

## Isochinolin.

1 Teil des eben besprochenen Reduktionsprodukts wurde in ca. 8 Teilen Toluol gelöst und die Lösung mit 5 Teilen Phosphorpenoxyd in der üblichen Weise behandelt. Das vom Toluol befreite Reaktionsprodukt wurde in Wasser gelöst und mit Kalilauge im Überschuß versetzt. Das Isochinolin scheidet sich dabei als ein hellbraunes Öl ab, das mit Äther extrahiert und der Destillation unter gewöhnlichem Druck unterworfen wird. Bei 240° (730 mm) geht es als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über und erstarrt in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen, die bei 24—25° schmelzen.

0.1921 g Sbst.: 0.5891 g CO<sub>2</sub>, 0.0952 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N. Ber. C 83.72, H 5.43.

Gef. » 83.64, » 5.51.

Die Ausbeute an Isochinolin war bei diesem einzigen Versuche zwar eine schwache (0.5 g aus 3 g Formamino-acetophenon), würde sich aber sicherlich durch ein besseres Studium der Reaktionen bedeutend erhöhen lassen.

Zur weiteren Identifizierung des Isochinolins wurden noch folgende Salze dargestellt:

Sulfat, farblose Prismen (aus Äther-Alkohol), Schmp. 205°.

Pikrat, hellgelbe, feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol), Schmp. 221—222°.

Chlorplatinat, hellrotgelbe Nadeln (aus verdünnter Salzsäure), Schmp. 262° unter Zersetzung.

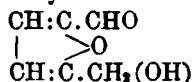
Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

**381. H. Erdmann: Über  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol und seine Beziehungen zu Cellulose.**

[Mittteilung aus dem Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]

(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die als  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol zu bezeichnende Verbindung



ist bis jetzt noch nicht bekannt, obwohl verschiedene, diesem Alkohol der Furan-Reihe nahestehende Derivate von Fenton und Gostling<sup>1)</sup> dargestellt worden sind. Diese englischen Forscher zeigten, daß durch

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 79, 361, 807 [1901].

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cellulose oder auf einige Zuckerarten, namentlich Lävulose,  $\omega$ -Brom-*symm.*-methylfurfurol entsteht, und sie schlossen hieraus auf die nahen Beziehungen der Cellulose zum Oxymethylfurfurol. Es ist mir nun im Verein mit meinem Schüler Dr. C. Schäfer gelungen, ein Oxymethylfurfurol unter den Produkten der trocknen Destillation reiner Cellulose direkt in nicht unerheblicher Menge nachzuweisen (vergl. die folgende Abhandlung). Zur Identifizierung war es erforderlich, die Eigenschaften des reinen  $\omega$ -Oxy-*symm.*-methylfurfurols kennen zu lernen. Diese Verbindung ist, wie aus ihrer Doppelnatur als Alkohol und Aldehyd, nämlich ihren Beziehungen zu Furfurol einerseits und Furfuralkohol andererseits, leicht verständlich ist, empfindlich gegen Reagenzien, namentlich gegen Oxydationsmittel und starke Alkalien; sie verändert sich auch unter dem Einfluß höherer Temperatur und neigt in unreinem Zustande selbst bei gewöhnlicher Temperatur zur Polymerisation. Wenn man indessen der leichten Zersetzlichkeit durch vorsichtige Behandlung und schnelles Arbeiten bei der Darstellung Rücksicht trägt, hat es keine erhebliche Schwierigkeit, die Substanz in reinem Zustande zu gewinnen und aufzubewahren.

Als Ausgangsmaterial diente mir das  $\omega$ -Brom-*symm.*-methylfurfurol von Fenton und Gostling, welches als Rohprodukt, wie es aus Filtrierpapier gewonnen wird, direkt weiter verarbeitet werden kann. In diesem Bromid ist das Bromatom, wie Fenton und Gostling gefunden haben, äußerst beweglich. Durch Silbersalze wird es ohne weiteres unter Ausscheidung von Bromsilber heraus genommen. So entsteht aus dem Brommethylfurfurol durch Einwirkung von essigsaurem Silber bei Abwesenheit von Wasser Acetoxymethylfurfurol, durch Einwirkung von benzoesaurem Silber Benzoyloxymethylfurfurol.

Läßt man Silbernitrat auf eine Lösung von Brommethylfurfurol in Alkohol einwirken, so bildet sich, wie ich fand, Äthoxymethylfurfurol, ein Öl von fruchtartigem Geruch, welches sich im hohen Vakuum unzersetzt destillieren läßt.

