

Unter diesen Bedingungen vermag das Pyridin als zuverlässiges und scharfes Reagens zu dienen, wenn man mit voller Sicherheit die mittleren Werte für die Konzentration an H- (bzw. an OH-) Ionen feststellen will, bei welchen eine vollständige Ausfällung der Thoriumsalze erfolgt, die anderen Metalle aber quantitativ in Lösung bleiben.

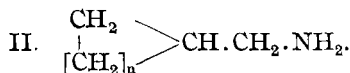
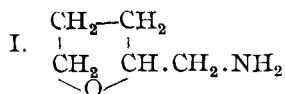
Wir glauben demnach, daß man auf diese Tatsache eine Abtrennung und Reinigung der Thoriumsalze von Spuren Eisen, sowie von Lanthan, Cer oder Didym erreichen kann, die zufällig in der gleichen Lösung vorhanden sind. Ebenso gut läßt sich das Verfahren aber auch in den oben aufgezählten Fällen zur quantitativen Bestimmung des Thoriums verwenden.

Zusammenfassung: Aus den im Voranstehenden mitgeteilten Beobachtungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Aus den Thoriumsalzen kann man in der Nähe des neutralen Punktes ($pH = 7$) das Hydroxyd quantitativ freimachen. Das Pyridin ist sehr gut zu einer Bestimmung der betr. mittleren Werte geeignet. Die zur Gruppe des Ceriums gehörenden Metalle, wie auch die gewöhnlichen Schwermetalle werden unter diesen Bedingungen nicht gefällt.

440. N. Williams: Über die Reduktion einiger Furan-Derivate. (Erste, vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Landwirtschaftl. Akademie zu Moskau.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1927.)

Die vorliegende, auf Veranlassung von Prof. N. J. Demjanow unternommene Arbeit sollte ursprünglich die Wirkung der salpetrigen Säure auf das noch unbekannte Amin I erforschen. Dieses Amin unterscheidet sich vom [Cyclopentyl-methyl]-amin nur dadurch, daß im Ring eine CH_2 -Gruppe durch Sauerstoff ersetzt ist. Es erschien nun von Interesse festzustellen, wie dieser Ersatz auf den Zerfall des Amin-Nitrits einwirken würde, und ob die Gesetzmäßigkeit, welche zuerst von Demjanow¹⁾ und später von Wallach²⁾ festgestellt worden ist, auch bei sauerstoff-haltigen Heteroringen zur Geltung käme. Diese Gesetzmäßigkeit besteht, wie bekannt, darin, daß die Amine vom Typus II eine Isomerisation erleiden, welche zur Bildung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen führt, welche beide im Ring ein Atom Kohlenstoff mehr enthalten als das Ausgangs-Amin.



Die Darstellung des Tetrahydro- α -furfurylamins (I) gelang mir auf verschiedenen Wegen; hierbei wurden gleichzeitig mehrere neue Verbindungen gewonnen (ein sekundäres Furylamin, ein Tetrahydro-furan-nitril und ein noch nicht völlig untersuchtes Tetrahydro-furfurol-oxim). Diese Verbindungen sollen später besprochen werden. Meine Arbeit war bereits abgeschlossen, als in einem der August-Hefte des „Chemischen Zentral-

¹⁾ N. Demjanow und Luschnikow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 26 [1903].

²⁾ Wallach, A. **353**, 318 [1907].

blattes“ über eine Mitteilung von S. Keimatsu und R. Takamoto³⁾ (Japan) referiert wurde, in welcher die Herstellung desselben Amins durch katalytische Reduktion von Furfurylamin mit Hilfe von PtO₂ beschrieben ist. Dieser Umstand veranlaßt mich, im Folgenden die von mir bis jetzt erhaltenen Resultate zu publizieren. Der Verlauf der Isomerisation des Amins unter der Einwirkung von HNO₂ soll in einer späteren Mitteilung erläutert werden.

