

**145. Emil Fischer und Hans v. Neyman:
Notiz über ω -Chlormethyl- und Äthoxymethyl-furfurol.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. März 1914.)

Vor 15 Jahren haben H. Fenton und M. Gostling¹⁾ die interessante Beobachtung gemacht, daß verschiedene Hexosen und ganz besonders leicht die Fructose durch Behandlung mit einer ätherischen Lösung von Bromwasserstoff ω -Brommethyl-furfurol liefern. Auf ähnliche Art erhielten sie später die entsprechende Chlorverbindung, und als beste und billigste Darstellung für diesen Körper empfahlen sie die Zersetzung von Filtrierpapier durch eine warme Lösung von Salzsäure in Kohlenstofftetrachlorid, wobei die Ausbeute ca. 10 % vom Gewicht der Cellulose beträgt.

Für einen bestimmten Zweck hatten wir größere Mengen dieses Materials nötig, und wir haben deshalb ein bequemeres Verfahren dafür ausgearbeitet. Es besteht darin, Rohrzucker mit konzentrierter wäßriger Salzsäure (D. 1.19) möglichst rasch auf etwa 70° zu erhitzen, dann abzukühlen, zu neutralisieren und auszuäthern.

Wie Fenton und Gostling weiter gezeigt haben, ist das Halogen in diesen Körpern sehr beweglich und läßt sich leicht durch Acetyl, Benzoyl oder Hydroxyl ersetzen. Ferner hat E. Erdmann²⁾ beobachtet, daß in alkoholischer Lösung aus dem Brommethyl-furfurol durch Silbernitrat ein »Äthoxymethyl-furfurol als fruchtartig riechendes, im hohen Vakuum unzersetzt destillierendes Öl gebildet wird« und in der unter Leitung von Erdmann ausgeführten Arbeit von Curt Schäfer³⁾ ist auch ein krystallisiertes Semioxamazon, $C_{10}H_{13}N_3O_4$, des Aldehyds beschrieben. Wir sind diesem Äthoxymethyl-furfurol auf andrem Wege begegnet, als wir versuchten, das Chlor- oder Brommethyl-furfurol durch alkoholische Salzsäure in das entsprechende Acetal zu verwandeln. Es hat sich dann ferner ergeben, daß die beiden Halogenkörper sich schon mit Alkohol allein in Äthoxymethyl-furfurol umsetzen, und daß die Reaktion beschleunigt wird durch gleichzeitige Neutralisation des entstehenden Halogenwasserstoffs mit milden Basen, z. B. Bariumcarbonat.

Wir haben den Besitz größerer Mengen des Präparates benutzt, um die oben erwähnten, kurzen Angaben Erdmanns und seines Schülers über die Eigenschaften zu ergänzen und einige Derivate, z. B. Semicarbazon, Diäthylacetal und die zugehörige Äthoxymethylbrenzschleimsäure, zu bereiten.

¹⁾ Soc. 75, 423; 79, 361 u. 807.

²⁾ B. 43, 2391 [1910].

³⁾ Inauguraldiss. »Zur trocknen Destillation der Cellulose«, Halle a. S. 1909.

Darstellung des ω -Chlormethyl-furfurols.

Für die Ausbeute ist es wesentlich, daß die Zersetzung des Zuckers durch die Salzsäure rasch vonstatten geht und das Produkt der Wirkung der warmen Säure schnell entzogen wird. Dem entspricht folgende Vorschrift:

200 g zerkleinerter Rohrzucker werden in 1400 ccm rauchender Salzsäure (1.19), die schon auf etwa 40° vorgewärmt ist, gelöst und dann möglichst schnell auf 75—80° erhitzt, bis kräftige Schaumbildung eintritt. Die ganze Operation soll nicht mehr als 15 Minuten dauern.

Jetzt gießt man sofort auf 600 g Eis, neutralisiert den größten Teil der Salzsäure durch 200 g calcinierter Soda und extrahiert die tiefdunkle, trübe Flüssigkeit dreimal mit je 300 ccm Äther. Die Abtrennung des Äthers wird erschwert durch Bildung einer Emulsion. Man läßt deshalb die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abfließen und klärt die ätherische Emulsion durch Zusatz von gepulvertem, entwässertem Natriumsulfat. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit wenig Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet.

Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das beim Abkühlen auf 0° und Eintragen von Impfkristallen zum größten Teil krystallinisch erstarrt. Die Masse wird durch Aufstreichen auf porösen Ton von öligen Bestandteilen befreit. Diese braungelben Krystalle können direkt für die Darstellung von Äthoxymethyl-furfurol benutzt werden. Es verdient bemerkt zu werden, daß sie nicht haltbar sind, sondern sich schon im Laufe von 1—2 Tagen unter teilweiser Zersetzung schwarz färben. Ausbeute 35—40 g. Wir haben diese Operation wiederholt auch mit 1 kg Rohrzucker ausgeführt, wobei die Temperatur der Lösung nur auf 70—72° gebracht wurde und das ganze Erhitzen etwa ½ Stunde dauerte. Die Ausbeute betrug 160—200 g.

Zur Reinigung des Chlormethyl-furfurols genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 90°). Die schwach gelben Krystalle zeigten den von Fenton und Gostling angegebenen Schmp. 37—38°.

ω -Äthoxymethyl-furfurol, $C_2H_5.O.CH_2.C_4H_3O.CO.H$.

Die Umsetzung des Chlorkörpers mit Alkohol erfolgt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen und wird begünstigt durch Anwesenheit von schwachen Basen, z. B. Calcium- oder Bariumcarbonat. Deshalb werden 200 g roher Chlorkörper in 1400 ccm Alkohol gelöst, mit 200 g Bariumcarbonat versetzt und auf dem Wasserbade bis nahe zum Sieden erhitzt. Sobald der Eintritt der Reaktion sich durch lebhaft Gasentwicklung bemerkbar macht, entfernt man den

Kolben vom Wasserbad und läßt unter häufigem Umschütteln stehen, bis die Temperatur auf etwa 40° gesunken ist. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man dann noch 1—2 Stunden unter Rückfluß und häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Zum Schluß muß die Reaktion der Flüssigkeit neutral sein, im andren Falle ist noch Bariumcarbonat zuzufügen. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, der Rückstand mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat durch Eindampfen unter vermindertem Druck vom größten Teil des Alkohols befreit. Das zurückbleibende Öl wird in Äther gelöst, mit wenig Wasser gewaschen, dann die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand (ca. 220 g) unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt liegt unter 8.5 mm bei 114—115°. Zur Gewinnung eines analysenreinen Öles ist es erforderlich, größere Mengen, mindestens 100 g sorgfältig zu fraktionieren, da die letzten Spuren Wasser nur schwierig zu entfernen sind.

0.1384 g Sbst.: 0.3155 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₈H₁₀O₃ (154.08). Ber. C 62.31, H 6.54.

Gef. » 62.17, » 6.45.

Das Äthoxymethyl-furfurol hat einen schwachen, aber sehr feinen, fruchtäther-artigen und etwas an Camillen erinnernden Geruch. Es löst sich in kaltem Wasser in ziemlich erheblicher Menge und wird durch Kochsalz daraus abgeschieden. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig. In rauchender Salzsäure löst es sich schon in der Kälte leicht. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich schon bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen blau bis grünblau. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich unter Erwärmung und gibt bald eine schmutzig dunkle Färbung. Diese Lösung gibt nach längerem Aufbewahren beim Verdünnen mit Wasser einen fast schwarzen, amorphen Niederschlag. In kalter Salpetersäure (1.4) löst es sich fast farblos, beim Erwärmen tritt starke Oxydation ein. Es färbt fuchsin-schweflige Säure stark rotviolett. Die Fehlingsche Lösung reduziert es beim Kochen ziemlich stark und wenn genügend Kupferlösung vorhanden ist, so scheidet sich Kupferoxydul ab, während die Mutterlauge rotbraun gefärbt ist.

Semicarbazon, C₂H₅.O.CH₂.C₄H₂O.CH:N.NH.CO.NH₂.

1 g Äthoxymethyl-furfurol wird in 20 ccm Wasser und etwas Alkohol gelöst. Dazu gibt man je 1 g Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat in wenig Wasser gelöst. Nach kurzem Stehen krystallisiert das Semicarbazon in kleinen, schmalen, schwach gelb gefärbten Prismen aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle wird es völlig rein und farblos erhalten. Schmp. 169° (korr.). Ausbeute 1.2 g. Das Produkt ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem. In Äther,

kaltem Alkohol und Chloroform ist es mäßig löslich, leicht dagegen in heißem Alkohol.

0.1700 g Sbst.: 0.3189 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 27.6 ccm Stickgas (19°, 760 mm, über 33-prozent. KOH).

C₉H₁₃N₂O₂ (211.13). Ber. C 51.15, H 6.20, N 19.91.
Gef. » 51.16, » 6.22, » 20.00.

Äthylacetal des Äthoxymethyl-furfurols.

