

513. C. F. Cross, E. J. Bevan und J. F. Briggs: Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Furfurol.

(Eingegangen am 12. October.)

Wir haben vor Kurzem<sup>1)</sup> gezeigt, dass Furfurol bei der Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd als Hauptproduct auch dann ein ( $\beta$ -)Oxyfurfurol liefert, wenn wesentlich mehr als 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 Mol.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  angewendet wird. Die Oxydation der Aldehydgruppe folgt, vollzieht sich jedoch nur langsam. Die entstehende Oxybrenzschleimsäure giebt charakteristische Salze der Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{COO} \cdot \text{Me}$ . Aus der allgemeinen Wirkungsweise des Peroxyds schlossen wir, dass unser Oxyfurfurol die  $\alpha, \beta$ -Verbindung sein dürfte, und dieser Schluss wurde durch die Thatsache bestätigt, dass die Hydroxylgruppe derjenigen Säure, welche wir nur als die entsprechende  $\alpha, \beta$ -Säure ansehen können, keine sauren Eigenschaften besitzt.

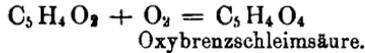
Unser  $\alpha, \beta$ -Oxyfurfurol giebt in Gegenwart von Condensationsmitteln mit Phenolen charakteristische Farbreactionen, welche mit denen der Lignocellulosen identisch sind. Wir halten deshalb den Schluss für berechtigt, dass Oxyfurfurole in der Holzsubstanz vorkommen, bezw. dass die Reaction der Letzteren mit Phloroglucin und Resorcin auf die Anwesenheit dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Diese Beobachtungen wurden jetzt weiter ausgedehnt und die aus denselben gezogenen Schlüsse bestätigt durch die vorliegende Untersuchung über die Reaction zwischen Furfurol und dem jetzt genauer bekannten Caro'schen Reagens. Wir fanden, dass eine gut charakterisirte Umsetzung bei dem molekularen Verhältniss  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 : \text{O}_2$  (»activer Sauerstoff«) eintritt. Das zweite Atom Sauerstoff wird langsamer aufgenommen, und dem entsprechend zeigt auch die Untersuchung der Reactionsproducte, dass in der That die Reaction sich in 2 Stadien vollzieht. Zunächst bildet sich ein Oxyfurfurol, und zwar wie sich später zeigte, das  $\alpha, \beta$ -Isomere. Die weitere Oxydation des Aldehydes vollzieht sich in diesem Fall nicht in einfacher Weise, ist vielmehr von einer Hydrolyse begleitet. Bei den Manipulationen, welche für die Isolirung der erwarteten Oxybrenzschleimsäure erforderlich waren, bemerkten wir leicht, dass die sauren Producte sich fortschreitend änderten. Es entstand Ameisensäure, und durch Umkrystallisiren des nicht flüchtigen Theils der sauren Producte liess sich Bernsteinsäure in befriedigender Ausbeute gewinnen. Die Menge der entstandenen Ameisensäure, welche ein recht wichtiger Factor für die Formulirung der Reaction ist, wurde durch Destillation,

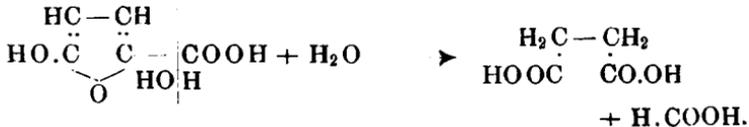
<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 75 [1899], 747.

Titration und Ueberführung in das Baryumsalz ermittelt, welches sich durch die Analyse als rein erwies. Die Identität der Bernsteinsäure wurde durch den Schmelzpunkt, die Analyse der Säure und ihrer Salze, den Siedepunkt der Säure und ihre Umwandlung in das Anhydrid vom Schmp.  $118^{\circ}$  sicher gestellt.

Der Reactionsverlauf ist mithin der folgende:



Unter Berücksichtigung der constitutionellen Beziehungen ist es klar, dass die  $\alpha$ - und die  $\delta$ -Stellung angegriffen werden; die  $\alpha, \delta$ -Oxybrenzschleimsäure erleidet bei der Hydrolyse eine Aufspaltung des Furfuranringes, wobei die Aufnahme des zweiten Moleküls Wasser von einer Umlagerung begleitet ist.

