

Über Die Einwirkung Von Hypohalogenit Auf Methylfurfural

Maekawa, Kazuyuki

Laboratory of Pesticide Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

<https://doi.org/10.5109/22619>

出版情報：九州大学大学院農学研究院紀要. 9 (2), pp.149-158, 1949-05. Kyushu University
バージョン：
権利関係：



KYUSHU UNIVERSITY

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON HYPOHALOGENIT AUF METHYLFURFURAL*

KAZUYUKI MAEKAWA

Wenn Methylfurfural in einer 12%igen Salzsäurelösung in kochendem Wasserbad erhitzt wird, so vermehrt sich die Menge der Substanz, die von der Natrium-hypoioditlösung reagiert wird, während sich die Menge des mit Phloroglucin niederfällbaren Methylfurfurals vermindert. Diese erstmals entdeckte Tatsache führte Verfasser vorläufig auf die Ringöffnung des Furankerns zurück, und kam dadurch zur fraktionierten jodometrischen Bestimmung von Furfural und Methylfurfural.⁽¹⁾ So wird die leichtere Zersetzbartigkeit von Methylfurfural als Furfural wohl dem Einflusse der ω -ständigen Methylgruppe zukommen. Um weiteres darüber zu klären, untersuchte Verfasser hinsichtlich der Einwirkung von Hypohalogenit auf Methyl-furfural und -brenzschorleimsäure.

Zur Entstehung des Haloforms aus Methylketon ist Enolisierung von Keton in erster Linie unentbehrlich, und auf der folgenden Stufe setzt sich ihr strenges positives Wasserstoffatom mit Halogenatom um.⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾ Wenn man dieses nun zu Fällen von Methylfurfural und Methylbrenzschorleimsäure anführt, so bedarf es der Enolisierung von der ω -ständigen Methylgruppe für die Entstehung des Haloforms von beiden mit Hypo-bromit und -jodit. Für diese Enolisierbarkeit muss sich der Furankern entweder hydrolytisch⁽⁷⁾⁽⁸⁾ oder durch einen peroxydischen Zwischenzustand⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾ oder in anderer Weise⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾ sprengen. Das Wasserstoffatom der ω -ständigen Methylgruppe kann sich nämlich nicht an der Enolisierung beteiligen, falls Sauerstoff in dem gebundenen,

* Vorgetragen vor dem Bezirksverein West-Japan von der Agr. Chem. Soc. Japan mit Prof. M. Hamada gemeinsam am 28. Feb. 1942; J. Agr. Chem. Soc. Japan, 18 (1942), 24 B. Untersuchungen über Furfural, IV. Mitteilung.

brückenartigen Zustand gewesen ist. Wenn Methylfurfural sich in diesem Falle nach dem von Pummerer⁽⁶⁾ vorgeschlagenen Zersetzungsprozess verhielte, so würde man Bernsteinsäure gewinnen. In Wirklichkeit isolierte Verfasser aber aus dem Reaktionsgemisch von Hypohalit und Methylfurfural sowie Hypohalit und Methylbrenzschleimsäure Maleinsäure. Also wird es sich wohl in diesem Falle nicht hydrolytisch, sondern in anderer Weise, insbesondere unmittelbar Diketon bildend verhalten haben.

Als zweites Produkt von Methylfurfural und Methylbrenzschleimsäure wurde Bromoform sichergestellt und bestimmt. Die dabei gefundenen Werte ergeben, dass, falls 1 Mol. Methylfurfural und Methylbrenzschleimsäure 1 Mol. Bromoform liefert, 85% des Ausgangsmaterials umgewandelt worden sind. (Während Jodoform mit Hypojodit nur 6% ergeben hat.) Wenn die Reaktion von Methylfurfural und Hypobromit im Kaltgemische durchgeführt wird, so findet nur Oxydation von Methylfurfural zur Methylbrenzschleimsäure statt, ohne weitere Reaktion.

