

103. Alfred Hinz, Gerhard Meyer und Günther Schücking: Über einige Furanderivate und deren katalytische Hydrierung.

[Aus d. Techn.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 10. März 1943.)

Furfurol vermag sowohl im sauren als im alkalischen Medium mit Aldehyden, Ketonen sowie Carbonsäureestern Aldolkondensationen einzugehen. Nur unter ganz bestimmten Bedingungen sollen sich nach H. Haberland und E. Hinnen¹⁾ derartige Aldole isolieren lassen. Meist tritt durch Wasserabspaltung Bildung eines Furyläthylen-derivats ein, und durch wiederholte Kondensation werden schließlich Furylpolyen-aldehyde, -ketone und -ester gebildet.

So kann Furfurol mit Acetaldehyd zu β -[α -Furyl]-acrolein oder mit Essigester zum β -[α -Furyl]-acrylsäureester bzw. durch weitere Kondensation des Furylacroleins mit Essigester zum γ -Furfuryliden-crotonsäureester umgesetzt werden. Die Synthese dieser Ester kann auch nach Perkin jun. durchgeführt werden. Ferner haben verschiedene Autoren^{2) 3) 4) 5)} durch weitere Kondensation mit Aceton auf analogem Wege das Furylacrolein zum 1-[α -Furyl]-5-oxo-hexadien-(1.3) und 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-(1.3.6.8) umgesetzt. Diese Verbindungen besitzen ein besonderes Interesse, weil die daraus durch völlige Hydrierung entstehenden α -Tetrahydrofuryl-alkanderivate durch Aufspaltung des Tetrahydrofuranringes bisher schwer darstellbare aliphatische Stoffe leichter zugänglich machen sollten.

Die in der Literatur angegebenen Ausbeuten für diese Verbindungen sind außerordentlich gering. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen, des p_{H} -Wertes, der Temperatur und der Konzentrationsverhältnisse konnten die Ausbeuten in allen diesen Fällen erheblich erhöht werden. Während z. B. das 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-(1.3.6.8) bisher nach H. Röhmer³⁾ nur über das isolierte und durch mehrmalige Destillation unter großen Verlusten gereinigte 1-[α -Furyl]-5-oxo-hexadien-(1.3) durch nochmalige Kondensation mit Furylacrolein in geringen Mengen erhältlich war, konnte die Kondensation von 2 Mol. Furylacrolein mit 1 Mol. Aceton direkt nahezu quantitativ durchgeführt werden.

Durch Kondensation des Furfurols mit Butyraldehyd wurde das bisher in der Literatur nicht beschriebene α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein als gelbes Öl, Sdp.₁₁ 107—109° erhalten. Auch dieses reagiert mit Aceton in alkalisch-alkoholischem Medium in gleicher Weise unter Bildung des 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-2.8-diäthyl-nonatetraen-(1.3.6.8) (rötlichgelbe Nadeln, Schmp. 105°). Die Kondensationsneigung des Furylacroleins, seines Äthylderivats und des mit Acetaldehyd erhältlichen Homologen des 5-[α -Furyl]-pentadienals-(2.4) zeigt sich auch in der Bildung 2-fach kondensierter gut krystallisierender Kondensationsprodukte mit Cyclopentanon und Hydrazin (s. Versuchsteil).

Ferner wurde die Kondensation von Furfurylidenaceton mit Butyraldehyd durchgeführt, die in bisher nur 36-proz. Ausbeute 1-[α -Furyl]-3-oxo-octadien-(1.4) als gelbes, licht- und luftempfindliches Öl gibt.

Die von H. Röhmer³⁾ im sauren Medium dargestellte Furylbrenztraubensäure konnte in alkalischem Medium glatt in 92-proz. Ausbeute erhalten werden. Die von W. Markward⁶⁾ und S. S. Sandelin⁷⁾ mit 40-proz. Ausbeute

¹⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 702894 vom 9. 2. 1939 (C. 1941 I, 3148).

²⁾ J. E. Schmidt, B. 13, 2342 [1880].

³⁾ H. Röhmer, B. 31, 283 [1898].

⁴⁾ W. König, B. 58, 2564 [1925].

⁵⁾ E. Hofacker u. E. A. Kehrer, B. 28, 920 [1895].

⁶⁾ B. 21, 1081 [1888].

⁷⁾ B. 33, 489 [1900].

durchgeführte Synthese des Furfurylidenmalonesters wurde auf 80% gesteigert.

Während auf diesem Wege Furanerivate mit 3 und mehr Kohlenstoffatomen in der Seitenkette leicht zugänglich sind, bereitet die Darstellung von Furylätanderivaten erhebliche Schwierigkeiten. Es wurde in diesem Zusammenhange versucht, die Furylessigsäure in größeren Mengen darzustellen.

Die angegebenen Verfahren sind hierfür sehr wenig geeignet. Der einfachste Weg, durch Hydrierung von Furylglykolsäure, die durch die von A. Mironescu⁸⁾ angegebene Cyanhydrinsynthese des Furfurols und anschließende Verseifung leicht zugänglich sein sollte, scheiterte daran, daß stets fast völlige Verharzung eintritt. Auch die Darstellung des Furylglykolsäureesters direkt aus dem Cyanhydrin mit Alkohol und Salzsäure^{8a)} hat kein besseres Ergebnis. Andererseits ist die Furylglykolsäure von E. Fischer⁹⁾ durch Hydrierung der aus Brenzschleimsäurechlorid und Blausäure in Gegenwart von Pyridin zugänglichen Furoylameisensäure dargestellt worden. Furoylameisensäurenitril ist aber eine sehr unbeständige Verbindung, die sich bei der Destillation im Hochvak. sehr stark zersetzt.

Eine weitere Synthese ist von Ch. Gränacher¹⁰⁾ angegeben worden durch Decarboxylierung und Dehydratisierung von Furylbrenztraubensäureoxim zum Furylacetoneitril und anschließende Verseifung. Allerdings ist das Furylbrenztraubensäureoxim seinerseits wiederum nur auf einem recht umständlichen Wege zugänglich durch Kondensation von Furfurol mit Rhodanin, Hydrolyse des gebildeten Furylidenrhodanins mit Barytwasser zu Furylthiobrenztraubensäure und Bildung des Oxims. Dennoch erwies sich dieser Weg als der bisher ertragreichste.

Die Furylessigsäure konnte in Ggw. von Schwefelsäure zum Äthylester verestert werden, einem farblosen Öl, Sdp., 82.2°, von phenylessigesterähnlichem Geruch, das bisher in der Literatur nicht beschrieben zu sein scheint. Er ist eine sehr reaktionsfähige Verbindung, die mit Natrium unter H₂-Entwicklung ein Enolat bildet und selbst mit Esterenolaten leicht reagiert. So wurde daraus mit Alkoholat und Essigester der Furylacetessigester, mit Oxalester der Furyloxalessigester, mit Ameisensäureester der Furylformylessigester erhalten, alles ölige Flüssigkeiten, die sich schnell verfärben und leicht verharzen. Der Furyloxalessigester liefert bei der Destillation unter Abspaltung von Kohlenoxyd den, wie die vorher beschriebenen Verbindungen, bisher nicht bekannten Furylmalonsäureester.

Die katalytische Hydrierung der beschriebenen Furanerivate, insbesondere der erhaltenen Furylpolyaldehyde, -ketone und -ester ist bisher nicht untersucht worden.

