

Ein Dimeres Methylfurfural

Maekawa, Kazuyuki

Laboratory of Pesticide Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University

<https://doi.org/10.5109/22620>

出版情報：九州大学大学院農学研究院紀要. 9 (2), pp.159-165, 1949-05. Kyushu University
バージョン：
権利関係：



EIN DIMERES METHYLFURFURAL*

KAZUYUKI MAEKAWA

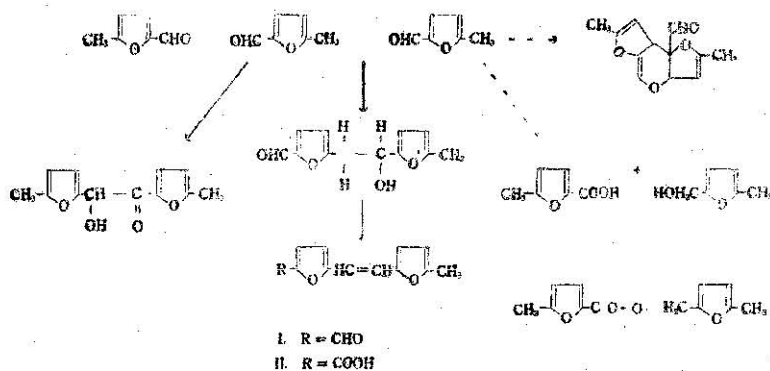
Während Verfasser die Einwirkung von Natriumhypoiodit auf Methylfurfural verfolgte,⁽¹⁾ wurden neben dem harzartigen Hochpolymeren von Methylfurfural braunrote, chromsäureanhydridartige, glänzende Nadeln erhalten, welche, falls aus Alkohol und Wasser umkristallisiert wird, sich in orangefarbes, seidenartiges Kristall vom Schmp. 93.5° umwandeln.

Diese Substanz ist $C_{12}H_{10}O_3$ in ihrer Zusammensetzung, und enthält eine CH_3-C- und eine Carbonylgruppe. Die auffallendste Eigenschaft dieser Substanz ist ihre sehr intensive Halochromie,⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ nämlich sie löst sich mit hellroter Farbe in konzentrierten Mineralsäuren, verschwindet beim Verdünnen und färbt sich durch Zusetzen von Säure abermals. Die Carbonsäure vom Schmp. 165°, die aus dieser Substanz durch Oxydation mit Siberoxyd gewonnen wurde, zeigt keine Halochromie. Auf Grund dieser Eigenschaften nimmt man an, dass die Carbonylgruppe in der mit Doppelbindung konjugierten Stelle vorhanden sei, und dass diese Gruppe, genauer gesagt das Aldehyd, sich mit halochromer Eigenschaft beteiligt haben müsse. Diese Substanz und die von ihr abgeleitete Carbonsäure besitzen eine Doppelbindung ausser derselben des Furankerns, indem sie Permanganatlösung entfärben, Brom aufnehmen, sich mit Tetranitromethan färben

* Vorgetragen vor dem Bezirksverein West-Japan von der Agr. Chem. Soz. Japan mit Prof. M. Hamada gemeinsam am 7. Nov. 1947. Untersuchungen über Furfural, XIII. Mitteilung.

und bei der katalytischen Hydrierung 1 bzw. 5.5 Mol. Wasserstoff aufnehmen. Ausserdem haben sie keine Hydroxyl-, Methylenoxydgruppe usw. Dieser Kristall löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther und Benzol, aber fast kaum in kaltem Wasser.

Diese Substanz könnte von dimerem Methylfurfural sein. Als dimeres Methylfurfural kann man sich leicht vorstellen, dass (a) benzoinartige Bindung, (b) Esterbindung zwischen Methylbrenzschleimsäure und Methylfurfurylalkohol, welche nach Cannizzaroscher Reaktion entstehen mögen, (c) Aldol- bzw. Croton-kondensation in welcher die Methylgruppe des einen Me-furfurals und die Aldehydgruppe des anderen teilhaft sind, und (d) Dien-Reaktion⁽⁸⁾⁽⁹⁾ usw., stattfinden werden.