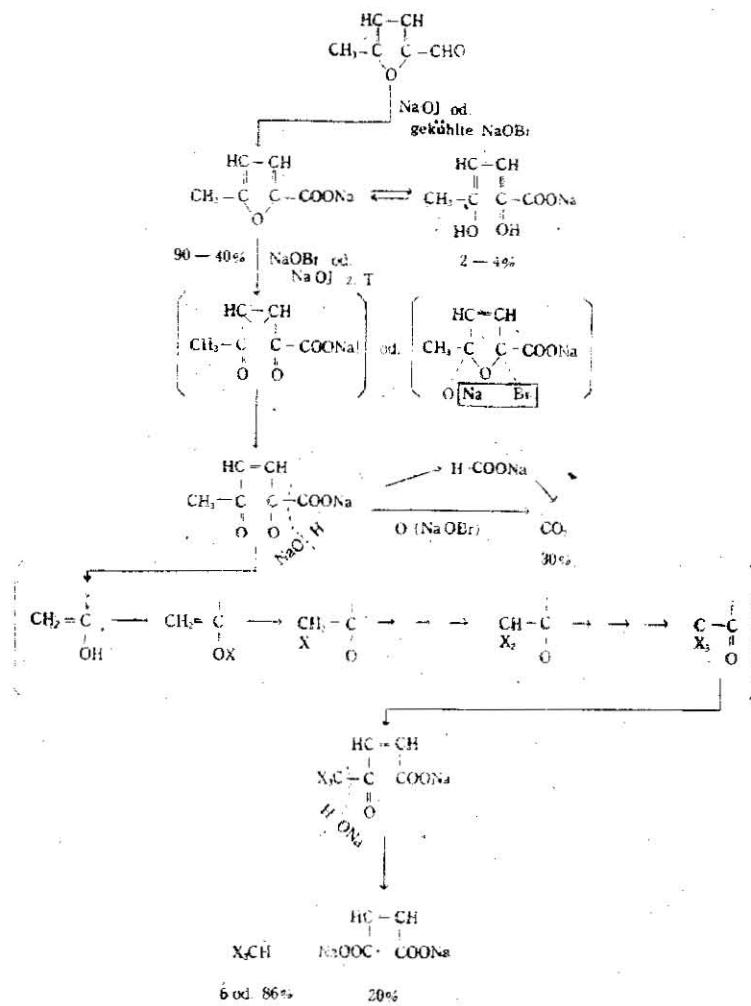
Das im Reaktionsverlauf entwickelte Kohlensäuregas wurde auch sichergestellt und quantitativ ermittelt aus folgenden Gründen; 1. als mittelbarer Hinweis hinsichtlich der Entstehung von 1,4-Diketon, 2. um oxidative Zersetzung von α -Ketonsäure aufzuklären, und 3. um die Tatsache ans Licht zu fördern, dass die ω -ständige Methylgruppe der Decarboxylierungsfähigkeit der Karbonsäure teilhaft ist. Die dabei gefundenen Werte ergeben, dass, falls 1 Mol. Probe 1 Mol. CO_2 liefert, sich nur 30% von der theoretischen Ausbeute entwickeln.

Das verbrauchte Bromatom war auch hinsichtlich des Methylfurfurals und der Methylbrenzschleimsäure bzw. etwa 7.5 Atome und 5.5 Atome. Dies zeigt, dass bei jenem sowohl Sprengung des Furankerns und Entstehung von Bromoform als auch Oxydation von Aldehyd zur Carboxylgruppe stattgefunden haben.