Das primäre Tetrahydro- α -furfurylamin wurde durch Reduzieren von Furfurylamin mittels palladierter Tierkohle, ferner durch Reduktion von Tetrahydro-furfurol-oxim mittels einer alkohol. Lösung von metallischem Natrium dargestellt; im letzteren Fall wurde gleichzeitig eine höher siedende Fraktion erhalten, welche sich durch ihren Siedepunkt und Brechungsexponenten, sowie durch die Analyse des Chloroplatinats als ϵ -Oxy-*n*-amylamin identifizieren ließ. Außerdem erstarrte diese Fraktion zu einer krystallinischen Masse beim Impfen mit einem Krystall von CH₂(OH).[CH₂]₃.CH₂.NH₂. Bei der Reduktion des Tetrahydro-furfurol-oxims mit Natrium bricht mithin der Furanring in ganz derselben Weise auf, wie dies S. Pierce und R. Adams⁴⁾ bei der katalytischen Hydrierung des Furfurols beobachtet haben.

Der Tetrahydro-furfurylamin wurde ferner durch Reduzieren des Tetrahydro-furan- α -nitrils mit Natrium in alkohol. Lösung erhalten, jedoch mit so geringer Ausbeute, daß dieses Verfahren hier nicht beschrieben werden soll. Bei der katalytischen Reduktion des Furfurol-oxims mit palladierter Tierkohle trat als Nebenprodukt ein sekundäres Furfurylamin auf.

Furfuroldiacetat, Tetrahydro-furfuroldiacetat und Tetrahydro-furfurol, welche als Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Tetrahydro-furfurol-oxims dienten, wurden nach dem Verfahren von H. Scheibler, F. Sotschek und H. Friese⁵⁾ gewonnen.

Beschreibung der Versuche.

Die Apparatur.

Ein mit Wasserstoff gefüllter Gasometer wurde mit Hilfe eines dickwandigen Kautschuk-Schlauches mit dem Gefäß, in welchem die Reduktion vor sich ging, vereinigt. Zwischen Gasometer und diesem Gefäß befanden sich zwei Waschflaschen, von denen die erste mit Wasser gefüllt war und hauptsächlich zur Kontrolle des Versuchsganges (mittels der Geschwindigkeit der hindurchperlenden Gasbläschen) bestimmt war, während die zweite als Trockengefäß diente, das zu $\frac{1}{4}$ mit Ätzkali und zu $\frac{3}{4}$ mit körnigem, geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt war. Das Gefäß, in welchem sich die Lösung des zu hydrierenden Stoffes befand, besaß zwei Röhrchen; eines derselben, welches zum Zuleiten des Wasserstoffs diente, führte fast bis zur Oberfläche der Lösung; das zweite endete dicht unter dem Stopfen und wurde mit Hilfe eines kurzen Gummi-Schlauches mit der Wasserstrahl-Pumpe verbunden. Der zur Reduktion dienende Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und reiner verd. Schwefelsäure gewonnen. Vor dem Eintritt in den Gasometer wurde er zur Reinigung durch eine saure KMnO₄-Lösung und dann durch eine alkalische Lösung von essigsäurem Blei geleitet. Der Apparat wurde wie folgt gehandhabt: In ein Gefäß, welches sich auf einer Schüttelmaschine befand, wurde die Lösung des zu hydrierenden Stoffes eingegossen und eine abgewogene Katalysator-Menge hinzugefügt; danach wurde bei geschlossenem Hahn des Gasometers die Luft aus allen drei Glasgefäßen mit Hilfe der Wasserstrahl-Pumpe möglichst herausgesaugt, dann mittels einer Schrauben-Klemme die Pumpe abgeschaltet und aus dem

³⁾ S. Keimatsu und R. Takamoto, C. 1927, II 1029.

⁴⁾ S. Pierce und R. Adams, C. 1925, II 169.

⁵⁾ B. 57, 1443 [1924].