Nun sind diese Substanz und Dimethylfuroin ganz verschiedenartig; das letztere wurde aus Me-furfural nach Fischers Verfahren⁽¹⁰⁾ über die Furoindarstellung mit schlechter Ausbeute dargestellt. In der Esterbindung muss es zwei $\text{CH}_3\text{-C-}$ Gruppen und darf es keine Aldehydgruppe geben, also ist diese nicht am Platze. Bei der Dien-Reaktion verhält es sich auch so. Gegen diese von vornherein unwahrscheinlichen Formulierungen wird die Verbindung mit einer Äthylenbindung (I) in Übereinstimmung damit als richtig erkannt, weil sie eine Doppelbindung, eine $\text{CH}_3\text{-C-}$ und eine Aldehydgruppe enthielt, und doch die letztere mit konzentrierten Mineralsäuren jene Halochromie vorstellen wird.

Dass die Methylgruppe wie in Me-furfural, ohne eine Aktivgruppe in der Nachbarstelle zu haben, kondensieren kann, ist interessant.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

I. Entstehung von [5-Methyl-furyl-(2)]
[5-formyl-furyl-(2)]-äthylen

Nachdem 11 g Me-furfural (0.1 Mol.) in 500 ccm Wasser gelöst und mit 500 ccm 0.4 n-Jodlösung und 25 g NaOH unter Schütteln gemischt wurden, wurde das Reaktionsgemisch durch Filtrieren von dem bald daraus ausscheidenden HCl_3 entfernt und stehengelassen. Nach einigen Tagen fielen braunrote, glänzende Kristalle neben der harzigen Substanz aus, welche letztere sich im verd. Alkali bzw. Alkohol auflöst und beim Ansäuern bzw. Verdünnen wieder ausfällt.

Die gewonnene Masse wurde mit verd. Alkali und danach mit Wasser durchgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute ca. 0.4 g. Diese Verbindung kristallisiert in gelber, langer, seidenartiger Form vom Schmp. 93.5° , und zersetzt sich gegen 312° mit gelbem Qualme unter Sieden.

In der folgenden Tabelle werden die geeigneten Bedingungen für Entstehung dieser Verbindung dargestellt, und nebenbei wird gezeigt, dass keine Substanz aus Furfural gewonnen wurde. Diese Ausführung wurde im Masstabe eines Zehntels durchgeführt.

Tabelle 1.

Alkalinität des Reaktionsgemisches			Jodverbrauch als 0.1 n	Beschaffenheiten von		
				Lösung	Niederschlag	Kristall
Furfural	0.28	n	77.5 ccm	farblos	kein	kein
	0.52	"	93.0 "	gelb	"	"
	0.92	"	114.2 "	braun	"	"
	1.33	"	117.5 "	"	"	"
	0.52	"	ohne Zusetzen	dunkel	"	"
Me-furfural	0.06	"	16.5 "	farblos	"	"
	0.13	"	17.0 "	orange gelb	"	"
	0.28	"	17.5 "	hellrot	"	weniger Nadelchen
	0.36	"	22.5 "	braun, trüb	"	wenige Nadeln
	0.52	"	26.0 "	rot, trüb	oliger, harziger	Nadel ca. 40 mg
	0.92	"	55.0 "	dunkel	harziger	wenige Nadeln
	1.33	"	92.8 "	"	"	kein

Diese Substanz ist neutral, zeigt durch die Trockendestillation mit CaO Fichtenspan-Reaktion, auch Molisch-Reaktion, und reagiert mit manchen Carbonylreagenzien in ihrer alkoholischen Lösung; sie reduziert ammoniakalisches Silbernitrat und Fehlingsche Lösung, allein eine Fuchsin-schweflige-säure-lösung nicht, und die auffallendsten Eigenschaften bestehen darin, dass sie sich mit Phloroglucin-Salzsäure hellblau, mit Hippursäure rot färbt, und ein Tropfen der letztern konzentrierte Schwefelsäure violett färbt, schliesslich dass sie Halochromie zeigt.