Zuletzt in Bezug auf frühere Mitteilung⁽¹⁾ wurde die jodometrische Titration über die Methylbrenzschleimsäure sofort und nach einstündiger Erhitzung mit oder ohne verd. Salzsäure ausgeführt. Die dabei gefundenen Ergebnisse zeigen, dass Methylbrenzschleimsäure in wässriger Lösung eine sehr kleine Menge von Jod verbraucht hat, und also 2-4% davon in der mit Hypojodit oxydierbaren Form immer existieren. Wenn sie in wässriger Lösung erhitzt oder stehengelassen wird, so vermehrt sich freilich

der Jodverbrauch. Erhitzt man auch Methylbrenzsäleimsäure in 12%iger Salzsäurelösung, vermehrt sich der Jodverbrauch soweit und färbt sich so gelb bis orange⁽¹¹⁾ ($\lambda=460 \text{ m} \mu$), dass man damit beide, Brenzsäure und Methylbrenzsäleimsäure, unterscheiden kann, weil die erstere nicht verbraucht wird und sich nicht färbt.

Dernach folgert Verfasser hinsichtlich der Einwirkung von Hypohalit auf Methylfurfural und Methylbrenzsäleimsäure folgendes:



Me-furfural wird nämlich durch Hypojodit und abgekühltes Hypobromit zum Me-brenzsbleimsäuressalz oxydiert, in welchem 2-4% in verdünnter wässriger Lösung (wie 10 milli Mol.) als Form derjenigen vorhanden ist, wo mit Alkali und Jod Jodoform entstehen kann, und die Deformierung nach dieser Form beim Erhitzen mit 12%iger Salzsäure gefördert wird. Hypobromit wirkt weiter auf Me-brenzsbleimsäure ein; hierauf öffnet sich der Furankern zuerst, und eine Seite der Spaltstücke, nämlich Methylketon wird sofort⁽⁶⁾⁽¹⁵⁾ durch übriges Alkali enolisiert, schliesslich entsteht CHBr_3 ; und die andere Seite entlässt unmittelbar oder nach dem Verlauf der Ameisensäure CO_2 -Gas. (Gleichfalls entsteht CO_2 -Gas aus Ameisensäure⁽¹⁶⁾).

Verfasser folgert, dass auch bei Hypojodit der Verlauf zum Teil in gleicher Weise ist.

Die obengenannten Überlegungen könnten weiter für die Aufklärung gleicher Erscheinungen geltend gemacht werden, dass Pyronring,⁽¹⁷⁾ Laktonring⁽¹⁸⁾ usw. durch Hypohalit die Ringe öffnen und dabei Haloform entsteht.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Einwirkung von Na-hypobromit auf Me-furfural und Me-brenzsbleimsäure

(a) Zahl der verbrauchten Bromatome pro Mol. Subst.

Je 20 ccm Bromlösung (enthielt 30 g KBr und 8 g Br_2 im L, und wurde hinsichtlich ihrer gewissen Menge vorläufig KJ versetzt und mit 0.1 n-Thiosulfat titriert) und 0.5 n-NaOH in veränderlicher Menge wurden in die Erlenmeyersche Flasche, die mit einem Stopfen versehen ist, gegossen, und die rote Farbe des Broms veränderte sich zu hellgelb. Dann wurden je 25 ccm 1 milli Mol. Lösung von Me-furfural bzw. Me-brenzsbleimsäures-natrium hinzugefügt und gut geschüttelt. Nach einstündigem Stehenlassen wird ein wenig Kaliumjodid zugesetzt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert geschüttelt, und titriert dadurch frei werdendes Jod mit 0.1 n-Thiosulfat. Die dabei gefundenen Ergebnisse sind folgende;

Tabelle I. Einwirkung von NaBrO auf Me-furfural und Me-brenzschleimsäure.

