

Über ein Glykol und Aldol der Furanreihe

von

Gustav Lindauer.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1899.)

G. Schmidt berichtete in den Berliner Berichten über Condensationsversuche zwischen Furfurol und Acetaldehyd¹ einerseits und Furfurol und Propionaldehyd² andererseits. Mit dem Isobutyraldehyd lagen bisher keine Versuche vor. Ich unternahm es daher, auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben, die Einwirkung genannten Aldehyds auf Furfurol zu studiren.

Schmidt verwendete bei seinen Versuchen nur 10% Natronlauge als condensirendes Agens und erhielt dabei ungesättigte Aldehyde (Furfuracrolein, beziehungsweise Furfurcrotonaldehyd). Ich führte nachstehende Versuche mit Rücksicht auf die im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen einerseits mit alkoholischem Kali, andererseits mit Pottaschelösung aus.

Einwirkung von alkoholischem Kali.

Furfurol und acetonfreier Isobutyraldehyd wurden im molecularen Verhältnisse von 1:2 gemischt, und die auf ein Molekül Isobuttersäure berechnete Menge alkoholisches Kali in 8%-Lösung allmählig zugesetzt, wobei sich das Gemisch auf 60—70° erwärmte. Nach 24stündigem Stehen war der Aldehydgeruch verschwunden, es wurde CO₂ eingeleitet, vom K₂CO₃

¹ Bd. 13, 2342.

² Bd. 14, 574.

abfiltrirt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und nach Zusatz von Wasser ausgeäthert. Der ätherische Extract, im Vacuum destillirt, ergab neben einem Vorlauf von Wasser, Isobutyraldehyd und Furfurol eine bei 159° unter 17 *mm* Druck constant übergehende Fraction in Form eines gelben dicken Öles, das bald zu einem Krystallbrei erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol von heiss auf kalt und Trocknen im Vacuum über H₂SO₄ wurde ein weisser, geschmack- und geruchloser Körper vom scharfen Schmelzpunkt 64° erhalten. Die Ausbeute betrug circa 60%, und wurde der Rest des Aldehydgemisches in secundärer Reaction aufgebraucht. Namentlich bildete sich Furfurcarbinol und Brenzschleimsäure, und gab das Furfurcarbinol in Folge seiner verharzenden Eigenschaft Anlass zu nicht geringer Schmierbildung.

Der Körper ist hygroskopisch, in Wasser, in den gewöhnlichen organischen Solventien löslich, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt bei 257° (corr.).

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0·1891 *g* der Substanz gaben 0·1387 *g* H₂O und 0·4403 *g* CO₂.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₉ H ₁₄ O ₃
C	63·50	63·53
H	8·15	8·23

Eine kryoskopische Molecularbestimmung nach Raoult (Lösungsmittel Benzol, Schmelzpunkt 4·56, Constante=39 [*K*]) ergab bei Anwendung von 15·506 Lösungsmittel (*L*), 0·2699 Substanz (*S*) eine Depression von 0·38 (*D*). Daraus ergibt sich für

$$M = \frac{100 SK}{DL}$$

als Moleculargewicht 178·6 (berechnet 170).

Der Körper erwies sich somit als nach der Formel C₉H₁₄O₃ zusammengesetzt; da ein O-Atom dem Furanring angehört, so war es vor Allem nöthig, die Stellung der übrigen zwei O-Atome zu bestimmen.

Acetylierung.

5 g der Substanz wurden mit der dreifachen Menge frisch destillirten Essigsäureanhydrid durch zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, hierauf in Wasser gegossen, wobei sich ein schweres Öl ausschied. Die Flüssigkeit wurde mit Na_2CO_3 neutralisirt und ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers erhielt ich bei $176\text{--}177^\circ$ unter 42 *mm* Druck eine farblose Fraction, die nicht erstarrte.

0·1732 g ergaben 0·1115 g H_2O und 0·3893 g CO_2 oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$
C	61·33	61·41
H	7·15	7·08

Die Einführung von zwei Acetylgruppen charakterisirt vorliegenden Körper als ein Glykol, und war somit eine weitere Aufklärung seiner Constitution von einer Oxydation zu erwarten.

Oxydation.