Über die Hydrierung von Furanerivaten ist folgendes bekannt:

T. Kariyone¹¹⁾ berichtet über die Hydrierung einfacher Furanabkömmlinge mit Platin und Palladium als Katalysator zu den entsprechenden Tetrahydrofuranverbindungen. Nach H. E. Burdick und H. Adkins¹²⁾ liefert Furfurol mit Kupferchromitkatalysator bei 150° hydriert in 97-proz. Ausbeute Furfurylalkohol, Furylacrolein bei 175° in 72-proz. Ausbeute Furylpropanol. Oberhalb 175° soll aus Furfurol unter Aufspaltung Butandiol-(1.2 und 1.5) entstehen. Mit Raney-Nickel kann nach den gleichen

⁸⁾ Bul. Soc. Chim. România 14, 183 [1933].

^{8a)} Franz. Pat. 620807.

⁹⁾ B. 46, 893 [1913].

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 5, 610 [1922].

¹¹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 515, 1 [1925].

¹²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1095 [1931].

Autoren¹³⁾ die Hydrierung des Furylacroleins je nach Reaktionstemperatur verschiedenen Verlauf nehmen und 3-Furyl-propanol, 3-Tetrahydrofuryl-propanol, 1,5-Dioxa-oktahydroinden, Äthyltetrahydrofuran und 2-*n*-Propyl-tetrahydrofuran, Heptandiole-(1.4 und 1.7) und Hexanol-(3) entstehen. G. Natta, R. Rigamonti und E. Beati¹⁴⁾ sowie R. Paul¹⁵⁾ und G. Hilli haben eine derartige Aufspaltung des Furanringes durch Hydrierung mit Chromitkatalysator ebenfalls beobachtet und desgl. an Platinoxyd, Platinmohr und Nickel nach Sabatier, wogegen sie bei Verwendung von Raney-Nickel bei Temperaturen von 80—100° ausbleiben und Tetrahydrofurankörper entstehen sollen. Nach N. A. Orlov¹⁶⁾ gelingt es bei der Hydrierung mit Molybdäntrisulfid als Katalysator, aus Furfurol in 40-proz. Ausbeute *n*-Butan und aus Furylacrolein *n*-Heptan zu erhalten.

Nach unseren Befunden bereitet die katalytische Hydrierung der Furyl-polyene, -ketone und -ester zu den entsprechenden Tetrahydrofurylalkoholen und -carbonsäureestern mit Nickel keine Schwierigkeiten. Sie verläuft in Alkohol und bei Wasserstoffdrucken von 170—250 atü mit guter Ausbeute, wobei die Hydrierung der Seitenketten fast stets bei Zimmertemperatur verläuft, während die Hydrierung des Furankerns oberhalb 160° einsetzt. Auf diese Weise wurden folgende in der Mehrzahl bisher in der Literatur nicht beschriebene Produkte erhalten.

1) Aus β -[α -Furyl]-acrylsäureäthylester der β -[α -Tetrahydrofuryl]-propionsäureäthylester, Ausb. 92%, Sdp.₁₀ 105—106°.

2) Aus β -[α -Furfuryliden]-crotonsäureäthylester der 5-[α -Tetrahydrofuryl]-valeriansäureäthylester, Ausb. 90%, Sdp.₁₀ 129—131°.

3) Aus Furfurylidenmalonester der Tetrahydrofurfurylmalonester, Ausb. 80%, Sdp.₁₀ 150—151°.

4) Aus Furylessigester der Tetrahydrofurylessigester, Ausb. 99%, Sdp.₁₀ 92°.

5) Aus β -[α -Furyl]-acrolein das β -[α -Tetrahydrofuryl]-propanol, Ausb. 92%, Sdp.₁₀ 110—112°.

6) Aus 5-[α -Furyl]-pentadienal das 5-[α -Tetrahydrofuryl]-pentanol, Ausb. 90%, Sdp.₁₂ 141—142°.

7) Aus Furfurylidenaceton das 2-Oxy-4-tetrahydrofuryl-butan, Ausb. 76.6%, Sdp.₁₃ 109—110°, Sdp.₁₀ 105—106°.

8) Aus 1-[α -Furyl]-5-oxo-hexadien-(1.3) der 1-Methyl-5-[α -tetrahydrofuryl]-*n*-amylalkohol, Ausb. 85%, Sdp.₁₀ 135—137°.

9) Aus 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-(1.3.6.8) das 1.9-Bis-[α -tetrahydrofuryl]-5-oxy-nonan, Ausb. 81%, Sdp.₁₀ 220—224°.

10) Aus α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein das 2-[α -Tetrahydrofurfuryl]-butanol, Ausb. 81%, Sdp.₁₂ 117—120°.

11) Aus 1-[α -Furyl]-3-oxo-octandien-(4.6) das 1-[α -Tetrahydrofuryl]-octanol-(3).

Sämtliche Verbindungen sind farblose, ölige Flüssigkeiten.

Die Hydrierung der unverdünnten Aldehyde und Ketone dagegen lieferte zahlreiche niedriger oder höher siedende Nebenprodukte. So wurde beim Furylacrolein auch von uns stets das von Adkins¹³⁾ bereits beobachtete 1,5-Dioxa-oktahydroinden in wechselnden Mengen erhalten. Dieses Produkt liefert mit Brom in außerordentlich heftiger Reaktion ein Dibromsubstitutions-

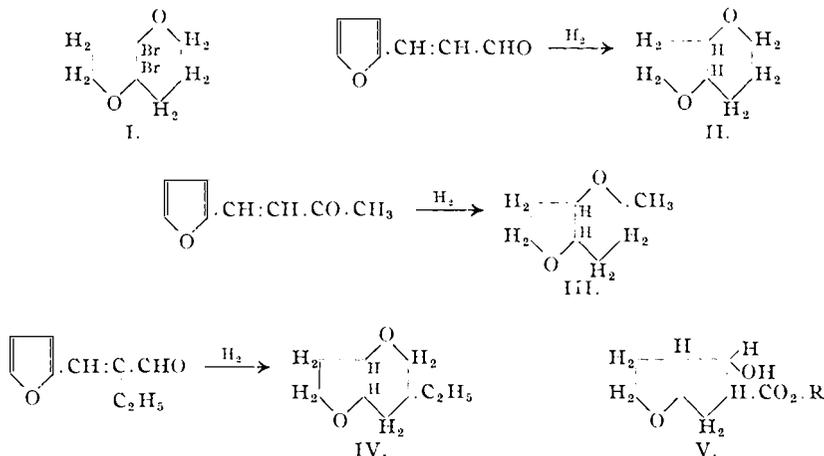
¹³⁾ H. E. Burdick u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 438 [1934].

¹⁴⁾ Chim. et Ind. Milano **23**, 117 [1941].

¹⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **208**, 359 [1939].

¹⁶⁾ C. **1936** I, 1205.

produkt des Dioxooktahydroindens, dessen Konstitution wahrscheinlich wie I zu formulieren, aber noch nicht bewiesen ist:



Auch bei der Hydrierung des Furfurylidenacetons und des α -Äthyl- β -[α -furyl]-acroleins entstehen niedrig siedende Produkte, die ebenfalls Brom addieren und die nach dem von Adkins für das Furylacrolein angenommenen Reaktionsmechanismus eines einfachen Ringschlusses bei der Hydrierung und der Analyse die Konstitution II, III und IV haben müßten.