0.5 n-NaOH hinzugefügt in ccm	Methylfurfural			Methylbrenzschleimsäure		
	Bromverbrauch in ccm	mg	Atome	Bromverbrauch in ccm	mg	Atome
4.00 (quiv. zu Br)	18.63	149.06	7.45	13.35	106.82	5.34
4.25	18.63	149.06	7.45	13.50	108.03	5.40
4.50	18.50	148.00	7.40	13.27	106.17	5.31
5.00	18.35	146.80	7.34	13.63	109.04	5.45
5.50	16.81	134.45	6.72	13.15	105.20	5.26
6.00	12.38	99.05	4.95	13.39	107.18	5.38
7.50	6.57	52.58	2.63	13.59	108.73	5.44
10.00	5.46	43.67	2.18	18.23	145.82	7.29

(10 ccm Br-lsg.=80 mg Br₂)

Nämlich, durch Zusatz von theoretisch geforderter Alkalimenge verbraucht Me-furfural etwa 7.5 Atome Brom und Me-brenzschleimsäuresodium nur etwa 5.5 Atome Brom. Aber durch weiteren Alkalizusatz ergibt sich ein umgekehrtes Verhältnis.

(b) Bestimmungen von entstandenen Bromoform.

3.2 g Brom und 100 ccm 0.5 n-NaOH werden in birnförmigen Kolben mit einem unter ihrem Boden gestellten, in Grade eingeteilten Rohr zugesetzt, dann wird 1.1 g Me-furfural (in 100 ccm wässriger Lösung) hinzugefügt und geschüttelt. Die klare Lösung wird bald trüb und scheidet zuletzt eine hellgelbe, schwere Lösung, nämlich CHBr₃, ab, das sich in dem unter dem Boden gestellten Rohr sammelt. Ausbeute etwa 0.75 ccm (86% der für 1 Mol. CHBr₃ aus 1 Mol. Me-furfural berechneten Menge).

K₁₀₀ 146.0° (korrig.) n_D²⁰ 1.596 D_D²⁰ 2.8875
 21.062,25.102 mg Sbst.: 46.871, 55.824 mg AgBr
 CHBr₃ Ber. Br. 94.86%
 Gef. „ 94.70, 94.64%

(Anhang; Bestim. von der durch Elektolyse entstandenen Jodotorm)

1.1 g Me-furfural löst man in 100 ccm Wasser, hierin wird 10 g KJ und 5 g Na₂CO₃ zugesetzt, und elektrolysiert⁽¹⁸⁾;

Pt-Anod, Pb-Kathod in der Tonzelle, Stromdichte—1 Ampère/Dm² und CO₂-Gas einleitend. Elektrolysat wird in schwachem Alkali mit Äther ausgezogen und CHJ₃ nach Slottaschem Verfahren⁽²⁵⁾ bestimmt.

Zwischen der Entstehung von CHJ₃ und Alkalinität des Reaktionsgemisches bestanden keine Beziehungen. Diese Ergebnisse zusammengefasst sind folgende.

(c) Zu 5.5 g Me-furfural (6.3 g Me-brenzschleimsäure) in 500 ccm Wasser gibt man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 16 g Brom und 9.6 g Ätznatron in 200 ccm Wasser. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung vom dem sich am Boden sammelnden Bromoform abgetrennt, einige Stücke KJ zugesetzt, mit verd. H_2SO_4 angesäuert, (wenn dabei Jod frei geworden ist, wird es mit Natriumsulfit reduziert) mit Natriumsulfat gesättigt und etwa 20 mal mit Äther ausgezogen. Der im Vacuum getrocknete Ätherrückstand erstarrt bald zu einem harten Kristall, der aus Wasser umkristallisiert wird, Ausbeute ca. 1 g. F. 129.5°, mit Maleinsäure keine Schmelzpunkterniedierung zeigt.

47.2 , 86.5 mg	Subst. verb. gegen Phenolphthalein
8.05 , 14.77 ccm	n/10 Natronlauge, während für Maleinsäure .
8.14 , 14.91 ccm	berechnet wird.