Dieser Kristall ist in Alkohol, Aceton, Benzol, insb. Äther leicht löslich, aber fast nicht in Wasser.

3.613 mg Subst. : 9.175 mg CO₂, 1.660 mg H₂O

C₁₂H₁₀O₃ Ber. C 71.11 H 4.99

Gef. „ 69.26 „ 5.14

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast :

0.258 mg Subst. in 3.122 mg Kampfer

(K=39), $\Delta T=15.7^\circ$ Gef. 205

Ber. 202

0.305 mg Subst. in 3.496 mg Kamfer

(K=39), $\Delta T=16.7^\circ$ Gef. 203

Carbonylgruppebestimmung nach E. v. Meyer :

mg Subst.	ccm der dem Hydrazon entsprechenden 0.02 n-Jodlösung	Gefundene Prozentgehalte an Aldenhyd	Zahl der Ald.-Gruppe
9.081	2.560	15.23	1.1
7.678	2.362	16.63	1.2
1.320	0.322	13.16	0.95
Ber.		13.86	1.00

Katalytische Hydrierungen: Die Versuche wurden in der üblichen Anordnung durchgeführt. Pt- und Pd-Schwarz wurden nach Vorschrift von Willstätter und Waldschmidt-Leitz hergestellt. Als Lösungsmittel wurden Eisessig und Essigester benutzt. Die aufgenommene Menge Wasserstoff, die Hydrierungsdauer sowie die angewandte Substanz- und Katalysator-menge werden in der folgenden Tafel gegeben.

mg Subst.	mg Katalysator	ccm Lösungsmittel	ccm H ₂ bei N.T.P.	Absorbierungsdauer in Min.	Mol H ₂
50.5	Pd 50	Eisessig 10	6.05	25	1.08
"	"	Essigester 10	30.80	60	5.50
"	Pt 50	Eisessig 10	5.88	30	1.50
"	"	Essigester 10	31.60	60	5.64

Falls Eisessig als Lösungsmittel benutzt wurde, wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen; während 5.5 Mol. Wasserstoff bei Benutzung von Essigester absorbiert wurden. Daher kann man sich leicht vorstellen, dass eine Äthylenbindung zwischen zwei Furankernen dem ersteren 1 Mol. zugesetzt hätte, und alle Doppelbindungen und eine Carbonylgruppe in dem letzteren eine unregelmässige Wasserstoffaufnahme vollzogen hätte. Am Ende der Hydrierung wurde die Flüssigkeit vom Katalysator abfiltriert und im Vak. eingedampft. Der kristalline Rückstand im Fall des Eisessigs liess sich aus Alkohol umkristallisieren: Braungelbe Nadeln vom Schmp. 78°. Der Rückstand vom anderen Lösungsmittel ist farblos und ölig. (Darüber wurden noch keine genaueren Untersuchungen angestellt.)

Oxydation mit Chromsäure: Diese Verbindung, die von ihr abgeleitete Carbonsäure und 5.5'-Dimethylfuroin liefern beim Erhitzen nach Vorschrift⁽¹⁾ mit 5n-Chromsäure in schwefelsaurer Lösung 0.92, 0.95 und 1.90 Mol. flüchtige Säure.

