

138. Rudolf Pummerer und Wilhelm Gump: Über die Aufspaltung des Furfuralkohols und den Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Februar 1923.)

Theoretischer Teil.

1. Die Aufspaltung des Furfuralkohols.

Die Aufspaltung sauerstoff-haltiger Ringsysteme hat schon wiederholt zu sonst schwer zugänglichen Stoffen der aliphatischen Reihe geführt. So erhielt Harries¹⁾ aus dem Silvan (α -Methyl-furan) das Acetal des Lävulinaldehyds, Willstätter und der eine von uns aus dem Pyron das Hexaäthylacetal des Diformyl-acetons²⁾.

Bisher ist diese Aufspaltungsmethode noch nicht vom Silvan auf den Furfuralkohol und das Furfurol übertragen worden, obwohl die hierbei zu erwartenden Produkte nach verschiedenen Richtungen großes Interesse besitzen. Von der Durchführung der Reaktion schreckte wohl die Empfindlichkeit der erwähnten Stoffe gegen Säure ab. Es hat sich aber doch gezeigt, daß man unter gelinden Bedingungen — mit heißer 0.1-proz. methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure — den Furfuralkohol (I) derartig aufspalten kann, daß neben Lävulinsäure-ester ein Derivat des δ -Oxy-lävulinaldehyds (δ -Oxy- γ -keto-valeraldehyds, II) entsteht. Die Gesamtheit der nicht verharzten Aufspaltungsprodukte erreicht 30–40% des Ausgangsmaterials.

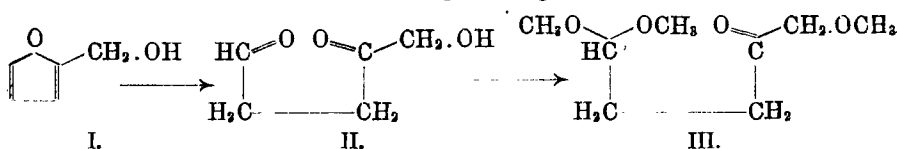
Ebensowenig wie bei den erwähnten älteren Aufspaltungsreaktionen bildet sich hier der freie Aldehyd, vielmehr erhält man auch hier sein Acetal. Außer der Aldehydgruppe fällt auch noch die δ -ständige Oxygruppe der Methylierung anheim, so daß das Dimethylacetal des δ -Methoxy-lävulinaldehyds (III) entsteht. Wir waren anfangs der Meinung, daß sich das Trimethylacetal von einer Cycloform des δ -Oxy-lävulinaldehyds nach Formel IV ableite³⁾. Dies trifft aber nicht zu, weil

¹⁾ C. Harries, B. 31, 37 [1898]. Ältere Arbeiten, die ebenfalls Furan-Derivate betreffen s. W. Marckwald, B. 20, 2811 [1887] u. 21, 1398 [1888]; ferner Kehler und Hofacker, B. 28, 917 [1895], A. 294, 165 [1897]; Kehler und Iglar, B. 32, 1176 [1899]; Kehler, B. 34, 1263 [1901].

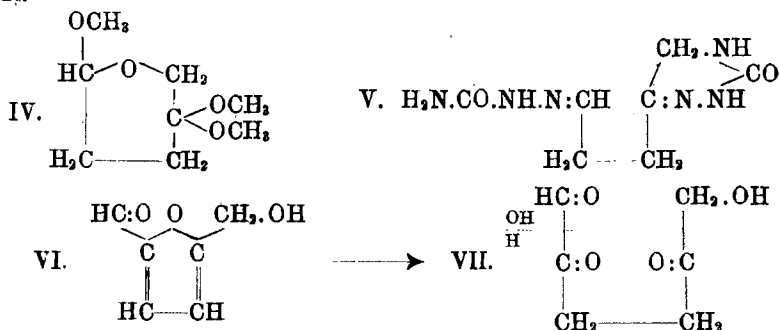
²⁾ R. Willstätter und R. Pummerer, B. 38, 1463 [1905].

³⁾ Über Acetale solcher Cycloformen vergl. B. Helferich und Th. Malcomes, B. 55, 702 [1922]; ferner auch B. Helferich, B. 52, 1123, 1800 [1919], wo δ -Oxy-aldehyde beschrieben sind.

das Acetal noch Keton-Eigenschaften besitzt und sich z. B. mit gesättigter Bisulfit-Lösung reinigen läßt. Auch erhalten wir die Verbindung in besserer Ausbeute und Reinheit, wenn wir von vornherein den Methyläther des Furfuralkohols zur Aufspaltung verwenden.



