

193. Heinrich Wienhaus: Hydrierung des Furfuralkohols und des Furfurols zu Tetrahydro-furfuralkohol.

[Aus dem Allgemeinen Chem. Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Juli 1920.)

Die Furan-Verbindungen haben in den letzten Jahren erhöhte Bedeutung gewonnen, seit das Furfurol als Nebenprodukt der Industrie, im besonderen bei der Herstellung von Holz Spiritus aus Sägemehl in so großen Mengen erhalten wird, daß man nach einer geeigneten Verwendung Umschau hält¹⁾.

Vor zehn Jahren habe ich die Hydrierung des Furfurols mit kolloidalem Palladium in wäßriger Lösung nach dem Verfahren von Paal, sowie unter Anwendung von 1 Atm. Überdruck nach dem Verfahren von Skita versucht. Es wurde die Aufnahme der zur Aufhebung der beiden Äthylen-Bindungen des Furanringes berechneten Menge Wasserstoff (z. B. rund 1 l auf 2 g Furfurol) erreicht, doch erwies sich das Produkt als nicht einheitlich, woraus hervorgeht, daß die Aldehydgruppe bei der Reaktion nicht unbeteiligt bleibt. Ich habe darum zunächst am Furfuralkohol Bedingungen, Verlauf und Produkte der Reaktion studiert, um danach auf das Furfurol zurückzukommen.

An anderen Stoffen hatte ich schon gefunden, daß der Furanring an sich leicht Wasserstoff aufnimmt, wobei glatt die entsprechenden Tetrahydro-Verbindungen entstehen. Gemeinsam mit H. Sorge²⁾ habe ich die Hydrierung der Brenzschleimsäure bereits beschrieben.

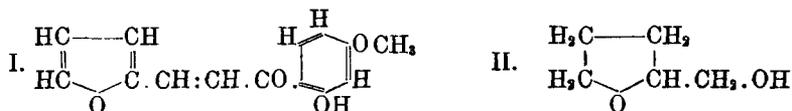
Die bei dieser Gelegenheit erwähnten früheren Feststellungen von Padoa und Ponti, sowie von Bourguignon, daß bei der Hydrierung von Furfurol, Furfuralkohol und Furan nach dem Nickel-Verfahren, also bei erhöhter Temperatur, auch viel Abspaltungs- und Ringaufspaltungsprodukte entstehen, sind seither von R. Douris³⁾

¹⁾ Auf ein Angebot in der Ch.-Ztg. vom 30. August 1913 S. V hin konnte ich aus London von der Firma A. u. M. Zimmermann Furfurol zu einem weit geringeren Preise als dem damals noch in Deutschland geltenden beziehen. Im Jahre 1917 erging ein Preisausschreiben des Kriegsausschusses für Ersatzfutter, s. B. 50, 854 [1917]. Über die Nebengewinnung des Furfurols vergl. ferner H. Pringsheim und E. Kuhn, Z. Ang. 32, 286 [1919], Einleitung.

²⁾ B. 46, 1927 [1913].

³⁾ C. r. 157, 722; C. 1913, II 2046. Nachgewiesen wurde in dem Produkt Propyl-oxy-butan, Propyl-oxy-butadien, Dipropylketon und ein Glykol $C_7H_{16}O_2$ neben Äthyl-tetrahydrofuryl-carbinol.

am Äthyl-furyl-carbinol und in jüngster Zeit von H. Pringsheim und H. Noth¹⁾ am Furfurol bestätigt worden. Angesichts meiner günstigen Ergebnisse der Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur fällt die Angabe von G. Bargellini und G. Martegiani²⁾ auf, daß Fural-päonol (I.) und Fural- α -acetyl-pyrrol trotz großen Überschusses



von Palladium-Schwarz und tagelangen Einleitens von Wasserstoff nur an der Äthylen-Bindung, nicht aber im heterocyclischen Ring, hydriert werden.

Meine mit H. Sorge ausgeführten und auch auf das Oxymethyl-furfurol und seine Derivate ausgedehnten Versuche habe ich nach Unterbrechung durch den Krieg gemeinsam mit Hrn. cand. chem. G. Deihle wieder aufgenommen. Sie sollen nach genügender Abrundung bekannt gegeben werden. Heute teile ich nur meine vorwiegend schon früher gemachten Erfahrungen mit.