Die Oxydationsversuche wurden sowohl in neutraler, als auch in saurer Lösung mit KMnO_4 angestellt, und in beiden Fällen nicht besonders abweichende Resultate beobachtet. Für die Oxydation in neutraler Lösung wurde der Körper in 2 l Wasser aufgelöst, und die auf zwei O-Atome berechnete Menge KMnO_4 in 0·8% -Lösung tropfenweise unter Rühren zugesetzt und vom Braunstein abfiltrirt. Das klare und neutral reagirende Filtrat wurde eingeeengt. Die ersten Antheile des übergehenden Destillates zeigten gewürzartigen Geruch, doch entzog sich der Körper wegen seiner geringen Menge einer weiteren Charakterisirung. Durch Ausäthern der eingeeengten Flüssigkeit wurde das unangegriffene Glykol zurückgewonnen. Die mit H_2SO_4 angesäuerte Flüssigkeit — dabei zeigte sich CO_2 -Entwicklung — abermals ausgeäthert, lieferte nach Abdunsten des Äthers einen Rückstand, der stark nach flüchtigen Säuren roch. Da diese durch Stehen im Vacuum über Kali nicht

abdunsteten, so wurde eine Trennung durch Destillation mit Wasserdampf versucht. Das stark sauer reagierende Destillat, durch Ag_2CO_3 in Salz übergeführt und filtrirt, wurde in drei Fractionen krystallisirt.

Beim Abglühen der ersten Fraction hinterliessen $0\cdot1632\text{ g}$ des Salzes $0\cdot1032\text{ g}$ Ag und $0\cdot1425\text{ g}$ der dritten Fraction $0\cdot0919\text{ g}$ Ag oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $\text{Ag}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$
1. Fraction Ag.....	63·23	64·67
3. « Ag.....	64·50	

Der Rückstand bei der Destillation wurde mit Äther extrahirt, und nach Abdunsten desselben krystallisirte ein Theil in dreiseitigen Prismen aus. Die mit Alkohol gereinigten und über H_2SO_4 auf Thonplatten getrockneten Krystalle zeigten stark saure Reaction und lieferten in Wasser unlösliche Ag- und Ba-Salze, sowie ein in Alkohol unlösliches HN_4 -Salz. Bei einer Schmelzpunktbestimmung fand bei circa 188° Zersetzung unter Aufschäumen statt. Ähnlich verpuffend verhielt sich beim Abglühen das gegen Licht beständige Salz. Da bei wiederholten Versuchen nicht immer Krystallisation eintrat, so wurde folgendes Verfahren zur Reinigung der Oxysäure eingeschlagen: Die zähe Flüssigkeit wurde in hochprocentigem Alkohol gelöst, mit NH_3 conc. versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen, hierauf in H_2O gelöst und mit $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gefällt.

$0\cdot2665\text{ g}$ des im Toluolbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben $0\cdot1322\text{ g}$ BaSO_4 oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Ba}$
Ba	27·18	27·23

Die geringen Ausbeuten bei der Oxydation erlaubten nicht eine Isolirung der reinen Oxysäure in grösserer Menge. Bei der Oxydation konnte die Entstehung des Furfurisopropylketons erwartet werden, und zwar durch Oxydation der Oxysäure zur Ketosäure und Abspaltung von CO_2 . In der That

Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers blieb ein dickes klares Öl zurück von bräunlicher Färbung; nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte es zu einer dunkel gefärbten, harten Masse. Bei einer Destillation des Öles im Vacuum bei 20 *mm* ergab sich bei einer Temperatur von 80—90° stossweise Zersetzung. Beim Durchfractioniren des Destillates wurden zwei Fractionen erhalten, die sich als Isobutyraldehyd und Furfurol erwiesen. Der Körper hatte sich somit glatt in seine beiden Componenten zerlegt. Ein neuerlicher Versuch mit der Quecksilberluftpumpe ergab selbst bei einem Drucke von 2 *mm* dasselbe Resultat. Da auch weitere Versuche zur Reinigung des flüssigen, wie erstarrten Productes fehlschlagen, so wurden nachstehende Versuche mit dem Rohproducte angestellt, wobei sich, wie zu erwarten war, ein Zusammenhang mit dem vorhergehend beschriebenen Glykol ergab.

Reductionsversuch.

Eine Lösung von 20 *g* des dicken Öles in 200 *cm*³ 50procentigen Alkohols wurden partienweise mit der auf 3H₂ berechneten Menge Aluminiumamalgam — erhalten durch Schütteln von Quecksilber, starker Kalilauge und Aluminiumblechstreifen und Abspülen mit Wasser — zusammengebracht, und von Zeit zu Zeit die Thonerde abgesaugt. Nach acht Tagen war alles Amalgam verschwunden. Die klare Flüssigkeit, im Vacuum vom Alkohol befreit, mit Äther extrahirt, und der Rückstand nach Abdunsten desselben im evacuirten Raum destillirt, lieferte nach einem geringen Vorlauf bei 155—158° unter 20 *mm* Druck eine Fraction, die bald erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Benzol wurden weissglänzende Schuppen erhalten vom F. P. 63—64°.