Aus dem Acetal des δ -Methoxy-lävulinaldehyds entstehen leicht unter Abspaltung der drei Methylgruppen Derivate des δ -Oxy-lävulinaldehyds, z. B. erhält man beim Erwärmen mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung ein rotes *p*-Nitrophenyl-hydrazon des δ -Oxy-lävulinaldehyds, in dem zwei Moleküle Aldehyd mit 3 Molen Nitrophenyl-hydrazin zusammengetreten sind. Mit Semicarbazid reagiert das Acetal in essigsaurer Lösung schon in der Kälte unter Bildung einer noch nicht krystallisiert erhaltenen Substanz, beim Erwärmen bildet sich das Bis-semicarbazon des δ -Oxy-lävulinaldehyds, das aber nochmals intramolekular 1 Mol. Wasser verloren hat und vermutlich die Konstitution V besitzt.



2. Umlagerung des δ -Oxy-lävulinaldehyds in Lävulinsäure.

Den freien Methoxy- oder Oxy-keto-aldehyd haben wir bisher noch nicht in Substanz fassen können. Das Acetal ist gegen kalte verd. Mineralsäure ziemlich beständig. Beim Erwärmen damit tritt zwar alsbald ein ziemlich aggressiver, etwas adstringierender Geruch auf, der vom freien Aldehyd herrühren dürfte. Gleichzeitig scheidet sich etwas Harz ab, mit Wasserdampf geht jedoch nur wenig an aldehydisch reagierender Substanz über. Denn kochende Mineralsäure verwandelt das Acetal hauptsächlich in Lävulinsäure. Durch halbstündiges Kochen mit 0.4-n. Salzsäure wurden 70% der Theorie an roher Lävulinsäure in Form des Semicarbazons gewonnen. Wir haben ferner festgestellt, daß auch bei Abwesenheit von Wasser mit absolut-methylalkoholischer Salzsäure die analoge Umlagerung des Acetals zum Lävulinsäure-methylester eintritt. Wie man sich diesen Platzwechsel zwischen dem Aldehyd-Wasserstoffatom und der δ -ständigen Oxy- bzw. Methoxygruppe vorzustellen hat, und ob hier intermediär die Cyclo-

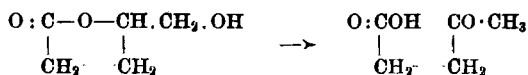
form des Aldehyds⁴⁾ oder die Nachbarschaft der Ketogruppe eine Rolle spielen, darüber können erst weitere Versuche Aufschluß geben. Formal betrachtet handelt es sich um eine Art intramolekularer Cannizzaro-scher Reaktion zwischen der Aldehydgruppe und der δ -ständigen Oxygruppe, die das zweite Aldehyd-Molekül vertritt⁵⁾. Die Reaktion ist auch durchaus vergleichbar der Saccharinsäure-Bildung aus Galaktose und anderen Oxy-aldehyden⁶⁾, obwohl hierbei häufig Umlagerungen des Kohlenstoffskeletts vorkommen und Kalkwasser als Reagens dient.

3. Der Mechanismus der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen.

Bekanntlich lassen sich die Pentosen, Methyl-pentosen und Hexosen durch ihr Verhalten gegen kochende Mineralsäure unterscheiden. Die Bildung des Furfurols und die analoge des Methyl-furfurols aus den ersten beiden Körperklassen ist durch Wasserabspaltung leicht zu formulieren. Das Verhalten der Hexosen scheint auf den ersten Blick ohne Analogie mit der Umwandlung der Pentosen zu sein. Indessen hat schon Kiermayer⁷⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß auch bei der Lävulinsäure-Bildung aus Hexosen primär ein Zwischenprodukt der Furan-Reihe auftrete, nämlich das von Düll entdeckte und von Kiermayer näher untersuchte α' -Oxymethyl-furfurol (VI). Die Vermutung Kiermayers wurde zur Gewißheit, als W. Alberda van Ekenstein und J.J. Blanksma⁸⁾ zeigten, daß nicht nur Keto-hexosen, sondern auch Aldo-hexosen das Oxymethyl-furfurol liefern.

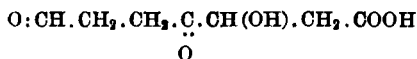
⁴⁾ s. Anm. 3 und Formel IV. Auch beim wahren Cannizzaro-Prozeß ist man zur Annahme berechtigt, daß die beiden Aldehydmoleküle intermediär durch Sauerstoff verkettet werden, wegen der häufig beobachteten Umlagerung von Aldehyden zu Estern.

⁵⁾ Daß eine wahre Cannizzarosche Reaktion zwischen der Aldehyd- und der γ -ständigen Ketogruppe zunächst zum δ -Oxy- γ -valerolacton führt und dieses dann weiter gemäß folgender Formulierung eine Pinakolin-Umlagerung zu Lävulinsäure



erfährt, ist abzulehnen. Zwar hat bereits R. Fittig, A. 268, 61 [1892], beobachtet, daß Brom-valerolacton beim langdauernden Erhitzen mit Wasser Oxy-valerolacton und sehr wenig Lävulinsäure liefert. Indes verläuft diese Reaktion, wie wir uns überzeugt haben, so außerordentlich langsam, daß das Lacton als Zwischenprodukt in unserem Falle nicht in Betracht kommt.