1. Hydrierung des Furfuralkohols; Tetrahydro-furfuralkohol und Derivate.

Beim ersten Versuch wurde 0.05 g Paalsches Palladium in 15 ccm Wasser in der Schüttel-Ente mit Wasserstoff gesättigt, dann mit 0.5 g reinem Furfuralkohol (Sdp. 171°) geschüttelt, der aus Furfurol mit Natronlauge nach Wissell und Tollens³⁾ dargestellt und durch Einwirkung von Semicarbazid-Mischung und folgende Wasserdampf-Destillation (nach Zugabe von Soda) von Furfurol befreit⁴⁾ war.

Absorption von Wasserstoff in

Minuten	10	20	30	40	50	60	90	225	über Nacht
ccm	66	117	148	172	196	213	230	250	253.

Diesem gefundenen Werte 253 ccm (26°, 750—25 mm) steht gegenüber der berechnete 228.5 ccm (0°, 760 mm) oder 257 ccm (26°, 750—25 mm), der

¹⁾ B. 53, 114 [1920]. Es wurde viel Furan festgestellt, das bei 200° gebildet war. — Beim Überleiten über Nickel bei 270° gleichen sich nach Padoa und Ponti Benzaldehyd und Furfurol in der Abspaltung von Kohlenoxyd unter Bildung von Benzol bzw. Furan.

²⁾ C. 1913, I 295. — Über Versuche mit den den Furan verwandten Pyrrol-Verbindungen s. K. Heß, B. 46, 3116 [1913].

³⁾ A. 272, 293 [1892]. Vergl. Erdmann, B. 35, 1855 [1902].

⁴⁾ Ein so gereinigter Furfuralkohol rötet Anilinacetat-Papier nicht im geringsten mehr. Das Präparat von Wissell und Tollens hat wohl noch Furfurol enthalten.

0.5 g Furfuralkohol bei Aufnahme von 4 H auf 1 Mol $C_5H_6O_2$ entspricht. Es sind also quantitativ beide Doppelbindungen des Furanringes aufgehoben worden.

In zwei weiteren Versuchen wurden jedesmal 24.5 g = $\frac{1}{4}$ Mol Furfuralkohol mit 10 ccm 4-proz. Palladiumchlorür-Lösung, etwas Gummi-arabicum-Lösung (nach Skita) und Natronlauge zur Neutralisation der aus dem Chlorür frei werdenden Salzsäure¹⁾ geschüttelt. Das Absorptionsbild bei einem der Versuche war nun in:

Stunden	3	6	20	52	76	98	140	170
ccm	1000	1200	1650	2350	6300	9000	11450	11600.

Zur Belegung waren nach der 3. bis 7. Ableseung noch jedesmal 5 ccm der Palladiumchlorür-Lösung zugesetzt worden. Nach Abzug von rd. 200 ccm für die Katalysatorflüssigkeit²⁾ bleiben 11400 ccm (15°, 750 mm) gleich etwa 10300 ccm (0°, 760 mm) für den Furfuralkohol; für $\frac{1}{4}$ Mol und Aufnahme von 4 H von 1 $C_5H_6O_2$ berechnen sich 11120 ccm (0°, 760 mm).

Neuerdings habe ich noch festgestellt, daß sich Furfuralkohol auch unverdünnt gut hydrieren läßt, wenn man ihn mit Palladium-Tierkohle (nach Mannich³⁾) und Wasserstoff schüttelt. So wurden von 24.5 g Furfuralkohol binnen 5 Stdn. 3000 ccm Wasserstoff aufgenommen. Doch war es auch hier nötig, später wiederholt frischen Katalysator zuzugeben (aufgeschwemmt in Äther, der durch Evakuieren der Ente wieder entfernt wurde). Von vornherein wurde ein wenig kalzinierte Soda mit in die Ente gebracht. Nach Sättigung mit Wasserstoff wurde der hydrierte Alkohol einfach vom Katalysator abgesogen, dann destilliert.

Diese letzte Hydrierungsweise empfiehlt sich, weil in den anderen Fällen das Hydrierungsprodukt sich nicht wie sonst üblich vom Wasser trennen ließ. Trotz mehrmaligen Ausschüttelns ging aus der vom Palladium abfiltrierten wäßrigen Flüssigkeit nur ein Bruchteil (etwa $\frac{1}{10}$) des neuen Alkohols in Äther. Ebenso blieb noch die Hauptmenge im Kolben zurück, als ein Teil des Wassers abdestilliert wurde. Furfuralkohol destilliert bekanntlich mit Wasserdampf leicht über. Es wird dadurch sehr wahrscheinlich, daß der Tetrahydrofurfuralkohol ein Hydrat bildet⁴⁾.