Auch wäßrige Silbernitratlösung wirkt auf Brommethylfurfurol unter Bildung von Silberbromid ein, die hierbei frei werdende Salpetersäure ist jedoch der Gewinnung des entstandenen Oxymethylfurfurols hinderlich. Frisch gefälltes Silberoxyd eignet sich seiner oxydierenden Wirkung wegen ebenfalls nicht zur Überführung von Brommethylfurfurol in den entsprechenden Alkohol; hingegen läßt sich diese Reaktion mit Hilfe einer wäßrigen Lösung von essigsaurem Silber verwirklichen.

Das durch Ausschütteln mit Äther extrahierte  $\omega$ -Oxy-*symm.*-methylfurfurol, ein Aldehydo-furfuralkohol, geht bei vorsichtiger Destillation im hohen Vakuum bei etwa 70° unzersetzt als farblose Flüssigkeit

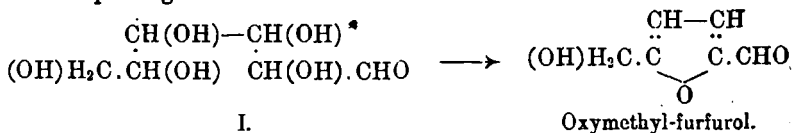
von feinem, an Tee oder Kamillen erinnerndem Geruch über. Das dünnflüssige Öl erstarrt bei starker Abkühlung zu einem Gewirr langer Krystallnadeln; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Charakteristisch ist die gelbe Farb-reaktion, welche das Öl oder seine wäßrige Lösung mit einer Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin (1 : 4) in Eisessig liefert, während Furfurol unter gleichen Bedingungen eine rote Farbreaktion zeigt<sup>1)</sup>. Andere schöne Farbreaktionen liefert das Oxymethyl furfurol mit Phenolen bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure.

Zur Identifizierung des  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurols ist ferner sein Semioxamazon vom Schmp. 216° geeignet, welches zum Unterschied vom Furfurol-semioxamazon in heißem Wasser löslich ist und sich hieraus oder auch aus Methylalkohol umkrystallisieren läßt.

Beim Erhitzen unter Druck, namentlich in saurer Lösung, geht das  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol in eine isomere Verbindung über, welche wahrscheinlich identisch ist mit der von Kiermayer<sup>2)</sup> aus Rohrzucker erhaltenen Substanz. Das Isomere besitzt höheren Siedepunkt, höheres spezifisches Gewicht und ist charakterisiert durch ein festes, aus Benzol oder Alkohol in gelben Nadeln krystallisierendes Phenylhydrazon vom Schmp. 137°. Sein Semioxamazon ist ebenso zusammengesetzt, wie das des  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurols, verhält sich auch hinsichtlich der Löslichkeit wie dieses; es besitzt aber keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen über 260° unter Bräunung.

Wenn die Annahme von Kiermayer über die Konstitution seines Aldehydes richtig ist, so liegt bei dieser Umwandlung des Oxymethyl-furfurols eine Wanderung der Hydroxylgruppe aus der Methylgruppe in den Kern vor.

Das Oxymethyl-furfurol entsteht, wie bereits erwähnt, auch bei der trocknen Destillation von Cellulose und zwar in der isomeren Form, welche ein unschmelzbares Semioxamazon liefert. Man darf annehmen, daß hierbei die Bildung von  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol vorausgegangen ist. Unter Zugrundelegung eines Komplexes der Formel I in der Cellulose ist die Entstehung von Oxymethyl-furfurol bei Abspaltung von 3 Molekülen Wasser leicht verständlich:



<sup>1)</sup> Über diese (modifizierte Schiffsche) Furfurol-Reaktion siehe Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56, 155 [1897].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 10, 1003 [1895].

Die nachgewiesene Entstehung aus reiner Cellulose läßt die Anwesenheit dieses Aldehyds in allen Röstprodukten erwarten, welche aus cellulosehaltigem Pflanzenmaterial gewonnen werden. Dementsprechend habe ich das Oxymethyl-furfurol in der Cichorie, der gerösteten Wurzel von *Cichorium intubus*, aufgefunden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist Oxymethyl-furfurol auch im gerösteten Kaffee neben Furfuralkohol, den ich früher im Kaffeeöl nachgewiesen habe<sup>1)</sup>, vorhanden. Hierfür spricht die schwache Gelbfärbung, welche man mit  $\beta$ -Naphthylamin-Reagens schon mit gewöhnlichem Kaffeedekokt erhält. Stärkere gelbe Farbreaktion liefert der ätherische Extrakt des Kaffeedekoktes nach Verjagung des Äthers auf dem Wasserbade.