Gasometer der Wasserstoff hereingelassen. Schließlich wurde der Hahn des Gasometers geschlossen und der Apparat von neuem mit der Luftpumpe vereinigt. Dies wurde 3- bis 4-mal wiederholt und erst als die gesamte Luft durch Wasserstoff verdrängt war, die Klemme, welche das Schüttelgefäß mit der Pumpe vereinigte, ganz geschlossen, das Zuflußrohr zur Wasserstrahl-Pumpe abgenommen und nun bei offenem Hahn des Gasometers die Lösung des zu hydrierenden Stoffes energisch geschüttelt.

Darstellung von Tetrahydro-furfurol-oxim.

I. Gewinnung aus Tetrahydro-furfurol: 2 g hydrierter Aldehyd wurden mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von 1.37 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.39 g Pottasche auf dem siedenden Wasserbade 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch 3—4-mal mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde im Vakuum destilliert; unter 9 mm Druck ging hierbei das gesamte Oxim (1.74 g) bei $109-111^\circ$ über.

II. Darstellung aus Tetrahydro-furfurol-diacetat: 5 g Diacetat wurden mit 5 g $\frac{1}{1}$ -n. Schwefelsäure 8—9 Min. im CO_2 -Strom gekocht. Nach dem Abkühlen im CO_2 -Strom wurde die Flüssigkeit mit 6.1 ccm einer KOH-Lösung (1:2) neutralisiert; dann wurden 1.75 g NH_2OH , HCl und 1.77 g K_2CO_3 hinzugefügt und das Ganze 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Hiernach wurde das Oxim mit Äther extrahiert und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum überdestilliert. Die Fraktion $108-111^\circ$ unter 8—9 mm Druck, welche dem Tetrahydro-furfurol-oxim entsprach, wurde gesondert aufgesammelt. Oxim-Ausbeute = 2.05 g, d. h. nahezu die theoretische Menge. Nach wiederholtem Destillieren besaß das Tetrahydro-furfurol-oxim den konstanten Sdp. 110° bei 8 mm Druck. Es ist im Gegensatz zum nicht-hydrierten Oxim flüssig.

0.1511 g Sbst.: 0.2919 g CO_2 , 0.1089 g H_2O . — 0.2082 g Sbst.: 21.85 ccm N (16° , 757 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 52.13, H 7.88, N 12.17. Gef. C 52.69, H 8.01, N 12.34.

Brechungsexponent: $n_D^{18} = 1.4845$; spez. Gew. $d_4^{18} = 1.1314$.

Mol.-Refrakt. Ber. 29.048, gef. 29.099.

Reduktion des Tetrahydro-furfurol-oxims mit Natrium.

7 g Natrium wurden in eine Lösung von 3.5 g Oxim in 60 ccm absol. Alkohol eingetragen; nachdem die Hauptmasse des Metalls gelöst war, wurden zu der Mischung von neuem 25 ccm Alkohol zugesetzt und dann das Gemisch gekocht, bis das Natrium völlig gelöst war. Hiernach wurde das Natriumalkoholat durch das gleiche Volumen Wasser zersetzt und die Lösung mit 15 g Ätzkali vermischt. Das entstandene Amin wurde nach dem Abdestillieren mit Wasserdampf mit verd. Salzsäure neutralisiert und die Salz-Lösung zur Trockne eingedampft. Das salzsaure Amin wurde mit Alkali zerlegt und das freie Amin mit Äther extrahiert. Die Äther-Lösung wurde dann mit geschmolzenem KOH getrocknet und nach Verjagen des Äthers das Amin im Vakuum destilliert. Hierbei wurden zwei Fraktionen erhalten: die erste (0.4 g) siedete unter 30 mm Druck bei $54-56^\circ$, die zweite (0.3 g) unter 10 mm bei $110-112^\circ$.

Chloroplatinat aus der niedriger siedenden Fraktion (Tetrahydro- α -furfurylamin): Das Amin wurde mit Salzsäure neutralisiert und der Überschuß an Säure durch Stehenlassen im Vakuum-Exsiccator über festem Ätzkali entfernt. Das so

erhaltene weiße, krystallinische Salz wurde in einer geringen Menge Wasser gelöst und dann eine wäßrige Lösung von Platinchlorid zugegeben, wonach die Mischung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystall-Bildung eingedampft wurde. Nach Abkühlen der Lösung wurden die Krystalle abfiltriert und zuerst 3-mal mit absol. Alkohol, danach mit Äther gewaschen. Das Chloroplatinat bildete vierkantige, zu Drusen vereinigte Prismen.