⁶⁾ $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}:\text{O}$ (Galaktose) \rightarrow $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$ (Metasaccharinsäure), Meyer-Jacobson I, 2, 608. Auch Neuberg und Arinstein (Bio. Z. 97, 228 [1918] und Bio. Z. 117, 269 [1921]) führen die Buttersäure-Bildung bei der Gärung neuerdings auf eine Saccharin-Umlagerung zurück. Vielleicht gehört auch die von W. Marckwald (a. a. O.) beobachtete Aufspaltung der Furfur-acrylsäure zu Aceton-diessigsäure hierher, die durch Umlagerung einer Oxy-keto-aldehydsäure folgender Formel entstehen könnte:



⁷⁾ Chem.-Ztg. 19, 1004 [1895].

⁸⁾ B. 43, 2355 [1910]; s. a. Meyer-Jacobson. Lehrb., I. Bd., 2. Tl., 1162.

Für den weiteren Reaktionsverlauf, nämlich die nach Kiermayer fast quantitativ (zu 80 %) verlaufende Spaltung des Oxymethyl-furfurols in Ameisensäure und Lävulinsäure durch kochende Mineralsäure, ist bisher unseres Wissens keine Erklärung gegeben worden. Wir glauben auf Grund obiger Versuche, daß der δ -Oxy-lävulin-aldehyd ein Zwischenprodukt dieser Reaktion ist. Sein leichter Übergang in Lävulinsäure gerade unter den üblichen Bedingungen der Lävulinsäure-Reaktion bei Hexosen muß nach unseren Versuchen an seinem Acetal als sicher gelten. Auch seine Bildung aus α' -Oxymethyl-furfurol läßt sich unschwer verstehen, wenn dessen Aldehydgruppe hydrolytisch als Ameisensäure abgespalten wird.

Nun erhebt sich die Frage, ob die Aufspaltung des Furan Rings beim α' -Oxymethyl-furfurol vor oder nach der Abspaltung der Aldehydgruppe in Form von Ameisensäure erfolgt. Die primäre Abspaltung der Aldehydgruppe, die ja an sich nicht sehr wahrscheinlich ist⁹⁾, würde zum Furfuralkohol als Zwischenprodukt führen. Von diesem stellten wir fest, daß er beim Kochen mit verd. Mineralsäure, je nach den Arbeitsbedingungen, 5—40 % Lävulinsäure liefert, da die Hauptmenge verharzt, besonders wenn man nicht für sehr starke Verdünnung des Furfuralkohols sorgt. Deshalb ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß der Weg vom Oxymethyl-furfurol zum δ -Oxy-lävulin-aldehyd über den Furfuralkohol führt. Eher erfolgt wohl zuerst Öffnung des Furan-Rings zu einem δ -Oxy- α , -diketo-aldehyd (VII), dessen saure Hydrolyse (vgl. punktierte Gerade in Formel VII) Ameisensäure und δ -Oxy-lävulin-aldehyd ergibt, von dem der Weg zum Endprodukt, der Lävulinsäure, weiterführt.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt. Die Hydrierung unseres Acetals mit Platin und Wasserstoff führt anscheinend in die Reihe des γ , δ -Dioxy-valeraldehyds, der im Hinblick auf die Glucosane besonderes Interesse besitzt^{9a)}.

Beschreibung der Versuche.

1. Darstellung des δ -Methoxy-lävulinacetals aus Furfuralkohol.

a) Aufspaltung des Furfuralkohols mit 0.1-proz. methyl alkoholischer Salzsäure.

130 g Furfuralkohol werden mit 365 g scharf getrocknetem Methylalkohol und soviel ccm methylalkoholischer Salzsäure von bestimmtem Gehalt versetzt, daß die Gesamtkonzentration der Säure 0.1 Gew.-Proz. beträgt. Nun wird auf dem Wasserbade unter Rückfluß 3 Stdn. gekocht, wobei sich die Flüssigkeit unter etwas Harzabscheidung tief rotbraun färbt. Nach dem Erkalten gibt man unter öfterem Umschütteln 30 g wasserfreies,

⁹⁾ Diese Möglichkeit verdient deshalb Erwägung, weil H. Fischer und W. Zerweck neuerdings (B. 55, 1943 [1922]) an α -Pyrrol-aldehyden die Abspaltung von Ameisensäure beobachtet haben. Allerdings wird dort der Ameisensäure-Rest infolge Kondensation durch einen anderen verdrängt.