0·1933 *g* im getrockneten Zustand gaben 0·4497 *g* CO₂ und 0·1427 *g* H₂O oder:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet auf C ₉ H ₁₄ O ₃
C	63·47	63·53
H	8·20	8·24

Obige Zahlen, welche auf den durch alkoholisches Kali entstandenen Körper hinweisen, lassen den mittels Pottaschelösung condensirten als Aldol desselben erscheinen, und wurden weitere Versuche zur Bestätigung dieser Ansicht angestellt.

Oxym- und Phenylhydrazinversuch.

Zum Nachweise der Carbonylgruppe wurde die Darstellung eines Oxims versucht, doch scheiterte die Durchführung an der leichten Zersetzbarkeit des Aldoles.

5 g des frisch bereiteten Öles wurden in 70procentigem Alkohol gelöst, und das auf eine Carbonylgruppe berechnete Hydroxylamin zugesetzt. Letzteres wurde aus dem Chlorhydrat mittelst Na_2CO_3 dargestellt und ein Überschuss von Soda vermieden, da der Körper gegen Alkalien bei höherer Temperatur empfindlich ist. Diese Lösung wurde nun im Wasserbad auf etwa 50° erwärmt, und zwar durch mehrere Stunden. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum und Ausäthern wurde im luftleeren Raume destillirt. Dabei zeigten sich zwei Hauptfractionen bei 26 mm, die nach ihren Siedepunkten Isobutyraldehyd, beziehungsweise Furfuraldoxim waren.¹ Der Körper hatte sich in seine beiden Componenten, Isobutyraldehyd und Furfurol, zerlegt, und bildeten sich sodann die Oxime der beiden Aldehyde.

Da die Zersetzung des Aldoles durch das mehrstündige Erhitzen bewirkt worden sein konnte, so wurde der gleiche Ansatz bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage stehen gelassen. Die Bildung des Oxims trat ebenfalls nicht ein. Eine Fractionirung lieferte ein gleiches Resultat.

Der Phenylhydrazinversuch wurde folgendermassen angestellt:

5 g frische Substanz in 95procentiger alkoholischer Lösung wurden mit der berechneten Menge frisch destillirten Phenylhydrazins versetzt. Nach dreistündigem Erwärmen auf $40-50^\circ$ und Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb eine dunkel gefärbte Schmiere, welche weder mit Thierkohle

¹ cf. Beilstein's Handbuch. Siedepunkt des Isobutyraldoxims 139° , des Furfuraldoxims $201-208^\circ$.

entfärbt werden konnte, noch durch Lösungsversuche rein zu erhalten war, eine Erscheinung, wie sie bei Versuchen mit Phenylhydrazin des öfteren beobachtet wurde.

Ebenso resultatlos verliefen die mannigfach abgeänderten Oxydationsversuche des vorliegenden Aldols. Neben CO_2 und einer grösseren Menge von flüchtigen Säuren, die als Isobutter- und Essigsäure bestimmt wurden, dürfte in sehr geringer Menge die gegen Oxydationsmittel empfindliche Oxysäure entstanden sein, die sich aber einer Isolirung entzog.

Doch dürfte der Reductionsversuch, der den mit alkoholischem Kali erhaltenen Körper in reichlicher Menge liefert, sowie die ähnlich verlaufenden Oxydationsversuche die Auffassung des mit Pottasche erhaltenen Körpers als Aldehyd des mit alkoholischem Kali erhaltenen genügend stützen. Die Aldolnatur äusserte sich auch darin, dass das dicke Öl sich leicht polymerisirte, was aus dem Festwerden desselben folgt, wie auch aus dem Umstande, dass altes Aldol nur sehr geringe Mengen Glykol lieferte, während frisch bereitetes dasselbe in reichlicher Ausbeute ergab. Danach scheint das alte Aldol ein Polymeres zu sein und von nascirendem Wasserstoff nur schwer angegriffen zu werden.

Für die Unterstützung und das lebhafte Interesse seitens meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Hofrathes Dr. Lieben, fühle ich mich verpflichtet, an dieser Stelle meinen tief gefühlten Dank auszusprechen.
