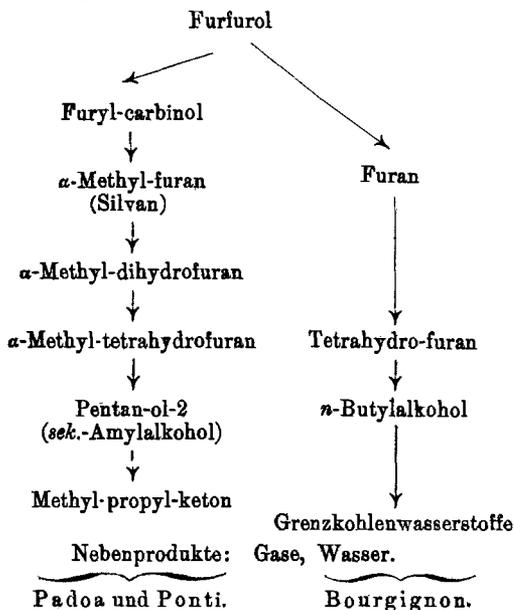


**15. Hans Pringsheim und Hartmut Noth:
Über Versuche zur katalytischen Reduktion des Furfurols.**

(Eingegangen am 10. Dezember 1919.)

Nach den Versuchen von Padoa und Ponti¹⁾ sowie denjenigen der Verfasser hat die katalytische Reduktion des Furyl-carbinols und Furfurols nach Sabatier und Senderens bei 190–200° und nach denen von Bourgignon²⁾ die des Furans bei 170° zu den folgenden Resultaten geführt:

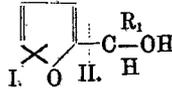


Dabei ist zu berücksichtigen, daß Padoa und Ponti der Nachweis des Furans als Produkt der katalytischen Reduktion des Furfurols nur sehr ungenügend geglückt ist. Unsere mit umfangreicheren Mitteln ausgeführten Versuche haben dazu geführt, das Furan als eines der wesentlichen katalytischen Reduktionsprodukte des Furfurols nachzuweisen, so daß jetzt die Brücke von den Versuchen Padoas und Pontis zu denen Bourgignons geschlagen ist. Der Reaktionsverlauf ist also ein ziemlich komplizierter. Es laufen vornehmlich neben einander: Die Reduktion der Aldehyd-Seitenkette bis zur Methylgruppe, die Abspaltung der Seitenkette und die Hydrierung der

¹⁾ R. A. L. [5] 15, II 610/15 [1906]; vergl. C. 1907, I 570.

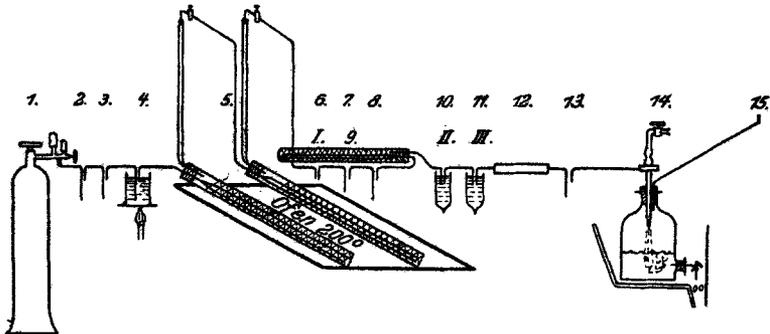
²⁾ Bull. Soc. Chim. Belg. 22, 89 [1908]; C. 1908, I 1630.

hierbei gebildeten Produkte. Schließlich kann auch eine Ringsprengung eintreten, wie das folgende Schema zeigt:



- | | | |
|------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------|
| I. Ausgehend vom Furan | → <i>n</i> -Butylalkohol | Bourgignon. |
| » Methyl-furan | → <i>sek.</i> -Amylalkohol | } Padoa u. Ponti. |
| oder Furyl-carbinol | | |
| | Methyl-propyl-keton | |
| Ausgehend vom Äthyl-furyl-carbinol | → Propyl-oxy-butadien | } Douris ¹⁾ |
| | ↓ | |
| | Propyl-oxy-butan | |
| | ↓ | |
| | Dipropyl-keton | |
| II. Ausgehend vom Furfurol | } → Furan | } Padoa u. Ponti
sowie Verfasser. |
| oder Furyl-carbinol | | |

Nach ausgedehnten Versuchen haben wir die hierbei gesammelten Erfahrungen zu der folgenden Versuchsanordnung verdichtet.



