben, die in Alkohol, Aether, Aceton leicht löslich sind und bei 52—53° schmelzen. Die Analyse ergab:



Das Semicarbazid dieses Condensationsproductes,

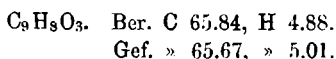


wurde erhalten, indem zu einer Lösung von 1 g Furfuracrolein-Acetophenon in möglichst wenig Alkohol 1 g salzsaures Semicarbazid und 1 g essigsäures Kalium gesetzt wurden. Giesst man hierzu soviel Wasser, bis eine geringe Trübung eintritt, so erhält man ungefähr 1 cm lange Nadeln, die bei 59—60° schmelzen, in Aether, Aceton, Alkohol leicht löslich sind und deren Analyse ergab:

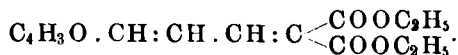


Furfuracroleinessäure, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$.

Zur Darstellung dieser Säure werden 1 Theil Furfuracrolein, 1 Theil geschmolzenes essigsäures Natrium und 2 Theile Essigsäureanhydrid 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Der nach dem Erkalten gebildete Krystallkuchen wird mit Natronlauge aufgenommen und dann mit Schwefelsäure angesäuert; es entsteht ein voluminöser Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisirt, mikroskopisch kleine, schwachgelbe Nadeln liefert, welche bei 153—154° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind; die Analyse ergab:



Furfuracroleinmalonsäurediäthylester,

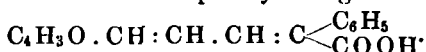


3 g Furfuracrolein, 3 g Malonsäurediäthylester, 9 g Essigsäureanhydrid werden 8 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Das schwarz gefärbte Reactionsproduct wird zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen; es scheidet sich ein braunes Oel ab, welches durch Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Man trocknet über Chlorcalcium, behandelt mit Thierkohle und erhält eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, die im Vacuum destillirt wird. Das bei 33 mm Druck und bei 210—211° siedende, hellgelb gefärbte Oel besitzt schwachen Geruch, ist mit Aether, Alkohol, Aceton in jedem Verhältniss, mit Wasser nicht mischbar.

Die Analyse ergab:

$C_{14}H_{16}O_5$. Ber. C 63.64, H 6.06.
Gef. » 63.62, » 6.30.

Furfuracroleinphenylelessigsäure,



2 g Furfuracrolein, 2.6 g phenylelessigsaures Natrium, 8 g Essigsäureanhydrid werden 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Giesst man die schwarz gefärbte Flüssigkeit in Wasser, so tritt Trübung unter Ausscheidung eines schwarzen harzigen Rückstandes ein. Man erhitzt zum Sieden, filtrirt und erhält so einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt wird; man erhält so eine flockig krystallinische Masse, die bei 212—213° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Die Analyse ergab:

$C_{15}H_{12}O_3$. Ber. C 75.00, H 5.00.
Gef. » 74.81, » 5.29.

Furfuracroleinbrenztraubensäure,
 $C_4H_3O.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$.

2 g Furfuracrolein, 2 g Brenztraubensäure, 6 g Eisessig werden auf dem Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt. Die beim Erkalten entstehende schwarze, gallertartige Masse wird mit kohlensaurem Natrium aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man trocknet über Chlorcalcium und erhält beim Verdunsten lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Die Analyse ergab:

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.50, H 4.11.
Gef. » 62.21, » 4.42.

Semicarbazid des Furfuracroleins.

Löst man 2 g Furfuracrolein in Wasser und setzt hierzu 2 g salzsaures Semicarbazid und 2 g essigsäures Kalium, so tritt nach kurzer Zeit, namentlich bei starkem Schütteln, ein brauner, flockiger Niederschlag ein, der wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so eine gelbe, krystallinische Masse, die in Aether, Alkohol, Aceton ziemlich leicht löslich ist, und unscharf zwischen 215—219° schmilzt. Die Analyse ergab:

$C_8H_9N_3O_2$. Ber. C 53.63, H 5.03, N 23.47.
Gef. » 53.44, » 5.26, » 23.75.