Da unter den Destillationsprodukten der Cellulose auch reichliche Mengen von Furfurol und andererseits von Formaldehyd auftreten (siehe die folgende Abhandlung), so lag die Vermutung nahe, daß sich Oxymethyl-furfurol beim Erhitzen auch in Furfurol und Formaldehyd spalten könne. Der Versuch hat diese Vermutung nicht in vollem Umfange bestätigt. Als 1 g  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol in ein Gläschen gegeben und dieses in ein 160° heißes Ölbad getaucht wurde, trat Zersetzung ein unter Bildung von Furfurol; freier Formaldehyd entweicht aber dabei nicht. Wahrscheinlich wird er sofort beim Entstehen anderweitig gebunden.

#### Experimentelles.

##### Darstellung von $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol.

Je 30 g in Schnitzel zerschnittenes Filtrierpapier werden in eine mit Patentverschluß versehene Literflasche von starkem Glase gegeben und mit 750 ccm Chloroform übergossen, welches bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gesättigt worden ist.

Fünf derartig beschickte und verschlossene Flaschen werden in einem großen Wasserbade eine Stunde lang auf 60—65° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit aus sämtlichen Flaschen in eine Schale gegossen und die in den Flaschen zurückbleibenden, schwarz gewordenen Filtrierpapierreste mit Chloroform nachgewaschen. Die Flüssigkeit wird in der Schale mit Kaliumcarbonat neutralisiert und vom ausgeschiedenen Bromkalium durch ein Nutschfilter filtriert. Unverzüglich wird nun das Chloroform mit Hilfe einer Vakuumpumpe vollständig abdestilliert und zwar aus einem Wasserbade, dessen Temperatur nicht über 55—60° beträgt. Der ölförmige Destillationsrückstand (40 g) wird in 400 ccm 50-proz. Alkohol gelöst und in eine 80° heiße Lösung von Silberacetat eingegossen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1851 [1902].

Letztere ist hergestellt durch Fällen einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von 40 g Silbernitrat mit Natriumacetat und Lösen des abgenutzten und ausgewaschenen Niederschlages in 2.8 l Wasser. Die Mischung wird in einer Flasche eine halbe Stunde lang geschüttelt, die Lösung ist dann bromfrei. Vom ausgeschiedenen Bromsilber wird am anderen Tage abfiltriert, die Lösung mit fester Soda neutralisiert, vom Silberoxyd abfiltriert und 5-mal mit je 1 l Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird mit Sodalösung und einmal mit Wasser gewaschen, sodann der Äther abdestilliert, ohne die Lösung dabei höher als 60° zu erhitzen.

Der Rückstand, ein dünnflüssiges, gelbes Öl, wird aus einer kleinen Destillationskugel mit eingeschmolzenem Thermometer im hohen Vakuum destilliert. Dabei ist zum Erhitzen ein kochendes Wasserbad zu benutzen. Bei 66–72° und 0.001 mm Druck geht das Oxymethyl-furfurol als farblose Flüssigkeit über. Die beschriebenen Operationen müssen zur Vermeidung von Polymerisation möglichst schnell hintereinander ausgeführt werden. Die Ausbeute beträgt 5½ g der reinen Substanz aus 150 g Filtrierpapier.

Unter gewissen Umständen, die noch genauerer Feststellung bedürfen, hauptsächlich aber dann, wenn zu lange und zu stark in der Druckflasche erhitzt wurde, erhält man nur wenig oder gar kein  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol, sondern an seiner Stelle eine isomere Verbindung, welche im Vakuum nicht aus dem Wasserbade abdestilliert, sondern erst bei etwa 110° übergeht. Die Analysen A (Substanz vom Sdp. 72°) und B (Substanz vom Sdp. 110°) zeigen, daß die Zusammensetzung beider Flüssigkeiten die gleiche ist.

A. 0.2190 g Sbst.: 0.4620 g CO<sub>2</sub>, 0.1045 g H<sub>2</sub>O. — 0.2380 g Sbst.: 0.4944 g CO<sub>2</sub>, 0.1116 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 57.1, H 4.8.  
Gef. > 57.5, 56.7, • 5.3, 5.2.

B. 0.3389 g Sbst.: 0.7029 g CO<sub>2</sub>, 0.1617 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 57.1, H 4.8.  
Gef. > 56.6, > 5.3.