1) Furfuralkohol ist bekanntlich schon gegen Spuren Säure sehr empfindlich.

2) Nach besonderen Versuchen beanspruchte 1 g zugleich mit Gummi arabicum in etwa 100 ccm Wasser gelöstes Palladiumchlorür allein einmal 157, ein anderes Mal 170 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm).

3) C. Mannich und E. Thiele, Ber. Pharm. Ges. 26, 37 [1916]: »Über vollständig hydrierte Fette«.

4) Literatur über Alkohol-Hydrate s. Lehrbuch von Meyer-Jacobson, I¹ 208 und 229 [1907]. Auch vom Äthoxymethyl-furfurol, einem Aldehyd, heben E. Fischer und H. v. Neyman, B. 47, 975 [1914], hervor, daß

Er kam aus dem Wasser erst ziemlich vollständig heraus, als die Flüssigkeit mit Pottasche gesättigt wurde. Die Alkoholschicht gab trotz längerer Berührung mit geschmolzener Pottasche bei der Destillation einen Vorlauf von Wasser und siedete dann unscharf von 170—195°; etwa 12 % blieben als höher siedendes Polymerisat im Kolben zurück¹⁾. Das Destillat destillierte ich noch zweimal im Vakuum. Von den nunmehrigen Fraktionen 1. Sdp.₃₀ = 40—85°, 2. Sdp.₂₆ = 85—86°, 3. Sdp.₂₆ = 86°—Sdp.₂₃ = 95°, 4. Sdp.₂₃ = 95—130° waren 1. und 4. unerheblich, 2. doppelt so schwer wie die übrigen. Alle Destillate waren wasserklar. In der Hauptfraktion 2) lag der erwartete Tetrahydro-furfuralkohol (II.) so gut wie rein vor.
0.1244 g Sbst.: 0.2670 g CO₂, 0.1100 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.73, H 9.88.

Gef. » 58.54, » 9.89.

An einer Probe wurde festgestellt, daß die Destillation unter gewöhnlichem Druck keine erhebliche Zersetzung hervorruft.

Neuere Versuche mit Palladium-Tierkohle haben fast quantitativ Tetrahydro-furfuralkohol ergeben; es scheint, daß ein geringer Wasserzusatz die Bildung der höher siedenden Nebenprodukte zurückdrängt.

Den Eigenschaften des neuen Alkohols C₅H₁₀O₂ stelle ich die des Furfuralkohols C₅H₆O₂ gegenüber. Zur Bestimmung verwendete ich frische Destillate.

Tetrahydro-furfuralkohol:	Furfuralkohol:
Sdp. ₂₆ = 85—86°	Sdp. ₂₁ = 80°, Sdp. ₂₅ = 82—83°
	Sdp. ₄₅ = 96°
Sdp. ₇₅₀ = 177°	Sdp. ₇₅₀ = 171° ²⁾
$d_{20}^{20} = 1.054$, $d_4^{20} = 1.0544$ ³⁾	$d_{20}^{20} = 1.131$, $d_4^{20} = 1.1296$ ³⁾⁴⁾

die letzten Spuren Wasser nur schwierig zu entfernen seien. J. Hamonet, A. ch. [9] 10, 5 (C. 1916, I 1224 und 1919, I 368), bezeichnet das β -Propylol- α -tetrahydrofuran (Homologes von meinem Tetrahydro-furfuralkohol) als hygroskopisch.

¹⁾ Über die Bildung höher siedender Produkte aus Furfuralkohol schon beim Stehen mit Wasser vergl. Erdmann, B. 35, 1857 [1902].

²⁾ Die Literatur verzeichnet über Furfuralkohol nach Wissell und Tollens, A. 272, 293 [1892], Sdp. 168—170°; nach André, C. 1899, I 1162, Sdp.₁₇ = 74—74.5°, Sdp.₇₅₂ = 168.5—169.5°; nach Erdmann, B. 35, 1856 [1902], Sdp.₁₀ = 68—69°, Sdp.₁₃₋₁₄ = 77—77.5°, Sdp.₁₈ = 80°, Sdp.₇₅₈ = 170—171°; nach Padoa und Ponti, C. 1909, I 570, Sdp.₁₇ = 79°, Sdp.₂₄ = 84°.