Subst.	Angewendetes Gewicht (mg)	Verbrauchte ccm 0.01n-NaOH (F=0.9837)	Essigsäure	
			mg	Mol.
Subst. (I)	11.602	5.361	3.166	0.91
"	9.811	4.653	2.748	0.93
Subst. (II)	4.502	2.010	1.187	0.95
5.5'-Dime-furoin	14.004	12.305	7.266	1.90

Die Natriumsalze dieser Säuren wurden durch ihren Schmelzpunkt mit Natriumacetat identifiziert. Es wurde somit von der

$$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}- \\ \searrow \text{O}- \end{array}$$
 Gruppe in diesen Verbindungen in sehr guter Ausbeute Essigsäure gebildet. Wenn $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}- \\ \searrow \text{O}- \end{array}$ im Molekül

vorhanden wäre, so würde seine Zahl nur 1 sein, und es würde fast quantitativ zur Essigsäure zerfallen.

II. [5-Methyl-furfuryliden]-Mthylbrenzschleimsäure

5 g Silberoxyd wurden in einer Lösung von 0.8 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser suspendiert, 0.3 g der oben beschriebenen Substanz zugegeben und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlung wurde die Lösung vom Silber filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Abdampfen des Äthers wurde die Kristallmasse aus Alkohol umkristallisiert: gelbe Blätter vom Schmp. 165°. Ausbeute ca. 0.2 g. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Äther, schwerer in Wasser.

Die Verbindung erwies sich in ihrem Verhalten gegen Brom und KMnO_4 (Aceton) als ungesättigt, zeigte aber gegen konz. Mineralsäuren keine Halochromie.

Neutralisationsäquivalent:

mg Subst.	ccm 0.01 n-NaOH	Äquivalent
5.695	2.676	212.8
13.065	12.039	216.5
8.504	3.991	213.1

III. 5,5'-Dimethyl-(β -oxy- α -oxo- α , β -di- α -furyl äthan) od. 5,5'-Dimethylfuroin

22 g Me-furfural wurden mit 20 g Alkohol gemischt, mit einer Lösung von 2 g Kaliumcyanid in 40 ccm Wasser versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen der Flüssigkeit zu ca. 30 ccm wurde sie auf eine Tonplatte gestrichen und aus Alkohol umkristallisiert: gelbe Prismen vom Schmp. 164°, Ausbeute ca. 2 g.

In manchen Eigenschaften ist dies Kristall dem Furoin ähnlich; 5,5'-Dimethylfuroin löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in warmem Alkohol, und in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe. Es löst sich auch leicht in verdünnter wässrig-alkoholischer Alkalilauge zu einer violetten Flüssigkeit, die an der Luft unter Bildung von 5,5'-Dimethylfuryl entfärbt wird, wie zu erwarten ist.

Herrn Prof. M. Hamada bin ich für die Leitung meiner Versuche zu grossem Dank verpflichtet.

Dieser Versuch wurde mit Hilfe der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für Wissenschaftliche Forschung durchgeführt, wofür der Verfasser an dieser Stelle Dank sagen möchte.

LITERATUR

- (1) K. Maekawa, oben erwähnte Mitteilung.
- (2) A. Baeyer u. V. Villiger, B., **35**, (1902), 1190.
- (3) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 58.
- (4) R. Wizinger, Zeits. angew. Chem., **40**, (1927), 939.
- (5) N. Maxim u. I. Copuzeanu, Bull. Soc. Chem. France, [5], **5**, (1938), 57 [Chem. Ztrbl., **109-I**, (1938), 3335.]
- (6) A. A. Kharkharov, Trudy LKKh-TI, **7**, (1939), 157 [Chem. Abst., **34**, (1940), 4065.]
- (7) W. Schneider u. H. Keller, B., **74**, (1941), 729.
- (8) K. Alder u. E. Rüden, ebenda, **74**, (1941), 920.
- (9) C. Mannich, ebenda, **74**, (1941), 557.
- (10) Beilsteins Handb. Org. Chem., Bd. XIX, S. 204.
- (11) R. Kuhn u. H. Roth, B., **66**, (1933), 1274; R. Kuhn u. G. Wendt, ebenda, **72**, (1939), 308.