Außerdem entstehen aber bei der Hydrierung auch stets hochsiedende Anteile. Beim Furylacrolein konnte ein viscoses Öl $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$, Sdp.₁₁ 202—204°, isoliert werden, wahrscheinlich Heptantriol-(1.5.7). Der Brechungsindex n_D^{20} 1.4725, der Siedepunkt und die Konsistenz sind denen des Heptantriols-(1.4.7) sehr ähnlich. Das Acetylierungsprodukt, Sdp.₁₁ 184—186°, kommt im Siedepunkt dem Heptantriol-(1.4.7)-triacetat nahe. Dieses Produkt lieferte durch Destillation mit Zinkchlorid das Heptendiol-(1.7)-diacetat. Die Bildung des Triols bei der Hydrierung des Furylacroleins ist nicht durch den einfachen Ringschluß nach Adkins zu erklären, sondern spricht für einen komplizierteren Reaktionsmechanismus, worüber wir demnächst Näheres berichten zu können hoffen.

Die Hydrierung des Furfurylidenmalonesters muß bei möglichst niedriger Temperatur unter 175° durchgeführt werden, da sonst Decarboxylierung und Alkoholabspaltung zum Tetrahydrofurylpropionsäureester eintritt, die bei 180° bereits 35% beträgt. Außerdem wurde auch hierbei ein Produkt erhalten, das durch einen Ringschluß gebildet sein dürfte und in dem ein Ringsystem der Konstitution IV vermutet wird. Der Konstitutionsbeweis ist allerdings noch nicht abgeschlossen.

Der Tetrahydrofurylmalonester, der von G. Barger¹⁷⁾ aus dem schlecht zugänglichen Tetrahydrofurfurylbromid mit Natriummalonester bereits dargestellt worden ist, wurde durch Erhitzen von Furfurol und Malonester mit Essigsäureanhydrid in 82-proz. Ausbeute erhalten.

Schließlich wurde versucht, das Tetrahydrofurfurol, das als Aldehyd gestatten sollte, den leicht hydrolysierbaren Tetramethylenoxydring durch

¹⁷⁾ G. Barger u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1937, 718.

Aldolkondensation in entsprechend reaktionsfähige Verbindungen einzuführen, und deshalb ein besonderes Interesse verdient, darzustellen. Natürlich ist es erforderlich, die Aldehydgruppe bei der Hydrierung zu schützen, was durch Acetalisierung gelingt. Dies ist auch bereits von H. Scheibler¹⁸⁾ und von H. F. Burdick und H. Adkins¹⁹⁾ durch Darstellung des Diäthylacetals und nachfolgende Hydrierung mit Erfolg versucht worden. Leider verläuft aber die Darstellung des Diäthylacetals mit sehr schlechten Ausbeuten und außerdem ist die Isolierung des Aldehyds nach der Hydrolyse des Tetrahydrofurfurolacetalen nur unvollkommen durch hochkonzentriertes Auszelen wegen der großen Wasserlöslichkeit des Aldehyds möglich.

H. Scheibler hat gefunden, daß das Diacetat des Furfurols besser zugänglich ist. Bei Hydrierung mit Raney-Nickel erhielten wir jedoch Furfurylacetat unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure in Übereinstimmung mit H. Adkins, der Essigsäure und Tetrahydrofurfurylacetat als Hydrierungsprodukte beobachtet hat. Nach E. J. Salmi²⁰⁾ sind die cyclischen Acetale der Polymethylenglykole durch azeotrope Veresterung in guter Ausbeute darstellbar. Wir haben daher das cyclische Acetal des Äthylenglykols auf diesem Wege hergestellt und in 70-proz. Ausbeute erhalten. Dieses ließ sich mit Nickel nahezu quantitativ zum Tetrahydrofurfurylglykolacetal hydrieren. Leider ist das Acetal nur sehr schwer und unvollkommen zu hydrolysieren, während Furfurylacetal sehr leicht zum Aldehyd hydrolysiert wird. Die gleiche Erscheinung haben wir am Furelessigester, der leicht verseifbar ist, und dem sehr schwer spaltbaren Tetrahydrofurelessigester beobachtet. Bei den Tetrahydroverbindungen liegt das Gleichgewicht weit zugunsten der Ester- bzw. Acetalbildung. Außerdem gilt aber auch für diesen Darstellungsweg die Schwierigkeit, das Tetrahydrofurfurolo aus der wäßrigen Lösung zu isolieren.

Das Tetrahydrofurfurolo, das die von H. Scheibler und H. Adkins angeführten Eigenschaften besaß, wurde zudem mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin umgesetzt und 2 Formen des 2,4-Dinitrophenylhydrazons, eine gelbe und eine rote, erhalten. Es dürfte sich in Analogie zu den von Bredereck beim Furfurolo beschriebenen Beobachtungen um eine *cis-trans*-Isomerie handeln. Ausschlaggebend für die Bildung der einen oder anderen Form ist die Temperatur, da nur aus eisgekühlter Lösung die gelbe Form vom Schmp. 135—136° sich ausschied, die bei Zimmertemperatur in wäßriger Lösung allmählich in die rote überging. Während die gelbe in gut ausgebildeten sternförmigen Krystallen erhalten wurde, fiel die rote Form vom Schmp. 204° stets nur in kugligen Krystalldrusen aus.

Unter gewissen Bedingungen vermag das beschriebene Tetrahydrofurfurylglykolacetal den freien Aldehyd zu ersetzen. Trägt man die heiße, schwach salzsaure wäßrige Lösung des Tetrahydrofurfurylglykolacetals in die eisgekühlte Lösung eines Ketons, z. B. Aceton, ein, so gelingt es, in guter Ausbeute das Tetrahydrofurfurylidenacetone zu erhalten, ein viscoses hellgelbes Öl, das mit Pernanganat und Brom reagiert und Ketonreaktion zeigt.

Auch das Butandiol-(1,4) wurde nach E. J. Salmi mit Furfurolo umgesetzt. Es wurden dabei 2 Produkte erhalten, 20—25% des cyclischen Furfurolo-

¹⁸⁾ B. 57, 1443 [1924].

¹⁹⁾ H. Adkins u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1855 [1931]; 54, 1655 [1932]; 55, 299 [1933].

²⁰⁾ B. 71, 1803 [1938].

butandiol-(1.4)-acetals, Sdp.₁₈ 112°, und 10—15% des Dibutylenglykolacetals, Sdp.₄ 103°, beides farblose Flüssigkeiten, die leicht hydrolysierbar und bisher nicht beschrieben sind. Die katalytische Hydrierung mit Nickel nahm jedoch keinen einheitlichen Verlauf.

Versuche zur Darstellung des Tetrahydrofurfurols durch Oxydation des Tetrahydrofurfurylalkohols mit Beckmannscher Lösung lieferten 10—15% Aldehyd, während als Hauptprodukt in 30—40-proz. Ausbeute eine farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 147—148° erhalten wurde, die durch Verseifung als Tetrahydrobrenzschleimsäureester des Tetrahydrofurfurylalkohols erkannt und durch Synthese identifiziert wurde. Die Oxydation ist also nicht beim Aldehyd stehen geblieben, und die gebildete Tetrahydrobrenzschleimsäure ist ihrer starken Neigung zur Esterbildung entsprechend mit noch nicht umgesetztem Tetrahydrofurfurylalkohol in Reaktion getreten. Versuche, den bei der Reaktion gebildeten Aldehyd kontinuierlich aus der Reaktionsmischung zu entfernen, hatten keinen Erfolg, da mit dem Wasserdampf der an sich höher siedende Tetrahydrofurfurylalkohol leichter flüchtig war als der Aldehyd. Schließlich ergaben Versuche zur katalytischen Dehydrierung des Tetrahydrofurfurylalkohols mit Kupferkatalysator zwar tetrahydrofurfurylhaltige Fraktionen, jedoch waren die Ausbeuten noch nicht befriedigend.