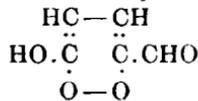


Möglich ist es jedoch auch, dass der Mechanismus des Abbaus zur Bernsteinsäure in Wirklichkeit nicht so einfach ist; es fanden sich nämlich Anzeichen dafür, dass intermediär eine zweibasische Ketonsäure mit 5 Kohlenstoffatomen entsteht. Doch dies ist nur von untergeordneter Bedeutung. Der Abbau ist in dem Sinne ein einfacher, als er sich unter den angegebenen Bedingungen lediglich nur aus einer Oxydation und einer Hydrolyse zusammensetzt, und darf deshalb als einer der Beweise für die nahen Beziehungen zwischen der Furfuran- und Bernsteinsäure-Gruppe angeführt werden. Derart einfache Prozesse dürften sich, wie mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, auch in der Pflanzenzelle abspielen. Deshalb haben wir auch vom pflanzenphysiologischen Standpunkt aus die Einwirkung von Sauerstoff der beiden typisch entgegengesetzten Functionen auf den Furfuranring studirt, welsch' Letzterer sicherlich bei dem Aufbau des Pflanzenzellgewebes eine grosse Rolle spielt. Im Zusammenhang mit diesem Theil unserer Untersuchungen möchten wir anführen, dass die Lignocellulosen nach Behandlung mit dem Caro'schen Reagens (in seiner verdünnten Form) die charakteristische Reaction mit Phloroglucin nicht mehr zeigen. Die Oxydation des Körpers, welchem diese Reaction eigen ist, d. h. des Oxyfurfurols, vollzieht sich ohne wesentliche Veränderung der Lignocellulose selbst. Andererseits vermag weitere Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd, bei Gegenwart oder Abwesenheit verdünnter Schwefelsäure, bezw. von Eisensalzen, die

Reaction nicht zu verändern. Das ursprünglich vorhandene  $\alpha, \beta$ -Oxyfurfurol wird, falls es oxydirt oder entfernt wird, immer durch neue Mengen ersetzt, welche aus der Fasersubstanz erzeugt werden.

Nach dieser Abschweifung, welche die physiologische Tragweite der beiden Reactionen vor Augen führen sollte, haben wir nunmehr zu zeigen, in welcher Hinsicht sich das Aufbrechen des Furfuranringes bei unserer Reaction von den älteren Umwandlungen dieser Art unterscheidet. Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass durch die oxydirende Einwirkung des Bromwassers Brenzschleimsäure in Fumarsäure übergeführt wird, und dass man letztgenannte Säure ebenfalls erhält, wenn man das Baryumsalz der  $\alpha, \delta$ -Sulfobrenzschleimsäure mit Bromwasser behandelt<sup>1)</sup>. Andererseits ist bekannt, dass, wenn die Sulfogruppe sich in der  $\beta$ -Stellung befindet, die Säure der Oxydation widersteht<sup>2)</sup>. Durch Schmelzen mit Kali lässt sich die  $\alpha, \delta$ -Säure in Bernsteinsäure und Oxalsäure umwandeln. Hill hat ferner weitere Oxydationen der Furfuranderivate, speciell des  $\alpha, \delta$ -Bromfurfurans, studirt und gefunden, dass dieselben leicht in Fumarsäure und Maleinsäure überzuführen sind.

Die Bildung von Bernsteinsäure unter den Bedingungen, welche wir bei unseren Versuchen innehielten, ist in mancher Hinsicht bemerkenswerth, speciell im Hinblick auf die Thatsache, dass das molekulare Verhältniss des Sauerstoffs ein begrenztes war. Dass der Furfuranring unter diesen Umständen aufgesprengt wird, ist vielleicht auf die Bildung eines instabilen Peroxydes der Form:



zurückzuführen. Diese Annahme würde in Uebereinstimmung stehen mit manchen Reactionen des Caro'schen Reagens, welche schon studirt worden sind<sup>3)</sup>, und wird gestützt durch gelegentliche Beobachtungen, welche im zweiten Theil dieser Abhandlung erwähnt sind.

### Experimentelles.

#### Darstellung des Caro'schen Reagens.

Das Reagens wurde in der verdünnten Form nach der Vorschrift von Baeyer und Villiger (diese Berichte 32, 3625) hergestellt. 10 g Kaliumpersulfat wurden mit 11 g Schwefelsäure verrieben und der Mischung 30 g Eis hinzugesetzt. Der »active Sauerstoff« wurde bestimmt durch die Menge des aus Jodkalium in Freiheit gesetzten

<sup>1)</sup> Hill und Palmer, diese Berichte 18 [1885], 2096.