Seine Bereitung gelingt leicht nach dem Verfahren von Claisen:

15 g frisch destillierten Aldehyds werden mit 15 g absolutem Alkohol, 15 g frisch destilliertem Orthoameisensäure-äthylester und 0.3 g trockenem Salmiak gemischt und 10 Minuten am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht. Nachdem dann der größte Teil des Alkohols und des gebildeten Ameisensäureesters abdestilliert ist, wird der Rückstand mit Wasser und Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Ausbeute etwa 17 g. Da das Produkt Fehlingsche Lösung noch schwach reduzierte und mithin noch etwas Aldehyd enthielt, so wurde die ätherische Lösung des Öles mit einem wäßrigen Gemisch von Hydroxylamin-chlorhydrat und *n*-Natronlauge $\frac{1}{2}$ Std. geschüttelt, abgehoben, nochmals mit sehr verdünnter Natronlauge und zuletzt mit Wasser gewaschen, dann mit Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagen des Äthers im Vakuum destilliert. Sdp. 126° bei 8—9 mm. Ausbeute 12 g.

0.1258 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0977 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄ (228.16). Ber. C 63.11, H 8.84.
Gef. » 63.22, » 8.69.

Das Präparat ist ein farbloses Öl von sehr schwachem Geruch und in Wasser schwer löslich.

ω-Äthoxymethyl-brenzschleimsäure,

C₂H₅.O.CH₂.C₄H₂O.COOH.

10 g Äthoxymethyl-furfurol werden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit überschüssigem, frisch gefällttem Silberoxyd (aus 30 g Silbernitrat) versetzt und unter häufigem Umschütteln 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion zu, saugt ab und extrahiert das Filtrat zur Entfernung nicht saurer Produkte mit Äther. Die wäßrige Lösung wird mit Schwefelsäure übersättigt und die Äthoxymethyl-brenzschleimsäure ausgeäthert, dann die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald krystallinisch. Ausbeute 6.2 g. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin erhält man farblose Nadeln, die zur Analyse unter 12 mm bei etwa 50° getrocknet wurden.

0.1504 g Sbst.: 0.3122 g CO₂, 0.0805 g H₂O.

C₆H₁₀O₄ (170.08). Ber. C 56.44, H 5.93.
Gef. » 56.61, » 5.99.

Die Säure schmilzt bei 62°. Sie schmilzt auch beim Übergießen mit kaltem Wasser und löst sich darin in ziemlich erheblicher Menge. Noch leichter wird sie von heißem Wasser aufgenommen. Aus der wäßrigen Lösung wird sie durch Chlornatrium ölig gefällt. Der Geschmack ist sauer. In kleiner Menge rasch erhitzt, destilliert sie zum Teil unzersetzt, während der Rückstand sich bräunt und schließlich schwärzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit dunkler Farbe, und beim Verdünnen mit Wasser fällt eine dunkle, humusartige Masse. Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Säure scheidet auf Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches Silbersalz ab. Kocht man die wäßrige Lösung der Säure mit überschüssigem gefällttem Kupferoxyd, so krystallisiert aus dem genügend eingeeengten Filtrat allmählich ein blaues Kupfersalz in mikroskopischen ziemlich flächenreichen Formen. Die mit Calciumcarbonat gekochte, wäßrige Lösung der Säure gibt beim völligen Eindunsten das Calciumsalz als krystallinische Masse, die aus mikroskopisch feinen, vielfach rautenartig verwachsenen Nadelchen besteht und in Wasser sehr leicht löslich ist.

146. R. F. Weinland und Karl Binder: Über Eisenverbindungen der Phenole. VI. Über Salze einer Alizarin-ferrisäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 16. März 1914.)

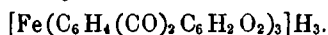
In den beiden ersten Mitteilungen¹⁾ hatten wir über Alkalisalze zweier Brenzcatechin-ferrisäuren berichtet, nämlich der tiefroten Tribrenzcatechin-ferrisäure (I) und der violetten Dibrenzcatechin-ferrisäure (II).



Von diesen zeichnete sich die Tribrenzcatechin-ferrisäure durch große Beständigkeit in alkalischer Lösung aus, dagegen wurde sie schon von verdünnten Mineralsäuren sogleich in Brenzcatechin und das betreffende Ferrisalz gespalten.

Im Folgenden berichten wir über Salze der Ferrisäure einer anderen *o*-Dioxyverbindung, nämlich des Alizarins.

Diese Alizarin-ferrisäure entspricht der oben erwähnten roten Tribrenzcatechin-ferrisäure, sie enthält auf 1 Atom Eisen 3 Mol. Alizarin und ist daher wie jene dreibasisch:



¹⁾ B. 45, 148 u. 1113 [1912].