³⁾ An verschiedenen Präparaten mit Westphalscher Wage bzw. mit Pyknometer ermittelt.

⁴⁾ Nach Wissell und Tollens, $d_{20} = 1.1355$, nach Gennari, R.A.L. [5] 3, 128 [1894], $d_4^{22.7} = 1.12824$; nach Erdmann, $d_{20}^{20} = 1.1351$.

Tetrahydro-furfuralkohol, $C_5H_{10}O < O$ zeigte bei 20^0 $n_\alpha = 1.44933$, $n_D = 1.45167$, $n_\beta = 1.45680$, $n_\gamma = 1.46138$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . . .	25.98	26.10	26.34	26.58	0.38	0.60
Ber. . . .	26.15	26.26	26.52	26.75	0.37	0.60
EM	-0.17	-0.16	-0.16	-0.17	+ 0.01	± 0.00
E \mathcal{Z}	-0.17	-0.16	-0.16	-0.17	+ 0.01	± 0.00 .

Furfuralkohol, $C_5H_6O < O \cdot \bar{2}$, hatte unter gleichen Bedingungen

$n_\alpha = 1.48108$, $n_D = 1.48477$, $n_\beta = 1.49398$, $n_\gamma = 1.50192$.

	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gef. . . .	24.71	24.87	25.27	25.61	0.56	0.91
Ber. . . .	25.15	25.32	25.71	26.05	0.56	0.90
EM	-0.44	-0.45	-0.44	-0.44	± 0.00	+ 0.01
E \mathcal{Z}	-0.44	-0.45	-0.43	-0.43	± 0.00	+ 0.01.

Der Tetrahydro-furan-Ring zeigt also eine geringe Depression. Gleiches habe ich in Übereinstimmung mit Bouguignons ¹⁾ Messung am Tetrahydro-furan auch im Falle der Tetrahydro-brenzschleimsäure gefunden: $d_{30} = 1.214$, $n_D^{20} = 1.4591$, gef. $M_D = 26.16$, ber. $M_D = 26.27$. — Daß der Furanring eine stärkere Depression aufweist, ist schon länger bekannt. Zugrunde gelegt sind meiner Berechnung die Eisenlohrschen Zahlen ²⁾ 1.639 ($H\alpha$) bis 1.662 ($H\gamma$) für ein Äther-Sauerstoffatom. Tatsächlich ist also für das Furan-Sauerstoffatom im Furfuralkohol ein um 0.44 kleinerer Wert zu setzen, also rd. $1.20 - 1.22$ ³⁾.

Verhalten bei gewöhnlicher Temperatur

Tetrahydro-furfuralkohol:

Furfuralkohol:

gegen Bromwasser:

keine Entfärbung

sofortige Entfärbung ⁴⁾

¹⁾ C., 1908, I 1630. Zu dem gefundenen $M = 19.98$ berechne ich mit den Zahlen von Eisenlohr für $C_4H_8O < M = 20.115$.

²⁾ Ph. Ch. 75, 585 [1910]. Vergl. Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch [1911], S. 128.

³⁾ G. Genuari, G. 24, I 253 [1894], R. A. L. [5] 3, I 128 [1894], fand entsprechend 0.97 am Furfuralkohol, 2.14 an der Brenzschleimsäure usw. R. Nasini und G. Carrara, G. 24, I 256 [1894], ermittelten 0.78 am Furan, 1.25 am Dimethyl-furan. Auwers erhielt im Falle des Furans $EM_D = -0.75$ (vergl. F. Eisenlohr, B. 44, 3204 [1911]: »Über die Spektrochemie von Nebervalenzen«).

⁴⁾ Brenzschleimsäure entfärbt in wäßriger Lösung ebenfalls sofort, in alkoholischer und Chloroform-Lösung dagegen nicht (ebensowenig ihr Anilid).

Brom in Petroläther:

keine Entfärbung nach 1 Sek. Umschlag in Violett, im Laufe einiger Tage Bildung einer glänzenden Kohle am Glase¹⁾

sehr verdünnte Permanganat-Lösung:

keine rasche Reduktion baldige Reduktion, Umschlag von Violettrot in Braunrot

einen mit konz. Salzsäure getränkten Fichtenspan²⁾:

keine Färbung lebhaft blaugrüne Färbung.