Nachdem das aus Me-furfural und Bromlauge bestehende Reaktionsgemisch einige Minuten lang den Sonnenstrahlen ausgesetzt worden war, wurden Bariumchlorid, Ammoniak und Alkohol in einer 3 mal so grossen Menge zugesetzt.⁽¹²⁾⁽¹³⁾ Der dabei ausgefallte Niederschlag von Bariumsalz wurde filtriert, mit verd. Ammoniak gewaschen und wieder mit 5%iger Salpetersäure aufgelöst. Die Säure wurde aus der von Halogen befreiten Flüssigkeit von 5%iger Salpetersäure mit Merkuronitrit in 5%iger Salpetersäure als Merkurofumarat gefällt. Nach Stehenlassen im Eisschrank wurde der Niederschlag durch Glasfiltertiegel

Tabelle II. Jodoform aus Methylfurfural.

Alkalinität der Reaktionsgemische	mg CH ₃ I	Mol. CH ₃ I
0.06 n (0.11 g Probe)	21.8	0.06
0.28 " (")	22.0	"
0.53 " (")	21.9	"
1.80 " (")	22.2	"
Bei Elektrolyse (Probe 1.lg)	224.7	"
	221.1	"

Alle zeigten nur 6% der für 1 Mol. CH₃I aus 1 Mol. Me-furfural berechneten Menge. Wird Me-furfural in Salzsäurelösung erhitzt, so dabei wird die Zersetzung nach einer Richtung veranlassen; die Entstehung von CH₃I mit Alkali und Jod vermehrt.

abgesaugt, mit 5%iger Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther nacheinander saugend ausgewaschen und im Vak. über Schwefelsäure getrocknet.⁽²⁰⁾

Für die Analyse⁽²¹⁾ wurde aus 15%iger Salpetersäure umkristallisiert und im Wasserofen getrocknet:

13.3., 81.4 mg Subst. verb. 5.20, 31.42 ccm KCNS-Lösung, und diese entspr. 10.4, 62.84 mg Hg.

Ber.	Hg	77.8%
Merkurofumarat	Gef.	, 78.2, 77.2%

Wenn man vorläufig zu einer Bromlaugelösung, die in einem aus Kochsalz und Eis bestehendem Kaltgemische abgekühlt ist, die in gleicher Weise abgekühlte Me-furfurallösung gibt und über Nacht im Eisschrank stehen lässt, so entsteht kein CHBr₃. Dieses Reaktionsgemisch wird mit verd. H₂SO₄ angesäuert, und einigermal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird verdampft, Alkohol zugegeben und Natriumbisulfit zugesetzt, um noch nicht reagiertes Me-furfural zu entfernen. Aus dem getrockneten Alkoholrückstand kamen alsbald Nadeln heraus, die aus Wasser umkristallisiert worden waren: Ausbeute 2.5 g aus 5.5 g Me-furfural. Mit Methylbrenzschleimsäure zeigte es keine Schmelzpunktterniedrigung.

79.4, 95.3 mg Subst. verb. gegen Phenolphthalein
 6.16, 7.50 ccm n/10-Natronlauge, während für
 Me-brenzschleimsäure
 6.30., 7.56 ccm berechnet werden.

(d) Bestimmung des Kohlensäuregas.

Das aus dem Reaktionsgemische abgespaltete Kohlensäuregas wurde in n/10-Barytalösung eingeleitet und über ihrem aliquoten Teil mit 0.1 n-Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indikator titriert,⁽²²⁾⁽²³⁾ wobei die Korrektion mit Na₂CO₃ vorgenommen wurde.⁽²⁴⁾ So wurden je 10 ccm 0.1 Mol. wässrige Lösungen von Me-furfural, Me-brenzschleimsäure, Furfural, Brenzschleimsäure und Ameisensäure in die Flasche hineingebracht, und es wurden 0.32 g Brom und 0.2 g Ätznatron enthaltendes, 10 ccm Wasser auf einmal hinzugefügt. Nach halbstündigem Stehen wurden KJ und verd. H₂SO₄ zugesetzt, und das entstandene Kohlensäuregas

wurde in die Barytalösung durch Strömung der kohlensäurefreien Luft hineingetrieben. Die dabei gefundenen Werte sind folgende;

Table III. CO₂-Abspaltung aus Me-furfural, Me-brenzschleimsäure, Furfural, Brenzschleimsäure und Ameisensäure.