Beschreibung der Versuche.

A) Kondensation von Furfurol mit Aldehyden, Ketonen und Carbonsäureestern.

1) β -[α -Furyl]-acrolein: Eine Mischung von 40 g NaOH in 7 l Wasser und 800 g Furfurol wurde innerhalb 8 Stdn. mit 400 g Acetaldehyd in 1000 ccm Wasser tropfenweise versetzt, Temp. nicht über 0°, und anschließend mit Eisessig neutralisiert. Die abgeschiedenen Krystalle wurden 5-mal mit Wasser von 0° gewaschen und destilliert. Das bei Sdp.₁₀ 97—112° erhaltene Destillat erstarrte zu farblosen Nadeln. Ausb. 985 g = 88% d. Theorie.

Aldazin: Aus 6 g β -[α -Furyl]-acrolein in 100 ccm Alkohol + 39 g Hydrazinsulfat in 75 ccm 2,5-proz. Kalilauge. Der gebildete Niederschlag gab mit Alkohol und Wasser gewaschen, in alkohol. Lösung mit Tierkohle umkrystallisiert citronengelbe Nadeln. Schmp. 167—168°, Ausb. 49 g = 83% d. Th. Färbt sich bei längerem Stehen dunkel.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240). Ber. C 70.00, H 5.00, N 11.66. Gef. C 69.76, H 5.05, N 11.51.

β -[α -Furyl]-acrolein + Cyclopentanon (2 Mol. + 1 Mol.): Zu 24 g β -[α -Furyl]-acrolein und 10 g Cyclopentanon in 200 ccm Alkohol wurden bei 10° 0.5 ccm 10-proz. Natronlauge getropft. Nach 2-stdg. Stehenlassen bei 0° schied sich 26 g = 90% d. Th. hellgelbe Nadeln des Kondensationsprodukts ab. Schmp. 149°.

$C_{19}H_{16}O_3$ (292). Ber. C 78.01, H 5.48. Gef. C 78.15, H 5.74.

β -[α -Furyl]-acrolein + Cyclohexanon (2 Mol. + 1 Mol.): Wie vorbeschrieben wurde eine Lösung von 36 g β -[α -Furyl]-acrolein und 16 g Cyclohexanon in 250 ccm Alkohol mit 3.5 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt und das gebildete gelbe kristalline Kondensationsprodukt in einer Ausbeute von 42 g = 93% d. Th. isoliert. Schmp. 166°.

$C_{20}H_{18}O_3$ (306). Ber. C 78.43, H 5.88. Gef. C 78.29, H 5.95.

2) 5-[α -Furyl]-pentadienal: Zu 2 l 7.5-proz. wäbr. Natronlauge und 96 g Furfurol wurden bei 20° im Verlauf von 2½ Stdn. 200 g einer 40-proz. wäbr. Lösung von Acetaldehyd unter starkem Rühren zugetropft. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Wasser 5-mal gewaschen und im Vak. destilliert. Fraktionierung: 1) Vorlauf von Furylacrolein, Sdp.₁₅ 100—130°; 2) 5-[α -

Furyl]-pentadienal, Sdp.₁₅ 130—160°; 3) Rückstand, harzige Masse. Bei Kühlung mit Eis schied sich das 5-[α -Furyl]-pentadienal aus 2) in blättrigen Krystallen aus. Aus Benzin (Tierkohle) gelbe Blättchen vom Schmp. 66°. Ausb. 45.6 g = 34% d. Theorie.

Aldazin: Aus äquimol. Mengen 5-[α -Furyl]-pentadienal und Hydrazinsulfat. Orangegelbe feine Nadeln, Schmp. 206°. An der Luft Dunkelfärbung.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ (292). Ber. C 74.0, H 5.51, N 9.58. Gef. C 73.80, H 5.61, N 9.54.

3) Furfurylidenaceton: Zu 380 g Furfurol und 500 g Aceton in 3 l auf 10° gekühltem Wasser wurden unter starkem Rühren innerhalb 10 Min. 100 ccm 25-proz. Natronlauge zugetropft und die Mischung weitere 4 Stdn. verrührt. Es wurde mit verd. Schwefelsäure neutralisiert, das ausgeschiedene Öl abgetrennt und im Vak. destilliert. Das Furfurylidenaceton wurde bei 114°/13 mm als farbloses, bei Zimmertemp. zu farblosen Nadeln erstarrendes Öl (374 g = 74% d. Th.) erhalten. Schmp. 37—39°.

Ketazin: 20 g Furfurylidenaceton in 300 ccm 50-proz. Alkohol wurden mit 9 g Hydrazinsulfat in 20 ccm 20-proz. Natronlauge versetzt. Es schieden sich grünlichgelbe Nadeln vom Schmp. 149—150° aus, die sich beim längeren Stehen dunkelbraun färbten.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$ (268). Ber. C 71.61, H 5.97, N 10.44. Gef. C 72.55, H 6.95, N 9.82.

4) 1-[α -Furyl]-5-oxo-hexadien-(1.3): 500 g Furylacrolein in 800 g Aceton wurden in 5 l $\frac{1}{2}$ -proz. wäbr. Natronlauge eingetroppt und 3 Stdn. verrührt, mit Essigsäure neutralisiert und das entstandene Öl wie vorbeschrieben bearbeitet. Das 1-Furyl-5-oxo-hexadien-(1.3) wurde als gelbes Öl, Sdp.₁₅ 150—152°, erhalten, das zu blättrigen Krystallen erstarrte. Ausb. 474 g = 71.4% d. Th. Schmp. 33—34°.

5) 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-(1.3.6.8): Die auf 7—8° gekühlte Mischung von 400 g β -[α -Furyl]-acrolein, 3 l Alkohol, 110 g Aceton wurde in 200 ccm 10-proz. Natronlauge eingerührt und bei 0° stehengelassen, wobei bereits nach wenigen Minuten beginnend die ganze Reaktionsmischung zu einem goldgelben Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde mit Alkohol von 0° 5- bis 6-mal ausgewaschen und getrocknet. Ausb. 423 g = 97% d. Th.; Schmp. 121°.

6) α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein: Eine Mischung von 350 ccm Wasser, 150 ccm Alkohol und 5 g Ätznatron wurde bei 0° unter Rühren mit 48 g Furfurol und anschließend innerhalb 3 Stdn. mit 50 g Butyraldehyd versetzt, nach 1 Stde. mit Essigsäure neutralisiert, das ausgeschiedene braune Öl 2-mal mit Wasser gewaschen und als hellgelbes Öl vom Sdp.₁₁ 108—110°, das sich schnell dunkel färbt und leicht verharzt, destilliert. Ausb. 49 g = 65% d. Theorie.

$C_9H_{10}O_2$ (150). Ber. C 72.00, H 6.67. Gef. C 71.88, H 6.81.

Phenylhydrazon: 7.5 g α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein und 10 g Phenylhydrazin wurden in 75 ccm 80-proz. Alkohol bei Zimmertemperatur stehengelassen; das ausgeschiedene Phenylhydrazon krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmp. 109—110°.

$C_{15}H_{16}N_2O$ (240). Ber. C 75.00, H 6.67, N 11.67. Gef. C 75.27, H 6.81, N 11.82.