Tetrahydro-furfuralkohol siedet also um 6° höher als Furfuralkohol. Es ist bekannt, daß Di- und Tetrahydro-furan mit 67°³⁾ ebenfalls höher sieden als Furan mit 31.4—31.6°, daß aber — im allgemeinen wenigstens⁴⁾ — die gesättigten carbocyclischen Alkohole niedriger sieden als die zugehörigen ungesättigten.

Zu beachten ist, daß Furfuralkohol und Tetrahydro-furfuralkohol Wasser aus der Luft anzuziehen vermögen. Ein offenes Kölbchen mit 2.5 g Furfuralkohol nahm über Nacht 0.12 g an Gewicht zu statt infolge Verdunstung abzunehmen. Ein flaches Schälchen mit 2.0 g Tetrahydro-furfuralkohol wog nach 1 Stunde 0.06 g, nach 8 Stunden 0.19 g und nach 26 Stunden 0.21 g mehr; dann erst nahm infolge fortschreitender Verdunstung das Gewicht wieder ab in dem Maße, daß sich nach insgesamt 72 Stunden noch ein Mehr von 0.04 g und nach 96 Stunden ein Minus von 0.04 g gegenüber dem Ausgangsgewicht zeigte. Auch bei der refraktometrischen Bestimmung machte sich die Hygroskopizität nach kurzem Stehen an einem etwas verringerten Werte bemerkbar.

Semicarbazon des Brenztraubensäure-esters,
 $C_4H_7O.CH_2.O.CO.C(:N.NH.CO.NH_2).CH_3.$

Alkohole zu kennzeichnen durch Überführung in die Brenztraubensäure-ester und deren Umsetzung mit Semicarbazid, war die Idee

¹⁾ Das gleiche Verhalten zeigt Furyl-methyl-äther.

²⁾ Zum Nachweis des Furfuralkohols empfohlen von Erdmann, B. 35, 1858 [1902].

³⁾ Nach Bourguignon, C. 1908, I 1630 hat Tetrahydro-furan Sdp.₇₆₀ = 64—65°. Furan soll unlöslich, Tetrahydro-furan leicht oder ziemlich leicht löslich in Wasser sein (Hydrat?)

⁴⁾ Vergl. Semmler, »Die ätherischen Öle« I, 26—28 [1906]. Über Erniedrigung des Siedepunktes von Kohlenwasserstoffen durch Doppelbindungen in der Cyclopentan-Reihe, dagegen Erhöhung in der Cyclohexan-Reihe, vergl. Aschan, »Chemie der alicyclischen Verbindungen« S. 226—269 [1905].

von Bouveault¹⁾. Mein Plan, die Brenztraubensäure in dieser Reaktion durch die beständigere Lävulinsäure zu ersetzen, scheiterte daran, daß die letztere unter den üblichen Bedingungen den Alkohol (Tetrahydro-furfur- und Furfur-alkohol) nur in ganz untergeordnetem Maße veresterte, wie die Vakuum-Destillation und reichliche Bildung von Lävulinsäure-semicarbazon (Schmp. 178—180°, rasch erhitzt 185—187° unter Zersetzung, völlig löslich in Sodalösung) zeigte.

1 g Tetrahydro-furfuralkohol wurde mit 2 g zweimal frisch im Vakuum destillierter Brenztraubensäure (Sdp.₃₀ etwa 78—80°) vermischt, wobei geringe Erwärmung auftrat. Nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbade war das farblose Gemisch schwach gelblich geworden. Bei der Vakuum-Destillation bildete die überschüssig angewandte Säure bis Sdp.₁₇ = 110° den Vorlauf. Die Esterfraktion Sdp.₁₇ = 110—130° war eine wasserklare Flüssigkeit und gab mit Semicarbazid-Mischung sehr bald das Semicarbazon in weißen Blättchen, die bei 184—186° ohne Zersetzung klar schmolzen²⁾ und von Sodalösung ungelöst blieben.

0.1268 g Sbst.: 0.2204 g CO₂, 0.0740 g H₂O. — 0.1342 g Sbst.: 21.3 ccm N (10°, 756 mm).

C₉H₁₅O₄N₃. Ber. C 47.13, H 6.60, N 18.34.

Gef. » 47.41, » 6.53, » 18.28.