0.1272 g Sbst.: 0.0406 g Pt. — $(C_5H_{11}ON)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.88. Gef. Pt 31.91.

Chloroplatinat aus der höhersiedenden Fraktion (ϵ -Oxy-*n*-amylamin): Das salzsaure Amin wurde in Form einer dicken, schlecht krystallisierbaren, gelblichen Masse erhalten. Nachdem die mit Platinchlorid versetzte Lösung 2 Tage im Vakuum-Exsiccator stehengeblieben war, schied sich das Chloroplatinat in Krystallen ab, die abfiltriert und mit absol. Alkohol und Äther gewaschen wurden.

0.1320 g Sbst.: 0.0418 g Pt. — $(C_5H_{13}ON)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 31.69. Gef. Pt 31.66.

$n_D^{17} = 1.4619$; n_D^{17} des ϵ -Oxy-*n*-amylamins = 1.4618.

Darstellung von Tetrahydro-furan- α -nitril.

3.67 g Tetrahydro-furfurol-oxim, 5.24 g Essigsäure-anhydrid und 0.35 g geschmolzenes essigsäures Natrium wurden 50 Min. auf dem Sandbade gekocht; dann wurde die Mischung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und noch 2—3 Min. erhitzt. Nach Sättigung der Flüssigkeit mit fester Pottasche wurde das entstandene Nitril mit Äther extrahiert und nach Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert; die Fraktion 80—82° bei 23 mm, welche dem Tetrahydro-furan- α -nitril entsprach, wurde gesondert aufgesammelt. Ausbeute = 2.35 g.

0.1184 g Sbst.: 0.2680 g CO₂, 0.0791 g H₂O. — 0.1676 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 750 mm).

C_5H_7ON . Ber. C 61.81, H 7.27, N 14.43. Gef. C 61.73, H 7.47, N 14.34.

Brechungsexponent: $n_D^{25} = 1.4351$; spez. Gew.: $d^{25} = 1.0295$.

Mol.-Refrakt. Ber. 24.551, gef. 24.607.

Katalytische Reduktion des Furfurol-oxims.

5 g des 2-mal destillierten Oxims wurden in 50 ccm absol. Äther gelöst; dann wurden 1.5 g 10-proz. palladinierter Tierkohle zugegeben. Die Absorption des Wasserstoffs kam nach 16 Stdn. zum Stillstand. Beim Öffnen des Gefäßes machte sich starker Ammoniak-Geruch bemerkbar. Nachdem der Katalysator abfiltriert und die Hauptmenge des Äthers abdestilliert war, wurde $\frac{1}{1-n}$ Salzsäure hinzugefügt, um das Amin in sein salzsaures Salz überzuführen.

Die wäßrige Schicht (a) trennte sich dann von der Äther-Schicht ab und wurde 3-mal mit geringen Mengen Äther durchgeschüttelt, um neutrale, in Äther lösliche Produkte zu extrahieren. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen wurde nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ der Äther abdestilliert. Hierbei blieb unverändertes Furfurol-oxim zurück, welches bald krystallinisch erstarrte und durch seinen charakteristischen Geruch, den Schmelzpunkt (88°) und die sonstigen Eigenschaften als solches identifiziert wurde. Aus der wäßrigen Schicht (a) wurde die Hauptmasse des Lösungsmittels abdestilliert, der Rest blieb im Vakuum-Exsiccator stehen, bis er konstantes Gewicht angenommen hatte. Um das krystallinische Salz (ca. 3 g) zu reinigen, wurde es in einer möglichst geringen Menge absol. Alkohol gelöst; die sich aus dieser Lösung nach Zugabe von 200 ccm Äther ausscheidenden Krystalle stellten unregelmäßige Rhomben dar, waren von gelblicher Farbe und wirkten

auf polarisiertes Licht ein. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen salzsauren Di- α -furfurylamins war 170—172°.