Aldazin: 30 g α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein wurden in 150 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser mit 14 g Hydrazinsulfat in 50 ccm 10-proz. Natronlauge versetzt, auf 10° abgekühlt und die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Große gelbe Nadeln. Ausb. 25 g = 89% d. Th., Schmp. 120°.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296). Ber. C 72.97, H 6.76, N 9.46. Gef. C 73.30, H 7.02, N 9.59.

7) β -[α -Furyl]-acrylsäureäthylester: 600 ccm Essigester werden unter Eiskühlung mit 24 g Natrium versetzt und 100 g Furfurol langsam eingerührt. Das Reaktionsprodukt wird nach 24 Stdn. mit 60 g Eisessig und anschließend 600 ccm Wasser versetzt, getrennt, und die Essigesterlösung mit Soda und Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert, Sdp.₁₀ 115°. Ausb. 124 g = 80.6% blaßgelbes Öl, das sich unter Einwirkung von Licht und Luft schnell braun färbt.

8) γ -Furfuryliden-crotonsäureäthylester: Wie vorbeschrieben wurden 23 g Natrium in 400 g Essigester mit 122 g Furylacrolein in 200 g Essigester umgesetzt und mit 60 g Eisessig und 500 ccm Wasser geschieden. Der Furfurylidencrotonsäureester, Sdp.₁₀ 145—150°, wurde als hellgelbes Öl erhalten, das in großen Krystallen erstarrte. Schmp. 14—15°, Ausb. 140 g = 73% d. Theorie.

9) Furfurylidenmalonester: Eine Mischung von 306 g Essigsäureanhydrid, 2 Mol. Furfurol und der äquival. Menge Malonester wurde 8 Stdn. unter Rückfluß bei 175—185° gekocht. Der Furfurylidenmalonester wurde als Fraktion Sdp.₉ 172—175° erhalten. Ausb. 375—400 g (78—82% d. Th.). Nichtumgesetztes Furfurol und Malonester konnten als Vorlauf wieder zurückgewonnen werden.

10) Furylbrenztraubensäure: Zu einer Mischung von 10 g Furfurol und 9 g Brenztraubensäure wurden bei 0° unter Schütteln 50 ccm 10-proz. Natronlauge getropft. Nach kurzer Zeit erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Krystallbrei, der in Wasser gelöst und mit verd. Schwefelsäure bis zur kongosauren Reaktion versetzt wurde. Die ausgeschiedenen gelben Nadeln wurden aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert. Schmp. 110°. Ausb. 15.9 g = 92% d. Theorie.

B) Furylessigsäure und einige Derivate.

1) Furylessigsäure: Von den untersuchten in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Darstellung der Furylessigsäure lieferte die Synthese nach Gränacher¹⁰⁾ durch Decarboxylierung und Dehydratisierung von Furylbrenztraubensäureoxim zum Furylacetonitril und anschließende Verseifung die besten Ausbeuten. Weiße krystalline Blättchen. Schmp. 67.5—68°.

2) Furylessigsäureäthylester: 65 g der Säure wurden mit der 6-fachen Menge absol. Alkohol und 2.8 ccm konz. Schwefelsäure durch 5-stdg. Kochen verestert. Ausb. 54 g = 78.2% d. Th. eines farblosen Öls von phenylessigesterähnlichem Geruch. Sdp.₉ 82.2° bzw. Sdp.₇ 81.5°.

3) [α -Furyl]-acetessigester: Zu einer aus 4.8 g Essigester, 1.2 g Natrium und 20 ccm Äther hergestellten Essigesterenolat-Mischung wurden unter Rühren 7.8 g Furylessigester gegeben und zuletzt schwach erwärmt. Die dunkelrote Lösung wurde kalt mit der dem Natrium entsprechenden Menge 50-proz. Essigsäure versetzt, mit Kochsalz gesättigt, die äther. Schicht abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Farbloses Öl vom Sdp.₈ 98—100°, das sich rasch dunkel färbt. Ausb. 5.2 g = 53% d. Theorie.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196). Ber. C 61.22, H 6.12. Gef. C 61.16, H 6.16.

4) α -Furyl-oxalessigsäurediäthylester: 14.6 g Oxalester wurden unter Eiskühlung mit aus 4.8 g Natrium dargestelltem, alkoholfreiem Alkoholat und 20 ccm Äther gerührt und tropfenweise 15.4 g Furylessigester zugegeben. Die krystallin ausgeschiedene Natriumverbindung wurde abgesaugt,

mit Äther gewaschen und unter Äther mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Die äther. Lösung wurde wie vorbeschrieben aufgearbeitet und der Ester als gelbes Öl erhalten. Ausb. 24 g = 93.8% d. Theorie.

$C_{12}H_{14}O_6$ (254). Ber. C 56.69, H 5.51. Gef. C 56.76, H 5.67.

Das Produkt war nicht destillierbar, da es bereits im Vak. bei 127° unter CO-Abspaltung in den

5) α -Furyl-malonsäurediäthylester übergang, der als farbloses Öl vom Sdp.₁₅ 137° erhalten wurde. Auch dieses Produkt neigt bei der Destillation zur Zersetzung und ist wenig beständig.

$C_{11}H_{14}O_5$ (226). Ber. C 58.40, H 5.19. Gef. C 58.35, H 5.89.

6) [α -Furyl]-formylessigsäureäthylester: 8 g Ameisensäureester wurden mit der äquival. Menge alkoholfreiem Alkoholat und 15.4 g Furelessigester umgesetzt. Die mit Äther versetzte Reaktionsmischung wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert und aus der mit Wasser und *n*-Bicarbonat gewaschenen äther. Lösung der Ester durch Destillation als blaßgelbliche leicht verfärbende Flüssigkeit mit stechendem Geruch erhalten. Ausb. 13 g = 71% d. Th., Sdp._{9.5} 105—107°. Mit Phenylhydrazin liefert es ein zähes nichtkrystallisierendes Produkt.

$C_9H_{10}O_4$ (182). Ber. C 59.34, H 5.49. Gef. C 59.50, H 5.62.

C) Katalytische Hydrierung der Furylalkylen- und polyen-derivate.

1) β -[α -Tetrahydro-furyl]-propionsäureäthylester: 100 g α -Furylacrylsäureäthylester und 60 ccm Alkohol wurden mit 1 g Raney-Nickel zunächst bei 110—120° hydriert, wodurch Furylpropionsäureester gebildet wurde, der durch Abfiltrieren der alkohol. Lösung vom Katalysator und Fraktionieren des Filtrats als Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 108—110°, isoliert wurde. Wurde der Ansatz jedoch bei 175° weiter hydriert, so war nach 16 bis 20 Stdn. der Endpunkt erreicht und es wurde nach Abtrennung des für weitere Hydrierungen verwendbaren Raney-Nickels Tetrahydro-Ester, Sdp.₁₀ 105° bis 106° erhalten. Ausb. 95 g = 92% d. Theorie.

2) 5-[α -Tetrahydrofuryl]-valeriansäureäthylester: 80 g α -Furfuryliden-crotonsäureester und 80 ccm Äthylalkohol wurden zunächst bei Zimmertemp. und schließlich bei 180° hydriert. Nach 16 Stdn. wurde der Tetrahydro-Ester als Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 123—131° erhalten. Ausb. 75 g = 90% d. Theorie.

$C_{11}H_{20}O_3$ (200). Ber. C 66.00, H 10.00. Gef. C 66.50, H 9.31.

3) α -Tetrahydrofurfuryl-malonester: 476 g Furfurylidenmalonester wurden in 400 ccm Alkohol mit 25—30 g Raney-Nickel bei einem Anfangsdruck von 125 atü und 100—130° innerhalb 7—8 Stdn. hydriert. Bei der üblichen Aufarbeitung wurde der Tetrahydro-Ester Sdp.₁₀ 150—151° erhalten. Ausb. 470 g = 96% d. Theorie.