Grundverschieden ist das Verhalten des Furfuralkohols gegen Brenztraubensäure von dem des Tetrahydroderivats. Beim Vermischen von 1 g Alkohol mit 2 g Säure tritt augenblicklich Grünfärbung, dann freiwillige starke Erhitzung ein, und trotz Kühlens ist das Gemisch in 1—2 Minuten in eine rein tiefdunkelgrüne³⁾ elastische Masse verwandelt, die sich leicht vom Glase ablösen läßt.

Entsprechend erhielt R. Douris⁴⁾ das Acetat des Äthyl-furfuryl-carbinols nicht, sehr leicht dagegen das Acetat des Äthyl-tetrahydrofurfuryl-carbinols.

Phenyl-urethan des Tetrahydro-furfuralkohols,



0.5 g Phenylisocyanat wurden in 1—2 ccm Benzol mit 0.5 g Tetrahydro-furfuralkohol (etwa 1 : 1.2 Mol.) versetzt, die Lösung am

¹⁾ C. 1904, I 1398. Darstellung von Brenztraubensäure-estern im allgemeinen s. Simon, Bl. [3] 13, 477 [1895]; vergl. Willstätter, A. 378, 97 [1910].

²⁾ Dioxy-methyl-triazin aus Brenztraubensäure und Semicarbazid schmilzt bei 210° (206—209°) und bildet auch keine Blättchen.

³⁾ Über die Grünfärbung des Furfuralkohols mit Aldehyden und etwas Salzsäure s. Erdmann, B. 35, 1859 [1902].

⁴⁾ C. 1913, II 2046 (C. r. 157, 722).

nächsten Tage von den entstandenen weißen Kryställchen (Carbanilid, bei 233—235° zersetzt) abgossen, eingedampft und der flüssige Rückstand in Petroläther aufgenommen. Nach ein paar Tagen waren aus der Lösung winzige, flache, nicht besonders harte Kryställchen von brikkettförmigem Umriß herausgekommen, die bei 61° schmolzen, sich in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Äther leicht und in Petroläther schwer lösten. Aus Äther waren die Kryställchen größer und klar. Die Analyse zeigte das erwartete Phenylurethan des Tetrahydro-furfuralkohols an.

0.1274 g Sbst.: 0.3043 g CO₂, 0.0762 g H₂O.

C₁₂H₁₅O₃N (221.13). Ber. C 65.12, H 6.84.

Gef. » 65.14, » 6.70.

Phenyl-urethan des Furfuralkohols,



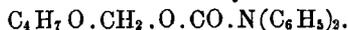
Unter gleichen Umständen wurde aus Furfuralkohol mit Phenylisocyanat neben etwas Carbanilid ein zunächst öliges Produkt erhalten, das allmählich krystallisierte. Es wurde in Äther mit wenig Petroläther aufgenommen und die zunächst trübe Lösung durch wiederholte Filtration von einem gelben, amorphen Stoff befreit, der sich beim Stehen an der Luft zunehmend aus dem Phenylurethan des Furfuralkohols bildet. Dieses stellt in reinem Zustande zarte weiße Nadelchen vom Schmp. 45° vor und ist in Benzol und in Äther leicht, in Petroläther sehr schwer löslich.

0.1509 g Sbst.: 0.3659 g CO₂, 0.0704 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 746 mm).

C₁₂H₁₁O₃N (217.10). Ber. C 66.33, H 5.11, N 6.45.

Gef. » 66.12, » 5.22, » 6.29.

Diphenyl-urethan des Tetrahydro-furfuralkohols,



Während das eben beschriebene Phenyl-urethan des Furfuralkohols neu ist, hat Erdmann¹⁾ früher das Diphenyl-urethan und Urethan des Furfuralkohols bereitet.

Vergleichshalber stellte ich unter den von Erdmann angegebenen Bedingungen auch vom Tetrahydro-furfuralkohol das Diphenyl-urethan her, indem ich 4.6 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Diphenyl-carbamidsäurechlorid mit 2.0 g ($\frac{1}{5}$ Mol) Tetrahydro-furfuralkohol und 3 g (Überschuß) Pyridin 1 Stunde im Wasserbade erhitze, die zähe Flüssigkeit in Wasser goß und die nach mehreren Tagen abgeschiedenen Krystalle auf Tonteller

¹⁾ B. 35, 1859 [1902].

und durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol von dunklem Öl befreite. Die harten Krystalltäfelchen schmolzen dann bei 81°.

0.0689 g Subst.: 0.1699 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₁₈H₁₉O₃N. Ber. C 72.69, H 6.44.