Substanz	n/10-Ba(OH) ₂ mg verb. ccm	CO ₂ mg	CO ₂ %*
Methylfurfural	5.89	12.96	29.5
Me-brenzschleimsäure	16.25	35.75	81.3
Furfural /	7.12	15.66	35.6
Brenzschleimsäure	15.30	33.66	76.5
Ameisensäure	16.70	36.74	83.5

* Prozent der für 1 Mol. CO₂ aus 1 Mol. Subst. berechneten Menge.

Dass es keinen Unterschied zwischen Furfural und Me-furfural in Bezug auf oxydative Decarboxylierung durch Natriumhypobromit gibt, zeigt, dass die Einwirkung der Bromlauge nach der Kernöffnung in ganz ähnlicher Weise verlaufen ist. Man könnte nämlich denken, dass die Konfigurationen, wie sie über der Decarboxylierung einen Unterschied zeigen mögen, schon verloren waren—also die Furankerne sie gleichfalls haben. Weil die Ameisensäure durch gleiche Behandlung zu CO₂-Gas oxydiert wird, kann man noch nicht entscheiden, ob Ameisensäure aus einer Seite des den Kern geöffnetes Me-furfurals entsteht und dadurch CO₂-Gas sich abspaltet.

II. Tatsachen über die Öffnung des Furankerns bei Me-brenzschleimsäure

Zu je 50 ccm 20 milli Mol. wässriger Lösung von Me-brenzschleimsäure, welche aus Me-furfural durch Silberoxyd-Oxydation dargestellt und aus Wasser dreimal umkristallisiert wurde, werden n/50-Jodlösung und Alkali zugesetzt. Nach einstündigem Stehen oder Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluss wird mit verd. H₂SO₄ angesäuert und mit Thiosulfat zurücktitriert (I). Diese titrierten Lösungen werden zusammengegossen und in kongorotsaurer Lösung mit Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wird abgedampft, und der ausgeschiedene Kristall wird aus Wasser umkristallisiert und getrocknet. Abermal wird diese Säure in 20 milli Mol. wässriger Lösung jodometrisch titriert (II). Diese titrier-

ten Lösungen werden auch vereinigt und nach gleicher Weise noch einmal jodometrisch titriert (III).

Tabelle IV a. Jodverbrauch von Methylbrenzsäure.

Versuche Nr.	Bei 13°		Bei 98°	
	ccm	Atome	ccm	Atome
(I)	3.25	0.065	5.50	0.13
(II)	3.42	0.068	6.28	0.13
(III)	3.32	0.066	6.30	0.13

Tabelle IV b.

Erhitzungsdauer	ccm	Atome
0	3.28	0.066
30 Min.	14.70	0.294
60 "	31.25	0.625
100 "		färbt sich rot

Wie aus der obigen Tabelle erhellit, verbraucht Methylbrenzsäure bei Zimmertemperatur 0.06 Atome und nach Erhitzen 0.13 Atome Jod. Dies zeigt, dass der Stoff, der 3 Atome Jod verbraucht hat, zu 2-4% gemischt ist, bzw. Methylbrenzsäure in ihrer verd. wässrigen Lösung immer zu 2-4% in dem Kern öffnendem Zustande, sozusagen in einem Gleichgewicht vorhanden ist.