- | | |
|--|--|
| 1. Wasserstoff-Bombe | 7. } Zwei Waschflaschen mit wäßri- |
| 2. Waschflasche mit KMnO_4 | 8. } gem. essigsauerm Phenyl-hydrazin |
| 3. » konz. H_2SO_4 | 9. Natronkalkrohr |
| 4. Furfurol-Verdampfer (Wasch- | 10. Kondensflasche II. (-80°) |
| flasche mit Furfurol in Glyce- | 11. » III. (-180°) |
| rinbad von etwa 165°) | 12. Natronkalkrohr |
| 5. Volhard-Ofen mit Naphthalin- | 13. Waschflasche mit konz. H_2SO_4 |
| Füllung; Katalysatorrohre mit | 14. Wasserstrahlpumpe mit |
| Rückfluß-Einrichtung | 15. Einrichtung zur Abscheidung des |
| 6. Leere Kondensflasche I. ($+15^\circ$) | überschüssigen Wasserstoffs. |

¹⁾ C. r. 157, 722 [1913]; vergl. C. 1913, II 2046.

Sie verstärkte die Reduktionswirkung des Katalysators nach Möglichkeit, um zu verhindern, daß beträchtliche Mengen an Furfurol unreduziert mit übergetrieben wurden. Vornehmlich wurde dies durch die Einschaltung einer Rückflußkühlung hinter den mit dem Katalysator versehenen Eisenrohren erreicht. In der leeren Vorlage 6) sammelte sich hauptsächlich das bei der Reaktion in erheblicher Menge entstehende Wasser an. In den Waschflaschen 7) und 8), welche mit einer wäßrigen Lösung von essigsauerm Phenyl-hydrazin beschickt war, sollte unreduziertes Furfurol zurückgehalten werden. Naturgemäß mußten hier auch andere, etwa mit übergehende Aldehyde der Kondensation unterliegen; jedoch ist es uns nicht gelungen, aus dem sich in geringer Menge abscheidenden öligen Gemisch ein krystallisiertes und einheitliches Produkt zu erhalten. Das Natronkalkrohr 9) diente zum Abfangen etwa nicht kondensierten Wassers. Die Hauptmenge der faßbaren Reaktionsprodukte wurde in einer mit Kohlensäure-Alkohol-Mischung, auf -80° gekühlten Vorlage 10) und einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß 11) aufgefangen, während das Natronkalkrohr 12) und die mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche 13) dazu dienten, den Rückstrom von Wasserdampf aus der am Ende angeschlossenen Saugvorrichtung zu verhindern. Die Saugvorrichtung diente dazu, in der verhältnismäßig langen und großen Widerstand bietenden Apparatur die Druckverhältnisse auszugleichen, da der Druck sonst in der Nähe der Wasserstoff-Bombe ein verhältnismäßig hoher gewesen wäre. Unter diesen Umständen hätten sich Undichtigkeiten nicht vermeiden lassen. Die Eisenrohre, welche das nach der üblichen Weise hergestellte Reduktionsmittel trugen, ruhten in einem Volhard-Ofen, welcher durch siedendes Naphthalin auf 200° erhitzt wurde. Die Rohre besaßen die Eigentümlichkeit, daß der Weg des Furfurol-Wasserstoff-Gemisches in dem Eisenrohr verdoppelt wurde; dies geschah dadurch, daß in das Eisenrohr ein Glasrohr mit Hilfe eines Kittes von Glycerin, Bleioxyd und Mennige eingedichtet wurde, das bis nahe an den Boden reichte und ebenfalls mit den Tonstückchen gefüllt war, die den Katalysator trugen.

Die niedrig siedenden Kondensate sind homogene, überaus leicht bewegliche und flüchtige, farblose Flüssigkeiten von spezifischem Geruch. Bei den niedrigst siedenden Anteilen ist dieser ätherisch oder terpentin-artig, bei den höher siedenden mehr benzin- oder ligroin-ähnlich und oft unangenehm. Die Substanzen sind leichter als Wasser, von dem sie nur geringe Teile aufzunehmen vermögen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther. Beim Kühlen in Äther-Kohlensäure-Mischung scheiden sich farblose Krystalle ab. Wenn diese zwischen -10° und -20° schmel-

zen, bilden sich an ihrer Oberfläche zahlreiche Gasblasen, als ob die Flüssigkeit zu sieden beginne. Beim Kühlen mit flüssiger Luft erstarrt die ganze Masse, ohne deutliche Krystallformen zu zeigen. Beim längeren Stehen nehmen die Flüssigkeiten langsam eine gelbbraune Färbung an. Ätherische Bromlösung wird unter kräftiger Bromwasserstoff-Entwicklung um so rascher entfärbt, je niedriger die Probe siedet. Mit elementarem Brom geht die Reaktion äußerst heftig unter Abscheidung eines braunschwarzen Öles vor sich. Permanganatlösung wird um so stärker entfärbt, je höher das Material siedet. Alkoholische Jodlösung wird nicht verändert. Mit rauchender Salzsäure tritt Dunkelfärbung ein. Durch metallisches Natrium werden die Gemische selbst bei Siedetemperatur nicht angegriffen; ebensowenig reagieren sie mit Lösungen von essigsaurem Phenylhydrazin oder Natriumbisulfit. Ihr Sauerstoff kann also weder hydroxyl- noch carbonylartig, sondern nur ätherartig gebunden sein. Die weitere Trennung der Gemische durch Rektifikation ist ziemlich mühsam. Schon beim Anwärmen auf Zimmertemperatur beginnt unter -10° ein Teil der frischen Mischung zu sieden. Nach mehrmaligem Fraktionieren vermittelt eines sechskugeligen Aufsatzes nach Henniger, wobei die Destillate durch Kühlung mit Äther-Kohlensäure-Gemisch kondensiert wurden, waren 30 ccm der Flüssigkeit in folgende Teile zerlegt:

Siedepunkt unter 30.5°	0.6 ccm
» $30-35^{\circ}$	11.9 »
» $35-42^{\circ}$	4.2 »
» $42-50^{\circ}$	1.6 »
» $50-60^{\circ}$	0.5 »
» $60-62^{\circ}$	0.3 »
» $62-75^{\circ}$	1.5 »
» $75-81^{\circ}$	0.5 »
» über 81°	7.3 »
	28.4 ccm

Bei fortgesetzter Rektifikation wurde eine bei $31-32^{\circ}$ siedende Flüssigkeit gewonnen, welche die folgende Zusammensetzung zeigte:

0.1752 g Sbst.: 0.4507 g CO_2 , 0.0978 g H_2O . — 0.1631 g Sbst.: 0.4200 g CO_2 , 0.0918 g H_2O . — 0.1551 g Sbst.: 0.3987 g CO_2 , 0.0929 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ (68.05). Ber. C 70.56, H 5.92.

Gef. » 70.18; 70.25, 70.18, » 6.25, 6.26, 6.70.

Zusammensetzung, Siedepunkt, chemisches und physikalisches Verhalten sprechen dafür, daß Furan (Sdp. $31-32^{\circ}$) vorliegt. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird grün gefärbt.

Eine andere Fraktion vom Sdp. $67-70^{\circ}$ gab die folgenden Werte:

0.1643 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.1427 g H₂O.

C₅H₈O (84.09). Ber. C 71.38, H 9.59.
Gef. > 70.98, > 9.72.

Zusammensetzung und Siedepunkt lassen auf α -Methyl-dihydrofuran schließen. Lipp¹⁾, der ein α -Methyl-dihydrofuran als Anhydrid des Aceto-propylalkohols erhielt, gibt an, daß dieses sich mit Phenyl-hydrazin lebhaft verbinde. Es ist dies bei dem vorliegenden Produkt, selbst bei geringem Erwärmen, nicht der Fall.

Die Fraktion 64–65^o, in welcher α -Methyl-furan (Silvan) vermutet werden könnte, ergab:

C 69.57, H 7.20.
• 70.88, > 7.48,

während berechnet sind für C₅H₈O α -Methyl-furan (Sdp. 63–64^o)

C 73.15, H 7.37,

C₄H₆O Dihydro-furan (Sdp. 67–69^o)

C 68.53, H 8.63.

Wahrscheinlich lag ein Gemisch von α -Methyl-furan und Dihydro-furan vor.

Da die höhersiedenden Fraktionen schon von Padoa und Ponti untersucht sind, konnte auf ihre Bearbeitung verzichtet werden.

16. Fritz Ephraim: Über Additionsprodukte von Schwefeldioxyd an Alkalijodide (Alkalijodid-sulfone).

(Eingegangen am 3. Dezember 1919.)

Die HHrn. de Forcrand und Taboury²⁾ veröffentlichen eine Untersuchung über Alkalijodid-sulfone, ohne die auf den gleichen Gegenstand bezügliche ausführliche Arbeit von Kornblum und mir³⁾ zu berücksichtigen. Sie kommen dabei zu wesentlich anderen Resultaten als wir, und da ich keinen Grund habe, an der Richtigkeit der unseren zu zweifeln, so möchte ich kurz auf den bestehenden Widerspruch aufmerksam machen, damit nicht etwa Stillschweigen als Anerkennung gedeutet werde. Die HHrn. de Forcrand und Taboury haben für alle ihre Verbindungen gleichmäßig die Formel MeJ.3SO₂ aufgestellt, während wir teils höheren, teils niederen Gehalt an Schwefeldioxyd fanden und in einigen Fällen die Existenz mehrerer, sogar durch ihre Farbe verschiedener Additionsprodukte erwiesen haben, die ihnen entgangen sind.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ B. 22, 1200 [1889].

²⁾ C. r. 168, 1253 [1919]; 169, 162 [1919]

³⁾ B. 49, 2007 [1916].