#### Eigenschaften.

Das  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl, erstarrt aber bei Abkühlung mit flüssiger Luft zu langen, feinen, weißen Krystallnadeln. Es besitzt einen blumigen, an Kamillen erinnernden Geruch. An der Luft färbt es sich bald dunkel, im zugeschmolzenen Glasrohr hält es sich lange Zeit ziemlich unverändert, obwohl auch bei völligem Ausschluß der Luft allmählich

Gelbfärbung eintritt. Das spezifische Gewicht wurde im Pyknometer zu  $d_4^{20} = 1.1022$  bestimmt<sup>1)</sup>. Ältere Präparate ergaben ein etwas höheres spezifisches Gewicht von 1.111—1.114 bei 23°. Der Siedepunkt wurde unter 0.002 mm Druck bei 72° gefunden.

Das Öl ist in Wasser löslich, aber nicht so leicht wie Furfuralkohol. Mit der 25-fachen Menge Wasser von Zimmertemperatur erhält man eine klare, scharf brennend schmeckende Lösung. Sie gibt mit  $\beta$ -Naphthylamin-Reagens (1 Teil  $\beta$ -Naphthylamin in 4 Teilen Eisessig) auf Filtrierpapier aufgegossen eine rein gelbe Reaktion, die aber bei Gegenwart auch nur minimaler Spuren von Furfurol nach kurzer Zeit rötlich wird. Bei Destillation des Oxymethyl-furfurols mit Wasserdampf liefert das Destillat auch jene gelbe Farbreaktion, woraus die Flüchtigkeit dieses Aldehyds mit Wasserdämpfen hervorgeht. Sehr schöne Farbreaktionen liefert das Oxymethyl-furfurol mit Phenolen auf Zusatz konzentrierter Schwefelsäure. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Aldehyds etwas Thymol hinzu und dann einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt intensive gelbrote Färbung ein, welche auf Zusatz von mehr Alkohol violett wird. Ganz ähnlich ist das Verhalten gegen Resorcin. Am schönsten ist die Reaktion mit Brenzcatechin. Löst man letztere Substanz in Alkohol, vermischt mit einem Tröpfchen Oxymethyl-furfurol und setzt dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zu, so tritt prächtig rote, beim Verdünnen mit Alkohol blau werdende Färbung auf.

Furfurol gibt bei gleicher Behandlung auch Färbungen, doch sind sie viel unbestimmter und zersetzlicher.

Das Oxymethyl-furfurol liefert die bekannten Aldehydreaktionen: Ammoniakalische Silberlösung wird bei gelindem Erwärmen reduziert, fuchsinschweflige Säure wird von einem Tröpfchen des Öles stark gerötet. Mit einer Lösung von Phenylhydrazin versetzt, gibt die wäßrige Lösung des  $\omega$ -Oxy-symm.-methyl-furfurols sofort eine gelbe, ölige Ausscheidung, welche beim Abkühlen halbfest wird, in Alkohol leicht löslich ist, sich aber aus der alkoholischen Lösung flüssig wieder abscheidet.

Fest hingegen ist die leicht erhältliche Verbindung mit Semioxamid,  $H_2N.CO.CO.NH.NH_2$ .

#### Semioxamazon des Oxymethyl-furfurols.

1 g Oxymethyl-furfurol wird in Wasser gelöst und mit einer heißen Lösung von 0.75 g Semioxamid in 50 ccm heißem Wasser versetzt. Nach

<sup>1)</sup> Das höher siedende Isomere des Oxymethylfurfurols, dessen Reinheit aber noch nicht völlig feststeht, zeigte das spezifische Gewicht  $d_4^{20} = 1.2416$ .

kurzer Zeit erfolgt die Abscheidung des Semioxamazons. Das krystallinische Rohprodukt gibt einen etwas höheren Kohlenstoffgehalt, als sich berechnet. Nach wiederholtem Umkrystallisieren, teils aus Wasser, teils aus Methylalkohol, wird die Substanz in kleinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 216° und der theoretisch erforderten Zusammensetzung erhalten.

I. 0.1546 g Sbst.: 0.2602 g CO<sub>2</sub>, 0.0623 g H<sub>2</sub>O. — II.<sup>1)</sup> 0.1710 g Sbst.: 0.2868 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub> (Mol.-Gew. 210). Ber. C 45,5, H 4,3.  
Gef. » 45,9, 45,7, » 4,5, 4,6.

Destilliert man das Semioxamazon mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Oxymethyl-furfurol teilweise abgespalten und kann im Destillat durch das  $\beta$ -Naphthylamin-Reagens nachgewiesen werden. Bei dieser Destillation entsteht aber auch etwas Furfurol, so daß namentlich die zuerst übergelenden Dämpfe einen mit essigsaurer  $\beta$ -Naphthylaminlösung getränkten Papierstreifen anfangs zwar gelb, bald aber rot färben.