Wurde die Hydrierung bei Temperaturen zwischen 160° und 175° durchgeführt, so überstieg der Wasserstoffverbrauch die theoret. Menge. Bei der Fraktionierung wurde ein Vorlauf Sdp.₁₃ 92—94° isoliert; dieser wurde als ein Produkt der Konstitution V (S. 679) angesprochen, dessen nähere Untersuchung noch durchgeführt wird.

$C_{10}H_{16}O_4$ (200). Ber. C 60.00, H 8.00. Gef. C 60.46, H 8.59.

Außerdem trat ein Nebenprodukt, Sdp.₁₀ 102—103°, auf, dessen Analyse überraschenderweise auf Tetrahydrofurfurylpropionsäureäthylester hinwies.

$C_9H_{16}O_3$ (172). Ber. C 62.79, H 9.30. Gef. C 63.11, H 9.08.

Durch 3-stdg. Kochen von 20 g dieser Substanz mit 20 g Ätzkali in 15 ccm Wasser unter Rühren und Rückfluß wurde die Tetrahydrofurfurylpropionsäure, Sdp.₁₁ 149—150°, isoliert.

4) β -[α -Tetrahydrofuryl]-propanol: Im Schüttelautoklaven wurden 50 g Furylacrolein mit 0.5 g Raney-Nickel bei 175—180° und 200 bis 250 atü hydriert. Bei der Fraktionierung wurde Tetrahydrofurylpropylalkohol, Sdp.₁₀ 110—112°, gewonnen. Ausb. 15%. Der Rest war ein Harz. Darauf wurden 50 g Furylacrolein und 50 ccm Äthylalkohol unter sonst gleichen Bedingungen umgesetzt. Ausb. betrug nunmehr 75%, und bei Verwendung von 100 g Alkohol auf 50 g Furylacrolein wurde bei 80° die Seitenkette hydriert und darauf bei 175—188° der Kern, wobei eine Ausbeute von 51.5 g = 92% Tetrahydrofurylpropylalkohol erhalten wurden. Die Ausbeute war also vom Verdünnungsgrad abhängig. Bei größeren Ansätzen, z. B. 440 g Furylacrolein mit 550 g Alkohol und 25 g Raney-Nickel, gelang die Hydrierung des Furankerns bereits in 3½ Stdn. bei 145—150°, wogegen sie bei sonst gleichen Ansätzen mit nur 1% Raney-Nickel 22 Stdn. betrug. Bei der Fraktionierung wurden als Vorlauf 55 g = 12% einer eigenartig erfrischend riechenden Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 50—52°, Sdp.₇₆₀ 157—159°, isoliert, die als das bereits von Adkins¹³⁾ beschriebene Dioxa-oktahydroinden erkannt wurde.

$C_7H_{12}O_2$ (128). Ber. C 65.64, H 9.38. Gef. C 65.82, H 9.41.

In eine Mischung von 25 g dieses Produkts, 50 ccm Äther und 30 g wasserfreier Soda wurden unter Umschütteln 62 g Brom in 30 ccm Äther langsam eingetropft. Die filtrierte äther. Lösung wurde destilliert, wobei z. Tl. Verkohlung eintrat. Die unzersetzt destillierte Substanz, Sdp.₁₂ 120—150°, erstarrte krystallin und hatte, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, einen Schmp. 113°, ist in Wasser unlöslich, in Äther und Aceton leicht löslich, in Alkohol nur in der Wärme gut, in der Kälte wenig löslich. Die Analyse entspricht einem Dibromdioxa-oktahydroinden.

$C_7H_{10}O_2Br_2$ (286). Ber. C 29.37, H 3.50, Br 55.94. Gef. C 29.61, H 3.69, Br 55.85.

Schließlich wurde bei der Hydrierung des β -Furyl-acroleins auch ein hochsiedender Anteil, Sdp.₁₁ 202—204°, isoliert. Ausb. 22% d. Theorie. $n_{20} = 1.4725$.

$C_7H_{16}O_3$ (148). Ber. C 56.75, H 10.81. Gef. C 56.35, H 10.75.

Die Analyse entsprach überraschenderweise einer Verbindung $C_7H_{16}O_3$. Es wurde daher angenommen, daß sich ein Heptantriol gebildet hätte, vermutlich Heptantriol-(1.5.7). 30 g wurden mit 75 g Essigsäureanhydrid 5 Stdn. auf 150° erhitzt und dann fraktioniert, wodurch eine farblose dünnflüssige Fraktion, Sdp.₁₁ 184—186°, erhalten wurde. Ausb. 53 g = 93% d. Th., vermutlich das Triacetat des Heptantriols-(1.5.7). Sdp.₁₀ 142°, n_D^{20} 1.4440.

40 g dieser Verbindung wurden mit 5 g Zinkchlorid im Vak. auf 210° erhitzt und aus dem Destillat als Fraktion Sdp.₁₁ 141—143° (17 g) ein farbloses ungesättigt reagierendes Öl erhalten, n_D^{20} 1.4430, das ein Heptendiolacetat darstellt und mit dem vorher beschriebenen bis auf eine geringe Differenz des Brechungsindex in den Eigenschaften übereinstimmt.

Ber. C 61.68, H 8.41. Gef. C 61.65, H 8.56.

5) 2-[α -Tetrahydrofurfuryl]-butanol: 80 g α -Äthyl- β -[α -furyl]-acrolein wurden in 100 ccm absol. Alkohol mit Raney-Nickel zunächst bei Zimmertemp. und schließlich bei 175° innerhalb 12—14 Stdn. bei einem Anfangsdruck von 150—200 atü hydriert. Die Destillation ergab zunächst 10 g einer Fraktion, Sdp.₁₁ 78—82°, die mit Brom reagierte und als Äthyl-dioxa-oktahydroinden angesehen wurde.

C₉H₁₆O₂ (156). Ber. C 69.23, H 10.26. Gef. C 70.04, H 10.75.

Als Hauptfraktion wurde das 2-[α -Tetrahydrofurfuryl]-butanol, Sdp.₁₁ 116—118°, als farblose Flüssigkeit erhalten. Ausb. 65 g = 81%.

C₉H₁₆O₂ (158). Ber. C 68.44, H 11.39. Gef. C 68.32, H 11.49.

6) 2-Oxy-4-[α -Tetrahydrofuryl]-butan: 500 g Furfurylidenceton wurden in 400 ccm Äthanol mit 20 g Raney-Nickel in vorbeschriebener Weise bei Temperaturen bis 180° 18 Stdn. hydriert. Es wurde auch in diesem Falle eine niedrigsiedende Fraktion, Sdp.₇₆₀ 157—158°, das Methyl-dioxa-oktahydroinden, erhalten. Es reagierte ebenfalls mit Brom unter HBr-Entwicklung.

C₈H₁₄O₂ (142). Ber. C 67.61, H 9.86. Gef. C 67.69, H 10.07.

Als Hauptprodukt wurde 2-Oxy-4-[α -tetrahydrofuryl]-butan, Sdp.₁₃ 109—110°, Sdp.₁₀ 105—106°, als farbloses Öl erhalten. Ausb. 76.6%.

C₈H₁₆O₂. Ber. C 66.66, H 11.1. Gef. C 66.08, H 11.27.