Gef. » 72.52, » 6.25.

2. Hydrierung des Furfurols.

Die eingangs erwähnten früheren Versuche mit Palladium-Kolloid nach Paal und nach Skita will ich nicht näher beschreiben. Erwähnt sei nur, daß im letzteren Falle die auf 2 Äthylen-Bindungen des Furfurols berechnete Menge Wasserstoff¹⁾ von der Mischung (0.1 g Palladiumchlorür und 0.1 g Gummi arabicum in 10 ccm Wasser mit Wasserstoff gesättigt, dann 2 g frisch destilliertes Furfurol mit 5 ccm Wasser zugegeben) nach 33-stündigem Schütteln aufgenommen war, daß sich aber beim Versuch der Wasserdampf Destillation eine Verharzung des Produkts zeigte, für die wohl der aus dem Palladiumchlorür durch Hydrierung frei gemachten Säure die Schuld zu geben ist.

Guten Erfolg hatte ich bei der Hydrierung des Furfurols ohne irgend ein Lösungsmittel. Gründlich gereinigte Tierkohle wurde mit Palladiumchlorür-Lösung in eine Ente geschwemmt und die Suspension unter Schütteln mit Wasserstoff gesättigt. Die mit Palladiumwasserstoff beladene Tierkohle wurde auf einem Saugfilter (unter Vermeidung der Trockensaugung bei Luftzutritt) mit Alkohol und Äther ausgewaschen und unter Äther aufbewahrt. Ein Teil dieses Katalysators wurde mit 48 g (1/2 Mol) zweimal frisch destillierten Furfurols in eine trockne Ente gebracht, der zum Aufschwemmen bezw. Nachspülen verwendete Äther an der Saugpumpe verflüchtigt, dann Wasserstoff in die Ente gelassen. Beim Schütteln verschwanden in 7 Stdn. etwa 5, in 15 Stunden etwa 9 l Wasserstoff. Im weiteren Verlauf brachte ich zehnmal frischen Katalysator hinzu, wobei ich den zum Aufschwemmen verwendeten Äther wieder jedesmal durch Evakuieren der Ente verjagte. Schließlich waren nach 285 Stunden 31.1 l Wasserstoff (+ 13°, 750 mm) aufgenommen. Das entsprach ungefähr 35.2 l (0°, 760 mm) oder etwas mehr als 6 Atomen H auf 1 Mol. Furfurol.

¹⁾ Zur Reinigung des Gases genügen Waschflaschen mit Kalilauge und (alkalisch werdender) Kaliumpermanganat-Lösung. Es verdient bemerkt zu werden, daß Wasserstoff aus saurer Permanganat-Lösung reichlich Sauerstoff entbindet, wie schon V. Meyer und M. v. Recklinghausen, B. 29, 2549 [1896] beobachtet haben (s. auch B. 41, 4684 [1908] Viktor Meyers Lebensbeschreibung).

Das von der Palladium-Tierkohle abgesogene Hydrierungsprodukt war ein braunes Öl von glycerin-artiger Konsistenz und mildem, gar nicht furfurool-ähnlichem Geruch. Am Gewicht (48 g) schon zeigte sich, daß in nennenswerter Menge leichtflüchtige Produkte (Methyltetrahydro-furan u. dergl.), die beim Verjagen des Äthers hätten verloren gehen können, nicht entstanden waren. Bei der wiederholten, zunächst unter vermindertem Druck durchgeführten, fraktionierten Destillation zeigte sich, daß reichlich die Hälfte den Siedepunkt des Tetrahydro-furfuralkohols besaß, nämlich $\text{Sdp}_{752} = 176-177^\circ$. Ferner ermittelte ich an dieser Fraktion $d_{20} = 1.055$, $d_4^{20} = 1.054$, $n_D = 1.44963$, $n_D = 1.45187$, $n_B = 1.45710$, $n_\gamma = 1.46178$.

Diese Werte liegen denen des Hydrierungsprodukts aus Furfuralkohol so nahe, daß sich eine Berechnung der Molekularrefraktion und -dispersion erübrigt.

0.1746 g Sbst.: 0.3746 g CO_2 , 0.1512 g H_2O^1 .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 58.78, H 9.88.

Gef. • 58.51, » 9.69.