^{9a)} Nachtrag bei der Korrektur: Der aus dem gleichen Grunde interessante α , γ -Dioxy-capronaldehyd ist inzwischen von B. Helferich und A. Russe (B. 56, 759 [1923]) beschrieben worden. Er bildet zwei verschiedene Halbacetale.

feingepulvertes Kaliumcarbonat zu. Wenn die Flüssigkeit alkalisch reagiert, wird die Lösung abfiltriert und der Methylalkohol im Vakuum abdestilliert. Das zurückbleibende braune Öl wird ohne Rücksicht auf etwas auskristallisiertes Kaliumcarbonat der Vakuum-Destillation unterworfen. Bei 15–16 mm Druck gehen von 70–109° im ganzen 74 g farbloses, scharf riechendes Destillat über. Diese 74 g (70 ccm) werden mit 160 ccm gesättigter Natriumbisulfit-Lösung unter allmählichem Zufügen kräftig geschüttelt. Hierbei tritt starke Erwärmung ein, die man durch Kühlung unterdrückt. Es bleiben 24 ccm Öl zurück.

Dieses Öl gab auch bei wiederholter Destillation zuerst unter gewöhnlichem Druck, wobei Fraktionen von 160–190° aufgefangen werden, und dann bei Destillation der höher siedenden Anteile im Vakuum keine Fraktion von einigermaßen konstantem Siedepunkt. Die aus dem Furfuralkohol bei Behandlung mit sehr verdünnten Säuren stets, aber scheinbar nur in sehr geringer Menge entstehende, höher siedende und stark riechende Verbindung ist leichter als Wasser und darin schwer löslich. Sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, ebensowenig gibt sie eine Reaktion mit Phenyl-hydrazin oder Semicarbazid.

Das zur Reinigung in Bisulfit gelöste Öl, das sich durch annähernde Neutralisation mit Natronlauge und durch Zusatz von Natriumcarbonat abscheiden läßt, wird in Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter 14 mm Druck erhält man 4 Fraktionen: 1. Vorlauf bis 85°, 3.5 g. 2. 85–86°, 3 g. 3. 86–90°, 6.1 g. 4. 90–97°, 21 g.

b) Lävulinsäure-methylester.

Die Fraktion 85–86° gibt mit essigsauerm Phenyl-hydrazin ein in glashellen Plättchen vom Schmp. 103–104° krystallisierendes Phenyl-hydrazon, das mit dem des Lävulinsäure-methylesters gemischt keine Depression des Schmelzpunkts zeigt und sich wie dieses beim Aufbewahren bald zersetzt. Die Fraktion besteht aus ziemlich reinem Lävulinsäure-methylester, der nach nochmaliger Rektifikation analysiert wurde.

0.1550 g Subst.: 0.3145 g CO₂, 0.1101 g H₂O.

C₆H₁₀O₃. Ber. C 55.35, H 7.69.

Gef. » 55.35, » 7.95.

Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure fallen eigelbe beständige Nadeln des *p*-Nitrophenyl-hydrazons aus, die aus wenig Eisessig oder verd. Alkohol umkrystallisiert bei 136° schmelzen. Zur weiteren Identifizierung wurde das noch unbekannte Semicarbazon des Esters in konz. wäßriger Lösung mit je 1 Äquivalent Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat dargestellt. 1.3 g Ester lieferten 1.6 g farblose Krystallisation, die mit wenig Wasser gewaschen, dann daraus umkrystallisiert wurde und den Schmp. 148–149° (unkorr.) zeigte. Aus 50-proz. Methylalkohol erscheint die Substanz in fettglänzenden Blättchen, die zur Analyse dienten.

0.1858 g Subst.: 0.3068 g CO₂, 0.1182 g H₂O.

C₇H₁₃O₃N₃. Ber. C 44.89, H 7.00.

Gef. » 45.02, » 7.12.

Alkohol und Chloroform lösen schon in der Kälte leicht, Äther auch in der Hitze schwer, Petroläther gar nicht. Natronlauge löst mit gelber Farbe.

c) Dimethylacetal des δ-Methoxy-lävulinaldehyds (III).

Die dritte Fraktion des obigen Aufspaltungsversuchs ist eine sehr schwer trennbare Mischfraktion, die vierte enthält die Hauptaussbeute an

Acetal, dessen Reinigung durch fraktionierte Destillation aber auch nur unter viel Materialverlust gelingt. Die 21 g der vierten Fraktion vom Sdp. 90—97°, zu denen noch 9 g (vom gleichen Siedepunkt) eines Parallelversuchs gegeben wurden, lieferten nach 4-maliger Rektifikation in einem mehrkugeligen Fraktionierkolben zwei Fraktionen: 1. 5.4 g vom Sdp.₁₆ 99—101°; 2. 3.5 g vom Sdp.₁₆ 102—105°. Beide wurden analysiert; die dritte Analyse stammt von einer später nach dem unten angegebenen Verfahren (aus Furfuryl-methyläther) dargestellten Substanz.

1. 0.1119 g Sbst.: 0.2242 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 2. 0.1706 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.1406 g H₂O. — 3. 5.130 mg Sbst.: 10.255 mg CO₂, 4.200 mg H₂O.

C₈H₁₆O₄. Ber. C 54.53,

H 9.16.