Versuche, aus diesem Salz ein krystallinisches Chloroplatinat zu gewinnen, mißlingen, da sich dabei nur ölige Tropfen ausschieden, welche sich bald unter Abscheidung von Platin schwarz färbten.

0.1540 g Sbst.: 0.3135 g CO₂, 0.0862 g H₂O. — 0.1000 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 738 mm).
— 0.1004 g Sbst.: 0.0667 g AgCl.

C₁₀H₁₁O₂N, HCl. Ber. C 56.20, H 5.66, N 6.55, Cl 16.60.

Gef. „ 55.52, „ 6.26, „ 6.90, „ 16.42.

Katalytische Reduktion des α -Furfurylamins.

Bei Verwendung von wasser-freiem Äther als Lösungsmittel wurde keine Wasserstoff-Addition beobachtet; deshalb wurde Eisessig als Lösungsmittel benutzt. 2 g Furfurylamin (Sdp.₇₅₇ 144—145°) wurden in 20 g Eisessig gelöst; als Katalysator dienten 0.7 g 10-proz. palladierte Tierkohle. Die Wasserstoff-Addition ging dann während des ganzen Versuches gleichmäßig vonstatten. Nach beendigter Hydrierung wurde der Katalysator abfiltriert und die Essigsäure aus dem Filtrat unter vermindertem Druck bei 35—40° abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde das freie Amin durch Kalilauge abgeschieden, mit Äther ausgezogen und die Äther-Lösung mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet. Nach dem Verjagen des Äthers wurde das Tetrahydro- α -furfurylamin unter 750 mm Druck aus einem Würtzschenschen Kolben abdestilliert. Zwischen 60° und 140° gingen hierbei nur einige Tropfen über, denen dann das gesamte Amin (1.6 g) bei 153—155° folgte. Diese Siedetemperatur des Amins können wir jedoch nur mit allem Vorbehalt angeben, da die geringe Menge eine genaue Bestimmung nicht zuließ.

0.1182 g Sbst.: 0.2612 g CO₂, 0.1206 g H₂O. — 0.1627 g Sbst.: 19.8 ccm N (22.2°, 739.5 mm).

C₅H₁₁ON. Ber. C 59.34, H 10.97, N 13.85. Gef. C 60.26, H 11.41, N 13.75.

Brechungsexponent: $n_D^{17} = 1.4580$; spez. Gew.: $d^{17} = 0.9792$.

Mol.-Refrakt. Ber. 28.155, gef. 28.14.

Chlorhydrat des Tetrahydro- α -furfurylamins: Das mit Salzsäure neutralisierte Amin blieb bis zu konstantem Gewicht im Vakuum-Exsiccator stehen; der trockne Rückstand wurde in einer geringen Menge absol. Alkohol gelöst und dann durch Zusatz von wasser-freiem Äther das Salz in Form eines krystallinischen Niederschlags abgeschieden.

0.1648 g Sbst.: 0.2622 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.1700 g Sbst.: 15.1 ccm N (14.5°, 758 mm). — 0.0710 g Sbst.: 0.0736 g AgCl.

C₅H₁₁ON, HCl. Ber. C 43.61, H 8.79, N 10.17, Cl 25.77.

Gef. „ 43.39, „ 8.90, „ 10.51, „ 25.63.

Das Chloroplatinat schied sich auf Zusatz von Chlorplatin zur wäßrigen Lösung des salzsauren Amins in Form von Krystallen aus. Dieselben wirkten auf polarisiertes Licht ein und waren zu sternförmigen Drusen vereinigt.

0.1026 g Sbst.: 0.0328 g Pt. — (C₅H₁₁ON)₂, H₂PtCl₆. Ber. Pt 31.88. Gef. Pt 31.96.