7) 5-[α -Tetrahydrofuryl]-pentanol: 50 g α -Furylpentadienal wurden in 100 g Äthylalkohol, zunächst bei Zimmertemp., dann bei 170° hydriert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 141—142°. Ausb. 96 g = 90% d. Theorie.

C₉H₁₈O₂ (158). Ber. C 68.35, H 11.38. Gef. C 68.14, H 11.50.

8) 2-Oxy-6-[α -tetrahydrofuryl]-hexan: 100 g 1-Furyl-5-oxohexadien-(1.3) in 60 ccm Äthylalkohol wurden 6 Stdn. bei Zimmertemp. hydriert und anschließend 16 Stdn. bei 175°. Der 1-Methyl-5-tetrahydrofuryl-*n*-amylalkohol wurde als farbloses Öl, Sdp.₁₀ 135—137°, n_D^{20} 1.4581, erhalten. Ausb. 89 g (= 84% d. Th.).

C₁₀H₂₀O₂. Ber. C 69.76, H 11.63. Gef. C 69.14, H 11.57.

9) 1.9-Bis-[α -tetrahydrofuryl]-5-oxy-nonan: 60 g 1.9-Bis-[α -furyl]-5-oxo-nonatetraen-(1.3.6.8) in 100 ccm Äthylalkohol wurden in gleicher Weise zunächst bei Zimmertemp. und schließlich bei 175° hydriert. Farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₀ 220—225°. Ausb. 52 g (81% d. Th.), n_D^{20} 1.4790.

C₁₇H₃₂O₃ (284). Ber. C 71.83, H 11.27. Gef. C 72.36, H 10.73.

D) Versuche zur Darstellung von Tetrahydrofurfurol.

1) Furfuroidiacetat: Nach H. Scheibler¹⁸⁾ wurden durch 4-stdg. Erhitzen von 192 g Furfurol, 330 g Essigsäureanhydrid und 75 g Eisessig auf 160—170° 260 g Furfuroidiacetat vom Sdp.₁₉ 129—130° erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren Schmp. 53°.

Hydrierung: 280 g Furfuroidiacetat wurden in einem Liter Äther mit 18 g Raney-Nickel bei 155° hydriert. Bei der Fraktionierung wurden 162 g Furfurolacetat vom Sdp.₂₃ 85° und 28 g Essigsäure erhalten. Der Katalysator war durch die gebildete Essigsäure unwirksam geworden.

C₇H₈O₃ (140). Ber. C 60.00, H 5.71. Gef. C 60.36, H 5.91.

2) Tetrahydrofurfuryl-glykolacetal: Furfuryl-glykolacetal wurde durch azeotrope Acetalisierung mit Benzol als Umwälzmittel und Paratoluolsulfonsäure nach E. J. Salmi und I. J. Jansson²⁰⁾ dargestellt. Ausb. zwischen 50 und 60%, neben harzigem Rest. Bei Anwendung einer 5-proz. alkohol. Lösung stiegen die Ausbeuten auf 70%. Farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack, Sdp.₉ 87°, Sdp.₁₃ 93°.

Hydrierung: 610 g Furfuryl-glykolacetal wurden in 250 ccm Äther mit 20 g Raney-Nickel zwischen 120—130° bei einem Anfangsdruck von 150 atü innerhalb 7 Stdn. hydriert. Ausb. 595—600 g, 96—97% d. Th., Tetrahydrofurfuryl-glykolacetal vom Sdp.₁₃ 94—95°.

Versuche zur hydrolytischen Spaltung: 144 g Glykolacetal wurden mit 300 ccm Wasser versetzt, mit 0.1 ccm Salzsäure (d 1.19) angesäuert und 10 Stdn. unter Rückfluß bei 85—90° gerührt, noch heiß mit 54 mg Soda versetzt, rasch gekühlt und 150 g geglühtes Natriumsulfat hinzugegeben, abgesaugt, das Filtrat abermals mit der gleichen Menge Natriumsulfat vermischt und diese Operationen wiederholt, bis 520 g Trockenmittel innerhalb 24 Stdn. verbraucht waren und 157 ccm Filtrat verblieben, die fraktioniert 14 g Tetrahydrofurfuryl, Sdp.₂₉ 45—47°, und als Hauptteil 95 g unverändertes Acetal lieferten. Bei Anwendung von *p*-Toluolsulfonsäure oder Ammoniumchlorid als Katalysator unter sonst gleichen Bedingungen wurden ähnliche Ergebnisse erhalten, während bei Einwirkung höherer Säurekonzentrationen starke Verharzung eintrat.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Tetrahydrofurfuryls: Gelbe Form: 2 g Tetrahydrofurfuryl wurden bei 0° in 3.9 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 1 l *n*-HCl eingerührt und nach 12 Stdn. bei 0° vom gelben Niederschlag abgesaugt, mit gekühlter Salzsäure gewaschen und aus absol. Alkohol (Tierkohle) umkrystallisiert. Gelbe, sternförmige Nadeln, Schmp. 135—136°. In Aceton, Essigester und heißem Benzol leicht, in Chloroform löslich. Die Verbindung ist auch in Pyridin löslich, geht jedoch in der Lösung sehr bald in die später beschriebene rote Form des Hydrazons über.

C₁₁H₁₂O₅N₄ (280). Ber. C 47.14, H 4.29, N 20.00. Gef. C 47.37, H 4.23, N 19.65.

Rote Form: 2 g Tetrahydrofurfuryl wurden in die warme Lösung von 3.9 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 750 ccm *n*-Salzsäure und 20 ccm Alkohol eingerührt und 10 Min. gekocht. Nach 12-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde der rote Niederschlag wie vorbeschrieben aufgearbeitet. Halbkuglige Drusen aus Alkohol (Tierkohle). Schmp. 204°.

C₁₁H₁₂O₅N₄ (280). Ber. C 47.14, H 4.29, N 20.00. Gef. C 46.68, H 4.20, N 21.00.

Darstellung des Tetrahydrofurfurylidenacetons: 25 g Tetrahydrofurfuryl-glykolacetal wurden 6 Stdn. mit 150 ccm Wasser und 0.1 ccm 12-*n*. HCl bei 90° verrührt und dann langsam in eine mit Eis-Kochsalz-Lösung gekühlte Mischung von 20 ccm 40-proz. Natronlauge, 15 g Aceton und 50 g Eis eingerührt. Nach 8-stdg. Stehenlassen wurde mit Äther ausgeschüttelt, der Extrakt getrocknet und fraktioniert. Das Tetrahydrofurfurylidenaceton wurde als gelbes viscoses Öl erhalten, das beim Versuch, es bei 0.4 mm zu destillieren, verharzt.

C₈H₁₂O₂ (140). Ber. C 68.57, H 8.57. Gef. C 68.95, H 8.49.

3) Furfuryl-1,4-butylenglykolacetal: Analog zur Darstellung des Furfuryl-glykolacetals wurden 95 g Furfuryl, 90 g 1,4-Dioxybutan

und 5 ccm Alkohol mit Benzol und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator durch 2 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 120—130° azeotrop acetalisiert. Es wurden 3 milchig-trübe Fraktionen, Sdp.₁₃ 100—120°, Sdp.₁₃ 120—127° und Sdp.₁₃ 127—132° aufgefangen, die sich in je 2 Schichten trennten. Die untere Schicht der ersten Fraktion, etwa 33%, bestand in der Hauptsache aus dem cyclischen Acetal und wenig Furfurol, die obere Schicht, etwa 10%, war ein Gemisch von Furfurol und wenig Acetal. In der zweiten Fraktion, etwa 30%, bestand die obere Schicht, etwa 60—70% der Fraktion, aus einem Gemisch von wenig cyclischem und einer größeren Menge Furfurolbutylen-glykoldiacetal, während die untere Schicht aus mit Dioldiacetal verunreinigtem Butylenglykol bestand. Die dritte Fraktion war nicht umgesetztes Butylen-glykol. Nach Fraktionierung jeder dieser Flüssigkeitsschichten wurden insgesamt 16% d. Th. an cyclischem und 10—15% des Dibutylenglykolacetals erhalten. Das Furfurol-1.4-butylenglykolacetal ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 112°, die sehr leicht, schon beim Stehen in feuchtem Äther, in ihre Ausgangskomponenten hydrolysiert wird.