Gef. » 54.66, 54.85, 54.54, » 9.16, 9.22, 9.16.

Die Fraktion 99—101° wurde nochmals im Vakuum fraktioniert und die innerhalb 99—100° übergehende Fraktion zur Bestimmung von Dichte und Refraktion verwendet.

d_4^{20} 1.0323

n_D^{20} 1.4281

$M_r = 43.92$ (ber. 44.08)

Die Substanz 3. aus Furfuryl-methyläther, welche wir für die reinste halten, wick im Brechungsexponenten etwas ab und zeigte n_D^{20} 1.4295 und $M_r = 43.92$ (ber. 44.08).

Das Acetal ist eine farblose, schwach acetal-artig riechende Flüssigkeit, mischbar mit Wasser, Petroläther und den anderen üblichen Solventen. Der Reduktionswert wurde nach Bertrand bestimmt und ergab ein molekulares Reduktionsvermögen von 0.27 gegenüber Glucose (=1), während Lävulinalddehyd 0.25—0.33 zeigt¹⁰⁾.

0.2142 g Substanz lieferten 0.1102 g Kupfer. Sie waren in 25 ccm einer 0.857-proz. Lösung enthalten, die einer 0.234-proz. Glucose-Lösung im Reduktionswert äquivalent war.

2. Darstellung des δ -Methoxy-lävulinacetals aus Furfuryl-methyläther

(mitbearbeitet von Frl. O. Guyot).

Für den Konstitutionsbeweis des δ -Methoxy-lävulinacetals war es nötig nachzuweisen, daß die Verbindung auch aus dem Methyläther des Furfuralkohols entsteht.

Den Furfuryl-methyläther stellten wir uns nicht nach der Vorschrift der Literatur¹¹⁾ mit Jodmethyl dar, sondern mit Dimethylsulfat. Zu 400 g 40-proz. Kalilauge, die sich in einer Kältemischung befanden, ließen wir unter kräftigem Rühren gleichzeitig 80 ccm Furfuralkohol und 150 ccm durch Destillation frisch gereinigtes (säurefreies!) Dimethylsulfat langsam zutropfen. Hierauf rührt man noch weiter bei tiefer Temperatur und läßt mehrere Stunden bis zum völligen Umsatz des Dimethylsulfats stehen. Hierauf wird der entstandene Methyläther mit Wasserdampf abgeblasen, das Destillat mit Kochsalz gesättigt, die Ölschicht im Scheidetrichter abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Sdp.₇₁₅ 133—135°, übereinstimmend mit der Literaturangabe; Ausbeute 50—60%.

Zur Aufspaltung wurden 50 g Furfuryl-methyläther, 150 g wasserfreier Methylalkohol und 6 ccm 2-n. methylalkoholische Salzsäure (Gesamtkonzentration der Salzsäure 0.1%) 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 15 g Kaliumcarbonat versetzt, nach längerem Stehen auf neutrale Reaktion der Flüssigkeit geprüft und, wenn diese

¹⁰⁾ Harries und Bögemann, B. 42, 440 [1909].

¹¹⁾ A. 272, 297 [1893].

eingetreten war, der Methylalkohol bei vermindertem Druck abgedampft. Die Vakuum-Destillation des tiefbraunen Reaktionsprodukts ergab bei 12 mm folgende Fraktionen: 1. 55—80°, 2.7 g. 2. 80—90°, 3.9 g. 3. 90—97°, 8 g. Die Fraktion 90—97°, deren Hauptmenge bei 94—95° überging, wurde in der früher angegebenen Weise mit Bisulfit-Lösung gereinigt. Bei der Vakuum-Destillation gingen unter 12 mm bei 95—97° 4.1 g des Dimethylacetals über. Nochmalige Rektifikation ergab sehr reine Analysensubstanz vom Sdp.₁₅ 97—98° (Analyse siehe oben).

3. Überführung des Acetals in Derivate des δ -Oxy-lävulinaldehyds.

a) Disemicarbazon (V): Wenn man das Acetal in eine konz. wäßrige Lösung von gleichen Teilen Semicarbazid-Chlorhydrat und Natriumacetat einträgt, so geht es unter Erwärmung in Lösung. Das hierbei entstehende, in Wasser leicht lösliche Primär-Produkt haben wir noch nicht krystallisiert erhalten. Behandelt man das Acetal in einer warmen wäßrigen Lösung mit einem Überschuß von Semicarbazid-Chlorhydrat, der durch die äquimolare Menge Natriumacetat abgestumpft ist, und dampft auf dem Wasserbad ein, so erhält man das blaßgelbe, in Wasser schwer lösliche Disemicarbazon des δ -Oxy-lävulinaldehyds. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, das etwa 1:1000 löst, bei 222° (unkorr.) und bildet dünne, glänzende, schwach gelb gefärbte Blättchen, die nach dem Trocknen im Vakuum am Wasserbad analysiert wurden und nicht auf ein normales Disemicarbazon, sondern auf ein um 1 Mol. Wasser ärmeres Produkt stimmende Zahlen gaben.