<sup>2)</sup> Hill und Hartshorn, diese Berichte 18 [1885], 448.

<sup>3)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte 32 [1899], 3625.

Jodes und erwies sich bei mehreren Darstellungen als recht constant (0.008—0.009 g pro ccm).

#### Oxydation des Furfurols.

Die Bedingungen der Reaction wurden mehrfach variirt und schliesslich die folgende Methode beibehalten: Das Furfurol (2 g) wurde in Antheilen von je 1 g dem Reagens hinzugefügt, dessen Menge so bemessen war, dass der »active Sauerstoff« dem Molekularverhältniss  $C_6H_4O_2:O_2$  entsprach. Das gläserne Reactionsgefäss wurde durch Eintauchen in Wasser kühl (15—20°) erhalten. Die Reaction wurde durch gelegentliches, kräftiges Durchschütteln des Kolbeninhalts unterstützt. Die erste Hälfte des Furfurols verschwindet im Verlaufe von 1—2 Stunden, die zweite Hälfte wird weit langsamer oxydirt; die Anwesenheit von Furfurol, wie auch von activem Sauerstoff ist mehrere Stunden nachweisbar, die Reaction liess sich aber durch Erwärmen auf 35° rasch zu Ende führen.

#### Isolirung des Oxyfurfurols (Phenylhydrazinderivate).

Das Aldehydderivat liess sich nur in Gestalt des Hydrazons abscheiden. Das Reactionsproduct wurde zunächst durch Zufügen von Soda in fester Form nahezu neutralisirt und schliesslich das Abstumpfen der Schwefelsäure mit Natriumacetat vollendet. In der Flüssigkeit, welche vom auskrystallisirten Natriumsulfat abliess, wurde mit 10-procentiger Phenylhydrazinacetatlösung vermischt; hierbei schied sich das Phenylhydrazon sofort als gelber Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit ab. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, bildete dasselbe glänzend gelbe Nadeln, die bei 155° schmolzen.

0.199 g Sbst.: 0.473 g  $CO_2$ , 0.0895 g  $H_2O$ . — 0.2985 g Sbst.: 35.0 ccm N (corr. auf 0° und 760 mm).

$HO.C_4H_2O.CH:N_2H.C_6H_5$ . Ber. C 65.30, H 4.95, N 13.8.  
Gef. » 64.82, » 5.00, » 14.7.

Das Methyl-phenyl-hydrazon wurde ebenfalls dargestellt. Nach dem Trocknen wurde es zur Entfernung von Verunreinigungen mit Benzol behandelt und dann aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 143°.

0.232 g Sbst.: 28.4 ccm N (21.5°, 748.5 mm).

$HO.C_4H_2O.CH:N_2(CH_3).C_6H_5$ . Ber. N 13.0. Gef. N 13.7.

Die Gegenwart von Oxyfurfurol in der ursprünglichen Flüssigkeit wurde nachgewiesen durch die charakteristische, schön rothe Reaction mit Phloroglucin und Salzsäure. Die Färbung ist ein weit reineres Roth als diejenige, welche das  $\beta$ -Isomere liefert. Die purpurne Färbung, welche Resorcin hervorrief, war nur äusserst schwach, während das  $\beta$ -Derivat ein dentliches, reines Blau erzeugt. Weder

die Farbenreaction, noch die Bildung des Hydrazons war mit Lösungen erhaltlich, die schon einige Zeit gestanden hatten; ebenso veranlasste kurzes Erhitzen der neutralisirten Flüssigkeit auf 80—100° das Verschwinden des Aldehyds. Andererseits gelingt es in manchen Fällen, in frisch neutralisirten Lösungen, welche zunächst die Aldehydreactionen nicht zeigen, durch vorsichtiges Erwärmen oder Behandeln der schwach angesäuerten Flüssigkeit mit Natriumamalgam, die Gegenwart des charakteristischen Oxyfurfurols nachzuweisen. Dieses Verhalten weist auf die Bildung und Reduction der entsprechenden Oxybrenzschleimsäure hin, denn Brenzschleimsäure wird unter ähnlichen Bedingungen durch Natriumamalgam zu Furfurol reducirt. Aus dem Nachstehenden ergibt sich des Weiteren, dass wegen der Neigung des Furfuranringes zum Aufbrechen, sowohl der Aldehyd als auch die Säure nur kurze Zeit existenzfähig sind. Die oben beschriebenen Reactionen dürften ihre Erklärung in der Bildung eines instabilen Peroxyds des Aldehyds finden, welche der Oxydation der Aldehyd- zur Carboxyl-Gruppe vorangeht.