#### Umwandlung des Oxymethyl-furfurols durch Erhitzen unter Druck.

1½ g reines Oxymethyl-furfurol wurden mit einer Lösung von 0.033 g Oxalsäure in 10 ccm Wasser in einem Röhrchen eingeschmolzen und dieses 3 Stunden lang in einem mit Wasser beschickten Autoklaven auf 3 Atmosphären, d. h. auf 134°, erhitzt<sup>2)</sup>.

Nach Erkalten und Öffnen des Rohres zeigte sich, daß die Lösung sich rotbraun gefärbt und braune, huminartige Substanzen ausgeschieden hatte.

Die Lösung wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisiert, filtriert, das Filtrat durch Fällen mit Bleiessig gereinigt und dann ausgeäthert.

Das auf diese Weise wiedergewonnene Öl gibt mit essigsaurem  $\beta$ -Naphthylamin, sowie mit Brenzcatechin und Schwefelsäure noch die nämlichen Farbreaktionen wie das nicht erhitzte. Es zeigt aber schwächeren Geruch und einen wesentlichen Unterschied im Verhalten gegen Phenylhydrazin. Das Phenylhydrazon fällt als dickes, gelbes Öl aus, welches, mit kaltem Benzol behandelt, fest wird und sich aus Benzol oder Alkohol umkrystallisieren läßt. Dies Phenylhydrazon schmilzt bei 137° und erscheint unter dem Mikroskop als einheitliche gelbe Nadeln.

<sup>1)</sup> Analyse von C. Schäfer, welcher dieses Kondensationsprodukt zuerst dargestellt hat.

<sup>2)</sup> Vergl. Düll, Chem.-Ztg. 19, 166, 216 [1895]; Kiermayer, daselbst 19, 1003 [1895].

Das nämliche Phenylhydrazon liefert die oben erwähnte, bei 110° im Vakuum siedende Substanz, welche aus einem zu hoch erhitzten Brommethyl-furfurol entsteht.

Bei der experimentellen Ausführung dieser Arbeit hatte ich mich der geschickten Hilfeleistung meines Assistenten Dr. B. Schöner zu erfreuen.

### 382. H. Erdmann und C. Schaefer: Trockne Destillation von Cellulose.

[Mitteilung a. d. Universitätslaboratorium für angew. Chemie zu Halle a. S.]  
(Eingegangen am 4. August 1910.)

Die Produkte der trocknen Destillation reiner Cellulose sind unseres Wissens bisher keiner eingehenden wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen worden.

Ein näheres Studium dieser flüchtigen Produkte erschien uns namentlich auch im Hinblick auf die noch unbekannt Konstitution der Cellulose von Interesse, und wir berichten nachfolgend über die bislang gewonnenen Resultate<sup>1)</sup>.

Als Ausgangsmaterial diente für unsere Versuche Filtrierpapier, welches in Mengen von je 1 kg in einer kupfernen Retorte erhitzt wurde. Daß bei diesem Schwelprozeß gasförmige Produkte, Schwelwasser und Teer entstehen, ist auf Veranlassung von Krey in Webau bereits von Ed. Graefe festgestellt worden<sup>2)</sup>.

Bei der Wahl des Ausgangsmaterials ist zu beachten, daß das gewöhnliche Filtrierpapier des Handels gewisse Verunreinigungen enthält, die aber nur Bruchteile eines Prozentes betragen. Hierzu gehört einmal ein gewisser Fettgehalt. Er betrug bei der verwendeten Papiersorte, sogen. schwedischem Filtrierpapier, 0.35 %, wie durch Extraktion mit Äther im Soxhlet-Extraktionsapparat ermittelt wurde. Aus diesem Fettgehalte erklärt es sich, daß durch trockne Destillation solchen Filtrierpapiers bei verstärkter Hitze ein wenig eines Gemenges höherer Fettsäuren übergeht, aus welchem Palmitinsäure isoliert wurde.

Eine weitere Verunreinigung des gewöhnlichen Filtrierpapiers bildet eine stärkeartige, Jod-Jodkalium blaufärbende Substanz<sup>3)</sup>. Es

<sup>1)</sup> Ausführlicher sind diese niedergelegt in der Dissertation von C. Schaefer, Halle a. S. 1909.

<sup>2)</sup> Kleins Handb. f. d. deutsch. Braunkohlenbergbau, Halle a. S. 1907, S. 27, sowie Zeitschrift »Braunkohle« 6, 222 [1907].

<sup>3)</sup> Matthes und Streitberger, diese Berichte 40, 4197 [1907].