0.1820 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1465 g Sbst.: 0.2134 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 40.4 ccm N (24°, 712 mm).

C₇H₁₂O₂N₆. Ber. C 39.60, H 5.71, N 39.60.
Gef. » 39.70, 39.73, » 5.91, 5.80, » 39.62.

In organischen Solvenzien ist die Verbindung fast unlöslich, leicht in verd. Salzsäure und organischen Säuren, Natronlauge löst gelb.

b) *p*-Nitrophenyl-hydrazone: Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1 g Acetal mit einem Überschuß (3 g) von *p*-Nitrophenyl-hydrazin, das in 150 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst war, kalt zur Umsetzung gebracht. Dabei schied sich allmählich ein zuerst flockiger, dann mikrokristallinisch werdender, tieferer Niederschlag ab, der nach 48-stündigem Stehen abgesaugt wurde (1.5 g). Das Rohprodukt vom Schmp. 215—216° wurde zur Reinigung dreimal mit je 30 ccm 60-proz. Alkohol ausgekocht, dann in Pyridin gelöst und mit Toluol wieder ausgefällt (Analyse I), schließlich noch aus Benzonitril umkrystallisiert (Analyse II), Schmp. 216—217° (unkorr.). Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Pyridin, sehr schwer löslich in Äther, Alkohol, unlöslich in Benzol, Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst tiefrot, alkoholische Kalilauge blau.

Die Analyse zeigt, daß 2 Mole des Aldehyds mit 3 Molen Nitrophenylhydrazin reagiert haben:

0.1123 g bzw. 0.1366 g Sbst.: 0.2296 g bzw. 0.2816 g CO₂, 0.0460 g bzw. 0.0571 g H₂O. — 0.0968 g Sbst.: 18.3 ccm N (17°, 714 mm).

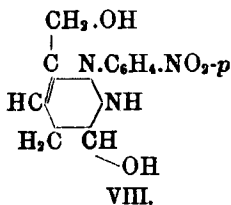
C₂₈H₂₇O₇N₉. Ber. C 55.90, H 4.52, N 20.96.
Gef. I. » 55.78, » 4.58,
» II. » 56.22, » 4.68, » 20.91.

Mol.-Gew.-Bestimmung in siedendem Pyridin, K = 29.8 (Mittelwert der Literaturangaben). 20.21 g Lösungsmittel.

0.0714 g Sbst. bzw. 0.0632 g Sbst.: 0.019° bzw. 0.015° Erhöhung.
C₂₈H₂₇O₇N₉. Ber. Mol.-Gew. 601. Gef. Mol.-Gew. 554, 622.

Es existiert noch ein zweites Nitrophenyl-hydrazon des δ -Oxylävulinaldehyds, das man in mineralsaurer Lösung erhält. 3 g *p*-Nitrophenylhydrazin werden in 450 ccm 2-proz. Salzsäure gelöst und 1 g Acetal zugegeben. Von der im Laufe von 15 Stdn. abgeschiedenen geringen Menge des roten obigen Nitrophenylhydrazons saugt man ab und läßt das Filtrat unter Rühren in soviel mit Eisstücken versetzte Sodalösung einlaufen, daß gerade Neutralisation erreicht wird. Dann scheidet sich das Hauptreaktionsprodukt in gelbbraunen Flocken ab (1 g).

Der gelbbraune basische Körper wird mit etwa 100 ccm 65-proz. Alkohol 12 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Hierauf wird abgesaugt, mit dem gleichen Mittel ausgewaschen, in verd. Essigsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und mit Soda wieder gefällt. Es ist nicht gelungen, den ziemlich empfindlichen Körper umzukristallisieren, bei längerem Liegen oder beim Erwärmen verändert er sich. Die Analysen lassen es möglich erscheinen, daß mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein Pyridazinsystem entstanden ist¹²⁾, das in diesem Fall noch Wasser angelagert hätte, etwa gemäß obiger Formel VIII. Benzol und Alkohol lösen die Substanz auch in der Wärme nur schwer, Äther sehr schwer, Ligroin gar nicht.



0.1539 bzw. 0.1370 g Subst.: 0.2919 bzw. 0.2612 g CO₂, 0.0628 bzw. 0.0576 g H₂O. — 0.1034, 0.1640, 0.1284 g Subst.: 15.6, 24.8, 19.4 ccm N (21°, 725, 725, 724 mm).

C₁₁H₁₃O₄N₃. Ber. C 52.57, H 4.38, N 16.73.

Gef. » 51.74, 52.01, » 4.57, 4.70, » 16.71, 16.75, 16.71.