Die Hydrazone des Oxyfurfurols sind in kaltem, verdünntem Ammoniak löslich und lassen sich aus diesen Lösungen durch Ansäuern unverändert wieder ausfällen. Wir sehen hierin einen Beweis für die Säurefunction der Hydroxylgruppe, welche bei der  $\alpha, \delta$ -Verbindung weit deutlicher zum Ausdruck kommt, als bei dem  $\alpha, \beta$ -Isomeren, das mit Wasserstoffhyperoxyd erhalten wird. Die Hydrazone der  $\alpha, \delta$ -Verbindung sind gut charakterisirt und leicht krystallisirt zu erhalten, während das Hydrazon des  $\alpha, \beta$ -Oxyfurfurols fast unlöslich in Wasser ist und schwer krystallisirt. Der Einfluss, welchen die verschiedene Stellung der Hydroxylgruppe in beiden Körpern ausübt, zeigt sich auch in den Salzen der entsprechenden Carbonsäure, von welchen diejenigen der  $\alpha, \delta$ -Isomeren nicht isolirbar sind. Die Unbeständigkeit dieser Säure ist der beste Beweis für die  $\delta$ -Stellung der Hydroxylgruppe.

#### Saure Producte.

Kocht man die ursprüngliche saure Lösung bei constant erhaltenem Volumen, so destilliren continuirlich flüchtige Säuren über. Diese Säuren sind Ameisensäure und Essigsäure, Letztere jedoch nur in relativ kleiner Menge. Die Ausbeute an flüchtigen Säuren ist eine sehr beträchtliche. Zu berücksichtigen bleibt hierbei, dass die Lösung 15 pCt. ihres Gewichtes Schwefelsäure enthält und die flüchtigen Säuren dem zu Folge als Producte einer fortschreitenden Zersetzung anzusehen sind. Man beobachtet jedoch, dass die Ameisensäure sehr leicht entsteht, und dass beim Destilliren der sehr verdünnten Lösung bei constantem Volumen die Menge derselben 40 pCt. des Gewichtes an

zur Oxydation verwendetem Furfurol erreicht. Die berechnete Quantität ( $H.COOH:C_5H_4O_2$ ) beträgt 48 pCt.

Für die Bestimmung der gewonnenen Menge Ameisensäure wurde die Flüssigkeit mit Normalsoda neutralisirt, eingedampft und nach dem Ansäuern mit einem kleinen Ueberschuss an Schwefelsäure nochmals destillirt. Das Destillat wurde dann mit Baryumcarbonat gekocht und das Filtrat eingedampft. Das krystallisirte Salz wurde analysirt und erwies sich als reines Baryumformiat.

Um die primär entstandenen Säuren von grösserem Molekulargewicht zu isoliren, wurde die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisirt und filtrirt. Die hierauf mit Essigsäure eben sauer gemachte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Unter dieser Bedingung sind die in Betracht kommenden Säuren in der Hauptsache als Kaliumsalze vorhanden, welche in 70-procentigem Alkohol löslich sind. Der Abdampfrückstand wurde mit Alkohol vermischt und mit einer Quantität Schwefelsäure behandelt, welche den in der Lösung vorhandenen Mengen organischer Säuren äquivalent war. Die filtrirte alkoholische Lösung enthielt nunmehr nur die Säuren, welche beim Verdampfen des Alkohols als Syrup zurückblieben. Aus diesem Syrup liess sich eine beträchtliche Krystallisation gewinnen, die, von der anhängenden Mutterlauge befreit, bei  $180^\circ$  schmolz.

0.1775 g Sbst.: 0.2650 g  $CO_2$ , 0.0835 g  $H_2O$ .

$C_4H_6O_4$ . Ber. C 40.70, H 5.08.

Gef. » 40.72, » 5.23.