Chloraurat: Auf Zusatz einer konz. Goldchlorid-Lösung zur Lösung von salzsaurem Tetrahydro-furfurylamin schieden sich gelbe, schräge, rhombische Krystalle des Chloraurats ab, welche auf polarisiertes Licht einwirkten und sich außerordentlich leicht in Wasser oder absol. Alkohol lösten.

In der folgenden Tabelle sind die physikalischen Konstanten einiger Furan-Derivate zusammengestellt.

Name	Siedepunkt	spez. Gew.	Brechungsindex n_D
Furan	32° (760 mm)	0.944 (15°)	
Tetrahydro-furan	67° (760 mm)		
Furfurol-oxim	98° (9 mm)		krystallinisch
Tetrahydro-furfurol-oxim	110° (8 mm)	1.1314 (18°)	1.4845 (18°)
Furan- α -nitril	51° (23 mm)	1.0790 (25°)	1.4739 (25°)
Tetrahydro-furan- α -nitril	82° (23 mm)	1.0295 (25°)	1.4351 (25°)
α -Furfurylamin	145° (757 mm)	1.0550 (17°)	1.4900 (17°)
Tetrahydro- α -furfurylamin	154° (750 mm)	0.9792 (17°)	1.4580 (17°)

Ich möchte auch diese Gelegenheit benutzen, um Hrn. Prof. N. J. Demjanow meinen innigsten Dank für seine wertvollen Ratschläge und seinen Beistand bei Ausführung dieser Arbeit auszusprechen.

441. Ludwig Kalb und Friedrich v. Falkenhäusen: Über die Oxydation von Cellulose in Lösung (I. Mittel.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 2. November 1927.)

Im Laufe der eingehenden Untersuchungen, welche die Oxydation der Cellulose durch zahlreiche Forscher erfahren hat, ist die Uneinheitlichkeit des Reaktionsverlaufes und der entstehenden sog. Oxy-cellulosen immer mehr zutage getreten. Nach K. Heß¹⁾ liegen hier Gemische von unangegriffener Cellulose, alkali-löslicher Cellulose („Cellulose A“²⁾) und verhältnismäßig geringen Mengen chemisch abgebauter Cellulose vor, eine Auffassung, für die neuerdings K. Heß und G. Katona³⁾ wichtige Beweise beibringen konnten. Sehr ähnliche Auffassungen haben in den letzten Jahren P. Karrer und Th. Lieser⁴⁾, sowie H. Hibbert und J. L. Parsons⁵⁾ ausgesprochen. Die genauere Erforschung jener Abbauprodukte, welche den oxydierten Cellulosen die bekannten Eigenschaften: Reduktionsvermögen gegenüber Fehling-Lösung, Acidität und die meist deutlich ausgeprägten Reaktionen der Glykuronsäure verleihen, scheint uns eine wichtige, noch unvollständig gelöste Aufgabe zu sein. Besonders würde die Isolierung gut definierter Zwischenstufen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen interessieren, da sie für das Konstitutions-Problem der Cellulose von Bedeutung sein könnten. Gerade der oxydative Abbau hätte vor dem hier üblichen der Säure-Hydrolyse den Vorzug, daß er unter Bedingungen ausgeführt werden kann, welche die Bildung von Reversionsprodukten unwahrscheinlich machen.

Bei den bisherigen Versuchen zur Oxydation der Cellulose wurde immer festes Material, wie Baumwolle, Filtrierpapier, auch umgefällte Cellulose, verwendet. Die Reaktions-Bedingungen hierbei sind als nicht günstig zu bezeichnen, weil das Oxydationsmittel vornehmlich an der Oberfläche des

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 993 [1924].

²⁾ Heßsche Bezeichnung für physikalisch destrukturierte, chemisch unveränderte Cellulose, welche in 8-proz. Natronlauge löslich ist. Siehe auch Th. Lieser, Cellulose-Chemie **7**, 87 [1926].

³⁾ A. **455**, 214 [1927].

⁴⁾ Cellulose-Chemie **7**, 1 [1926].

⁵⁾ Cellulose-Chemie **7**, 97 [1926]; Soc. chem. Ind. **44**, 473 [1925].