4. Umwandlung des Acetals in Lävulinsäure und Lävulinsäure-ester.

a) Umlagerung mit wäßriger Salzsäure: Um den Einwand zu entkräften, daß das angewandte Acetal schon Ester der Lävulinsäure enthalte oder ev. deren Orthomethylester sei, wurde ein Rohöl nach der Bisulfit-Reinigung (24 ccm) mit einer Auflösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methylalkohol über Nacht stehen gelassen und schließlich zur sicheren Verseifung von vorhandenem Ester noch $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde zur Neutralisation Kohlensäure eingeleitet, von ausgeschiedenem Salz abfiltriert, konzentriert, in Äther aufgenommen und nochmals filtriert. Der Rückstand enthielt jetzt wieder einen bisulfit-unlöslichen Anteil, der im wesentlichen aus Furfuralkohol bestand (identifiziert als Diphenylcarbamidsäure-furfurylester vom Schmp. 98°).

Der bisulfit-lösliche Anteil gab trotz der vorhergehenden Alkali-Behandlung wieder nach einem Vorlauf 2.8 g Acetal vom Sdp.₁₄ 95—97°.

Diese 2.8 g wurden mit 20 ccm 0.5-n. Salzsäure gemischt und zu 40 ccm siedender 0.5-n. Salzsäure zutropfen gelassen. Nach schließlich 1½-stündigem Kochen wurde abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedampft, zur Neutralisation mit Natriumbicarbonat versetzt und nochmals filtriert. Im Filtrat wurde eine Mischung aus 3 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 3 g Natriumacetat in dieser Flüssigkeit aufgelöst. Bald begann die Abscheidung von gelb gefärbtem Lävulinsäure-semicarbazon, die Rohausbeute von 2.2 g entsprach einer Lävulinsäure-Ausbeute von 80%. Nach 2-maligem Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungspulver war das Semicarbazon rein und zeigte den Schmp. 184° (unkorr.).

¹²⁾ Die Bildung von Pyridazinen ist auch beim Lävulinaldehyd beobachtet worden. C. Harries, B. 31, 37 [1898]; C. Harries und Bögemann, B. 42, 440 [1909].

Bei einem anderen Umlagerungsversuch, wo das Acetal $\frac{1}{2}$ Stde. mit 2-n. Salzsäure gekocht wurde, erhielten wir 60% Ausbeute an Lävulinsäure.

b) Umlagerung mit trockner methylalkoholischer Salzsäure: 1.5 g Dimethylacetal wurden mit 10 ccm Methylalkohol und 4 ccm 2-n. methylalkoholischer Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann abgekühlt, mit Kaliumcarbonat neutralisiert und nach dem Filtrieren der Methylalkohol abgedampft. Hierauf wurden 5—10 ccm Wasser zugegeben und von dem sich abscheidendem Harze nochmals filtriert. In der wäßrigen Lösung wurde nun eine Mischung von je 1.5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und krystallisiertem Natriumacetat aufgelöst. Nach kurzer Zeit schied sich das Semicarbazon des Lävulinsäure-methylesters ab, Rohschmelzpunkt 145—146°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser 148—149° (unkorr.). Die Rohausbeute betrug 1 g, entsprechend 63% d. Th. an Lävulinsäure-ester.

5. Umwandlung von Furfuralkohol in Lävulinsäure durch heiße Mineralsäure.

a) Versuch mit hoher Konzentration des Furfuralkohols in 0.4-n. Salzsäure: 20 g Furfuralkohol wurden mit 50 ccm 0.4-n. Salzsäure und 75 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht, wobei starke Harzausscheidung eintrat. Nach dem Erkalten wurden 2.7 g wasserfreie Soda zugegeben und filtriert; das Filtrat wurde bis zum Beginn der Kochsalz-Abscheidung am Wasserbad konzentriert, nochmals filtriert und nun je 2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und krystallisiertes Natriumacetat zugefügt. Als bald begann die Abscheidung von gelbbraun gefärbtem Semicarbazon, das nach 16 Stdn. abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. Ausbeute nur 1.5 g, entsprechend 5% d. Th. Nach der üblichen Reinigung durch Umkrystallisieren aus Wasser, dann aus Alkohol war das Semicarbazon farblos und völlig rein.

b) Versuch mit niedriger Konzentration des Furfuralkohols in 0.5-n. Salzsäure: Zu 220 ccm 0.5-n. Salzsäure, die unter Rückfluß kochten, ließ man unter kräftigem Rühren 10 g Furfuralkohol, die mit 20 ccm Wasser verdünnt waren, langsam zufließen. Die Lösung färbte sich bald braun und wurde nach beendigtem Eintragen noch $\frac{1}{2}$ Stde. weitergekocht. Zur Trennung von Harz wurde durch ein feuchtes Filter filtriert, neutralisiert, auf 50 ccm eingengt, wieder filtriert und je 8 g salzsaures Semicarbazid und krystallisiertes Natriumacetat zugegeben. Rohausbeute an Lävulinsäure in Form von Semicarbazon 7.0 g, entsprechend 40% d. Th.

c) Versuch mit 10-proz. Oxalsäure: Der Kiermayersche Versuch mit α' -Oxymethyl-furfurol wurde am α' -Äthoxymethyl-furfurol wiederholt: 2 g dieser Substanz wurden mit 4 g Oxalsäure und 40 g Wasser im Einschmelzrohr 1 Stde. auf 135—140° erhitzt. Die Ausbeute an Lävulinsäure betrug 40% (Kiermayer hatte beim Oxymethyl-furfurol 80% erhalten).