Wenn Methylbrenzsäure auch in 20 milli Mol. enthaltender, 12%iger Salzsäurelösung unter Rückfluss auf dem kochenden Wasserbad während verschiedener Dauer erhitzt wird, danach je 50 ccm der Lösung pipetiert und mit n/50-Jodlösung und Alkali in obengenannter Weise jodometrisch titriert wird, so färbt sich diese, Methylbrenzsäure enthaltende, Salzsäurelösung schon bei Erhitzung gelb bis orange (max. Absorp. $\lambda=460 \text{ m} \mu$) und vermehrt den Jodverbrauch (Tabelle IV b), während die Brenzsäure keine Erscheinungen zeigt.

Ich erlaube mir hiermit Herrn Professor M. Hamada für seine freundliche Anleitung und steten Ratschläge, die mir bei der Ausführung dieser und nachstehender Arbeit zuteil geworden sind, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Für die Möglichkeit zur weiteren Ausführung dieser Arbeit bin ich Herren Professoren Y. Oshima, K. Yamafuji und H. Iwata zu grossem Dank verpflichtet. Besten Dank schulde ich dem verstorbenen Herrn N.

Fujino, der mir unermüdliche Hilfe in dieser Untersuchung geleistet hat. Dieser Versuch wurde mit Hilfe der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für Wissenschaftliche Forschung durchgeführt, wofür der Verfasser an dieser Stelle Dank sagen möchte.

LITERATUR

- (1) M. Hamada u. K. Maekawa, Protokoll d. japanischen Biochemischen Gesellschaft, **16** (1941), 1.
- (2) A. Pieroni u. E. Tonnioli, Gazz. Chem. Ital., **43**-II (1914), 620 [C. A. **8**, (1914), 1273.]
- (3) F. Kröhnke, B., **69**, (1936), 921.
- (4) F. Straus u. R. Kühnel, B., **66**, (1933), 1834.
- (5) P. D. Bartlett, J. Am. Chem. Soc., **56**, (1934), 967.
- (6) J. Ssuknewitsch u. A. Tschilihgarjan, C. A., **27**, (1933), 2670; B., **68**, (1935), 1210; B., **69**, (1936), 1537.
- (7) É. A. Kehrer u. P. Igler, B., **32**, (1899), 1176.
- (8) R. Pummerer, O. Gujot u. L. Birkofe, B., **68**, (1935), 480.
- (9) C. F. Cross, E. J. Bevan u. J. F. Briggs, B., **33**, (1900), 3132.
- (10) T. Yabuta u. R. Shimose, J. Agr. Chem. Soc. Japan, **4** (1928), 304.
- (11) N. A. Milas, J. Am. Chem. Soc., **49**, (1927), 2005.
- (12) N. A. Milas u. W. L. Walsh, ebenda, **57**, (1935), 1389.
- (13) F. Leger u. H. Hibbert, Can. J. Research, **16**, (1938), (B), 68 [C. A., **32**, (1938), 5788.]
- (14) H. Sutter, Ann., **499**, (1932), 55.
- (15) K. Rehorst u. H. Scholz, B., **69**, (1936), 520; K. Rehorst, B., **71**, (1938), 923.
- (16) E. Rupp, Archiv d. Pharmazie, **243**, (1905), 69.
- (17) W. Feuerstein, B., **34**, (1901), 1805.
- (18) O. Dony-Hénault, Z. Elektrochem., **7**, (1900), 57.
- (19) N. A. Milas u. W. L. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **61**, (1939), 633.
- (20) A. Hahn u. W. Haarmann, Z. Biol., **87**, (1927), 108.
- (21) E. Stotz, J. Biol., **118**, (1937), 471.
- (22) B. Burkhardt, L. Baur u. K. P. Link, J. Biol., **104**, (1934), 171.
- (23) G. Lunde, E. Heen u. E. Öy, Kolloid Z., **83**, (1938), 201.
- (24) H. Friedman u. S. Morgulis, J. Am. Chem. Soc., **58**, (1936), 911.
- (25) K. H. Slotta u. K. Neisser, Ber., **71** (1938), 1611.