Behufs sicherer Identificirung der Säure mit Bernsteinsäure, wurde ein Theil derselben vorsichtig auf den Siedepunkt ( $256^\circ$ ) erhitzt. Beim Abkühlen krystallisirte das Anhydrid in langen Nadeln. Das Product wurde aus Aether-Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann bei  $118^\circ$ . In alkoholischer Lösung lieferte es mit Phenylhydrazin das charakteristische Hydrazid.

Das Molekulargewicht der ursprünglichen Säure wurde durch Titration ermittelt:

0.100 g Sbst.: 17 ccm  $\frac{N}{10}$ -NaOH. Mol.-Gew. 118.

Mol.-Gew. für die zweibasische Säure  $C_2H_4(COOH)_2$  berechnet: 118.

Bei dieser Gelegenheit analysirten wir auch das Baryumsalz und die charakteristische Fällung, welche in den neutralen Lösungen durch Eisenchlorid hervorgerufen wird. Die erhaltenen Resultate bestätigten ebenfalls das Vorliegen von Bernsteinsäure.

Durch diese verschiedenen Proben glauben wir es ausser Zweifel gestellt zu haben, dass das Hauptproduct dieser Reaction Bernsteinsäure ist und nicht etwa Maleinsäure oder Fumarsäure, was a priori das Wahrscheinlichere war.

Zum Schluss wollen wir noch einige Beobachtungen anführen, welche geeignet sind, die Natur des Zwischenproductes aufzuklären.

Es war uns unmöglich, ein Salz zu isoliren, das wir als der Oxybrenzschleimsäure zugehörig hätten ansprechen dürfen. Der einzige Beweis für das Vorliegen der Säure bestand darin, dass die Reduction mit Natriumamalgame zu dem entsprechenden Aldehyd führte. Andererseits stand von vornherein zu erwarten, dass eine derartige  $\alpha, \delta$ -Säure sehr instabil sein würde.

In der ursprünglichen Lösung fällt nach dem Neutralisiren Ferrichlorid einen Niederschlag, welcher dem mit Brenzschleimsäure erhältlichen sehr ähnlich ist. Durch Zufügen von Baryumacetat, Abfiltriren vom Sulfat und Fällen mit Alkohol liess sich eine Reihe von Baryumsalzen gewinnen. Die Producte mehrerer Darstellungen wurden analysirt. Für Baryum ergaben sich bei auf einander folgenden Fällungen die Werthe 49.7, 49.5 und 48.7, während sich für Baryumsuccinat 54.0 berechnet. Bei einer Verbrennung wurden erhalten C 19.6 und H 2.11. Die Zahlen für ein Baryum Salz,  $C_5H_4O_5Ba$ , wären C 21.3, H 1.42 und Ba 48.7. Eine Säure  $C_5H_6O_5$  könnte durch Vereinigung von Oxybrenzschleimsäure mit 1 Mol. Wasser entstehen.

Die analytischen Resultate weisen, wie man sieht, darauf hin, dass der Bildung von Bernsteinsäure die Entstehung einer derartigen Säure  $C_5H_6O_5$  vorangeht, bzw. machen es sehr wahrscheinlich, dass in dem analysirten Material gewisse Antheile einer Säure  $C_5H_6O_5$  vorhanden waren.

Durch unsere Untersuchung wird auch der Process, nach welchem Hill und Palmer (l. c.) durch Schmelzen von  $\alpha, \delta$ -Sulfobrenzschleimsäure mit Kali Bernsteinsäure erhielten, völlig aufgeklärt: Als Zwischenproduct bildete sich hierbei ebenfalls die unbeständige  $\alpha, \delta$ -Oxybrenzschleimsäure.

Es sei noch bemerkt, dass das Caro'sche Reagens in seiner verdünnten Form, d. h. in wässriger Lösung, den activen Sauerstoff nur in einer recht unbequemen Art anzuwenden gestattet. Die Entfernung des Kaliumsulfats und der Schwefelsäure, die immer in weit grösseren Mengen vorhanden sind als die Reactionsproducte, ist mit Schwierigkeiten verknüpft, die speciell dann hervortreten, wenn es sich um die Isolirung unbeständiger oder schwer zu charakterisirender Zwischenproducte handelt. Unsere nächste Aufgabe wird es deshalb sein, die Bedingungen der Reaction so zu modificiren, dass diese interessanten Derivate des Furfurols isolirt und der weiteren Untersuchung zugänglich gemacht werden können.