Die Wiederholung des Versuchs mit 2 g Furfuralkohol unter genau gleichen Bedingungen ergab sehr starke Verharzung und nur 6% Lävulinsäure.

d) Das Verhalten von Furfuralkohol gegen kalte Mineralsäure ist schon von E. Erdmann untersucht worden, dessen Angaben wir im allgemeinen bestätigen können. Besonders merkwürdig ist die Abscheidung erheb-

licher Mengen eines Oles (bis zur Hälfte des Furfuralkohol-Gewichtes), die schon in ganz verd. Salzsäure (vierfache Menge von 0.1%) vor sich geht. Dieses Öl besteht im wesentlichen aus dem mit Wasser an sich mischbaren Furfuralkohol, der aber hier durch geringe Mengen eines Umwandlungsproduktes der wäßrigen Phase entzogen wird. Das Öl riecht terpenartig und zeigt keine Aldehyd-Reaktionen. Zur Reindarstellung reichte seine Menge nicht aus. Der Kohlenstoffgehalt scheint höher als der des Furfuralkohols zu sein.

189. A. Gutbier: Über eine neue Klasse von komplexen Verbindungen des Rutheniums.

[Aus d. Laborat. für Anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Stuttgart.

(Eingegangen am 22. Februar 1923.)

In der 1913 mit F. Krauß durchgeführten Untersuchung¹⁾ wurde beobachtet, daß das Propylendiammonium-salz in der den übrigen Chloro-Verbindungen entsprechenden Zusammensetzung $\text{RuCl}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{H}_6$ nicht zu isolieren war. Das veranlaßte mich, in einer Fußnote mitzuteilen, daß ich schon 1905 mit H. Zwickler bei den ersten Synthesen von Chloro-rutheniaten 4 schön krystallisierte Präparate erhalten hatte, für deren keines die allgemeine Formel $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ Gültigkeit besitzen konnte. Die Salze waren vielmehr nach $\text{RuCl}_3 \cdot 4\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Cl}$ zu formulieren und wurden auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wäßriger oder alkoholischer Salzsäure in ihrer Zusammensetzung nicht verändert.

Ich habe seiner Zeit die Versuche gleich mit H. Zwickler und mit G. A. Leuchs wiederholt und je 10 solcher, 4 Mol. des substituierten Ammoniumhalogenids enthaltenden Derivate der Chloro- und der Bromreihe gewonnen. Festgestellt wurde, daß die Verbindungen immer entstehen, wenn man den sonst gewohnten Überschuß²⁾ an Ruthenium(3)-halogenid vermeidet, d. h. das Verhältnis der Komponenten nach der Formel einstellt und gleichzeitig dafür sorgt, daß die Reaktion sich in Gegenwart von genügend Halogenwasserstoff abspielt. Dann bilden sich die Verbindungen $\text{RuHal}_3 \cdot 4\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Hal}$ in ebenso normaler Weise wie sonst die Salze $\text{RuHal}_3 \cdot 2\text{R} \cdot \text{NH}_3\text{Hal}$, und sie erweisen ihre chemische Einheitlichkeit und ihre Beständigkeit dadurch, daß sie sich aus geeigneten Lösungsmitteln umkrystallisieren lassen, ohne, wie man an den Chloro-Verbindungen unmittelbar nachweisen kann, ihre Farbe zu ändern oder etwa, wie anzunehmen wäre, 2 Mol. des organischen Ammoniumhalogenids abzuspalten.

Wir hatten seiner Zeit den Eindruck gewonnen, als stellten diese Stoffe eine besondere, und zwar normale Klasse von komplexen Ruthenium-Verbindungen dar. In dieser Ansicht bin ich jetzt bestärkt worden durch die Tatsache, daß Verbindungen solcher Art auch von anderen Halogeno-säuren zu bereiten waren³⁾, und daß es in meinem Laboratorium H. Bertsch letztthin gelungen ist, gleich zusammengesetzte Abkömmlinge in der Chloro-reihe von Rhodium zu isolieren⁴⁾.

¹⁾ J. pr. [2] 91, 103 [1915]. ²⁾ J. pr. [2] 91, 103 [1915]; B. 54, 2835 [1921].

³⁾ vergl. A. Werner, »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie«, 3. Aufl. [1913], S. 227, und R. Weinland, »Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen«, S. 259.

⁴⁾ Hierüber wird demnächst an anderer Stelle ausführlicher berichtet.