$C_9H_{12}O_3$ (Sdp.₁₃ 112°) (168). Ber. C 63.41, H 7.15. Gef. C 63.89, H 7.35.

Das Furfurol-dibutylenglykolacetal ist eine ebenfalls farblose, etwas öligere Flüssigkeit vom Sdp.₄ 103°.

$C_{13}H_{20}O_5$ (Sdp.₄ 103°) (256). Ber. C 60.46, H 8.52. Gef. C 59.96, H 8.55.

Die Hydrodrierung dieser Produkte mit Raney-Nickel bei 150° ergab ebenfalls zahlreiche Siedefraktionen, die bisher nicht näher untersucht wurden.

4) Oxydation des Tetrahydrofurfurylalkohols mit Chromsäure: 102 g Tetrahydrofurfurylalkohol wurden unter Kühlung mit 60 ccm Schwefelsäure (1:1) vermischt und in diese Lösung allmählich eine Mischung von 93 g Natriumbichromat in 62 ccm konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser unter Rühren bei 30° getropft. Die Reaktion war erst nach 2 Tagen beendet. Die Reaktionslösung wurde unter Zusatz von 200 g Natriumsulfat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Extrakte mit 10-proz. Kochsalzlösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert. Es wurden erhalten 9 g Tetrahydrofurfurol (9% d. Th.) (Dinitrophenylhydrazon), Sdp.₂₉₋₃₀ 48—52°, 32 g Tetrahydrofurfurylalkohol, Sdp.₁₅ 70—72° (Phenylurethan, Schmp. 60—61°), 21 g Tetrahydrobrenzschleimsäure (20% d. Th.), Sdp.₁₂ 132—135°, 25 g eines als Tetrahydrobrenzschleimsäureester des Tetrahydrofurfurylalkohols erkannten Öls, Sdp.₁₀ 147—148°.

Identifiziert wurde der Tetrahydrobrenzschleimsäure-tetrahydrofurfurylester durch seine Analyse und Verseifungsprodukte, Tetrahydrofurfurylalkohol und Tetrahydrobrenzschleimsäure, sowie seine Synthese.

$C_{17}H_{16}O_4$ (200). Ber. C 60.00, H 8.00. Gef. C 59.29, H 8.05.

Durch Veresterung von 11.6 g Tetrahydrobrenzschleimsäure und 30 g Tetrahydrofurfurylalkohol in Ggw. von konz. Schwefelsäure bei 80—90° wurden 14 g = 70% d. Th. Tetrahydrobrenzschleimsäure-tetrahydrofurfurylester, Sdp.₁₂ 132—135°, erhalten.

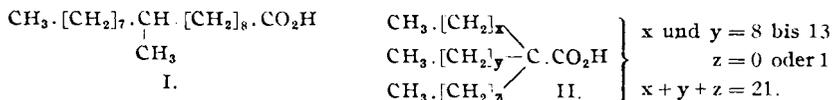
5) Katalytische Dehydrierung des Tetrahydrofurfurylalkohols: Tetrahydrofurfurylalkohol wurde in Dampfform durch ein den Katalysator enthaltendes senkrecht stehendes, elektrisch beheiztes Glasrohr geleitet. Am oberen Kontaktrohrende war eine Fraktionierkolonne mit

Rückflußrohr angeschlossen. Bei Atm.-Druck setzte bei 230—400° Kontaktrohr-Temperatur lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die jedoch infolge Verharzung und Vergiftung des Katalysators nach 30—40 Min. absank und bald völlig aufhörte. Es wurden dabei stets aldehydhaltige Fraktionen erhalten, doch waren die Ausbeuten gering. Anwendung von Vak. setzte die Ausbeuten weiter herab. Als Katalysator diente durch Behandeln mit Wasserstoff aus auf Kupferdrahtnetzen aufgetragenem Kupferhydroxyd reduziertes Kupfer.

104. Ng. Ph. Buu-Hoï und Paul Cagniant: Über die Konstitution der Phthionsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Labor: t. d. École Polytechnique, Paris.]
(Eingegangen am 17. Mai 1943.)

Wie die umfangreichen Untersuchungen von R. J. Anderson und Mitarbeiter¹⁾ gezeigt haben, enthält der Lipidanteil der Tuberkelbakterien in verhältnismäßig großen Mengen zwei bisher noch nicht beobachtete hochmolekulare Verbindungen: Die Tuberkelstearinsäure $C_{19}H_{38}O_2$ (isomer mit der Nonadecansäure) und die Phthionsäure $C_{26}H_{52}O_2$ (isomer mit der Cerotinsäure). Durch die physiologischen Versuche von Sabin, Doan und Mitarbeiter wurde die merkwürdige Tatsache festgestellt, daß die letztgenannte Verbindung bei intraperitoneal injizierten Kaninchen die Bildung von typischem tuberkulösem Gewebe hervorruft. Trotz eifriger Bearbeitung durch die amerikanische Schule von Anderson, die englische Schule von Robinson, sowie auch von schwedischer Seite, ist die Frage nach der Konstitution der Phthionsäure bis heute größtenteils ungelöst geblieben, während die Tuberkelstearinsäure kurze Zeit nach ihrer Entdeckung durch Abbauprobeversuche als 10-Methylstearinsäure (I) erkannt und sogar von Spielman²⁾ synthetisch dargestellt wurde.



Da die Phthionsäure optisch aktiv ist ($[\alpha]_D^{20}$: +11.96°), muß ihre Kohlenstoffkette mindestens einmal verzweigt sein; durch Vergleich des niedrigen Schmelzpunktes (20—21°) mit den Schmelzpunkten von sechs verschiedenen synthetisch gewonnenen α -Alkyl-essigsäuren der C_{26} -Reihe (die sämtlich oberhalb 50° schmelzen) kommt E. Charga ff³⁾ zur Auffassung, daß die Phthionsäure mindestens zwei Seitenketten besitzt. Durch Oxydation nach dem Kuhn-Rothschen Verfahren zur Bestimmung der Zahl von Methylgruppen erhielt Th. Wagner-Jauregg⁴⁾ 2.4 Mol. Essigsäure pro Mol. Phthionsäure. Der Chromsäureabbau ergab kleine Mengen einer noch nicht identifizierten Isoundecylsäure $C_{11}H_{22}O_2$, deren *p*-Brom-phenacylester 20° tiefer als der *p*-Brom-phenacylester der *n*-Undecylsäure schmilzt⁵⁾. Diese Ergebnisse führten Anderson zu dem Schluß, daß die Phthionsäure eine Methylgruppe

¹⁾ R. J. Anderson, in Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe, Bd. III, Wien 1939, S. 145 usw. ²⁾ Journ. biol. Chem. **106**, 87 [1934]. ³⁾ B. **65**, 745 [1932].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **247**, 135 [1937].

⁵⁾ Journ. biol. Chem. **112**, 759 [1936].