Mit Semicarbazid-Mischung reagierte das Produkt nicht. Wohl gab es unter den bei der Hydrierung des Furfuralkohols angegebenen Bedingungen mit Phenylisocyanat ein Phenyl-urethan vom Schmp. 61° , das sich durch Wiederaufnahme in Benzol von etwas mit abgedehntem Carbanilid (Zers.-Pkt. 233°) trennen ließ.

0.1523 g Sbst.: 8.45 ccm N (18° , 757—11 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6.34. Gef. N 6.29.

Das Hauptprodukt der Hydrierung des Furfurals ist also zweifellos Tetrahydro-furfuralkohol.

Im geringen Verlauf fand sich etwas Wasser. Von den höheren Fraktionen war die vom $\text{Sdp}_{30} = 100-150^\circ$ hellgelb, die vom $\text{Sdp}_{30} = 150-250^\circ$ sowie der nicht gerade beträchtliche Kolbenrest (2—4 g) braun. Mit steigender Siedetemperatur nahm die Menge ab, die Zähigkeit und der Kohlenstoffgehalt zu.

Anteil vom $\text{Sdp}_{30} = 120-140^\circ$:

0.1391 g Sbst.: 0.3232 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

Gef. C 63.37, H 7.77.

Anteil vom $\text{Sdp}_{30} = 140-160^\circ$:

0.2155 g Sbst.: 0.5027 g CO_2 , 0.1282 g H_2O .

Gef. C 63.62, H 6.66.

An der Luft vertiefte sich die Farbe dieser höheren Destillate, während der Tetrahydro-furfuralkohol der Hauptfraktion farblos blieb.

¹⁾ Diese und die folgenden Analysen verdanke ich Hrn. cand. rer. nat. Walter Bock.

Es ist bekannt, daß auch andere ungesättigte Aldehyde¹⁾ sowie gewisse ungesättigte Ketone²⁾ bei der Hydrierung in beträchtlicher Menge bimolekulare Produkte liefern. Mir scheint aber, daß hier Verbindungen der Art vorliegen, wie sie sich nach Erdmann schon beim Stehen von Furfuralkohol mit Wasser bilden.

In neueren Versuchen haben Hr. Deihle und ich die Menge des Tetrahydro-furfuralkohols aus Furfurol erheblich steigern, die Bildung der höher siedenden Produkte hintanhaltend können. Diese Versuche erstrecken sich auch auf die Stufenfolge bei der Hydrierung des Furfurols und seiner Umwandlungsprodukte, besonders der Brenzschleimsäure und Furfur-acrylsäure.

194. Fritz v. Konek:

Beiträge zur Kenntnis organischer Disulfide.

[Mitteilung aus dem I. u. III. Chem. Institut der Universität und dem Technol. Laborat. der Chem. Zentr.-Versuchsstat. Budapest.]

(Eingegangen am 25. Mai 1920.)

Die in einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift³⁾ von H. Lecher über das Valenzproblem des Schwefels veröffentlichten interessanten Beobachtungen, und hauptsächlich das Studium der Einwirkung metallischen Quecksilbers auf Aryldisulfide veranlassen mich, auf meine bereits vor 12—13 Jahren angestellten ähnlichen Versuche an dieser Stelle nochmals zurückzukommen; um so mehr als deren Ergebnisse genanntem Forscher unbekannt zu sein scheinen, da er ihrer keine Erwähnung tut, obwohl sie als wesentliche Stütze seiner jetzigen Schlußfolgerungen betrachtet werden können.

Als ich gelegentlich meiner synthetischen Versuche behufs einer geräuschlosen Einfügung des zweiwertigen Schwefels in natürliche und künstliche Alkaloide — um dessen Einfluß auf die physiologische Wirkung der zu erwartenden geschwefelten Alkaloide zu studieren — unter anderen in den Besitz des schön krystallisierten Antipyrildisulfids gelangte, das aus Antipyrin und Schwefelchlorür in glatter Reaktion entsteht, wollte ich diese Verbindung auch zum Konstitutionsbeweis bezüglich der Auffassung des Schwefelchlorürs als I. Cl.S.S.Cl beziehungsweise II. S:S $\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{matrix}$ (Thio-

¹⁾ Z. B. gibt Citral außer Dihydro-citral und etwas Citronellol einen bimolekularen Dialdehyd nach A. Skita »Über katalytische Reduktionen organ. Verbindungen« [1912], S. 22.

²⁾ W. Borsche, B. 45, 46 [1912]. ³⁾ B. 53, 577 [1920].