

# Über die Einwirkung gärender Hefe auf Furfurol. Bildung von Furyltrimethylenglyköl.

## II. Mitteilung.

Von

C. J. Lintner und H. J. v. Liebig.

(Aus dem gärungschemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, München.)

Der Redaktion zugegangen am 28. September 1913.)

In unserer ersten Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir als Umwandlungsprodukte des Furfurols bei der alkoholischen Gärung zwei Verbindungen beschrieben: eine schon bekannte, den Furfuralkohol K. P. 167—170°, und einen noch unbekanntem, kristallisierenden Körper mit dem F. P. 50,5° und dem Siedepunkt 235°, der neben jenem in geringerer Menge auftritt. Über die Natur dieses Körpers konnten wir keine näheren Angaben machen. Daß es sich um ein Furfuolderivat handelte, erschien nicht zweifelhaft, da er mit konzentrierter Schwefelsäure in alkoholischer Lösung eine dem Furfuralkohol ähnliche Farbenreaktion gab, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nachweisbare Mengen von Furfurol abspaltete und sich zu Brenzschleimsäure oxydieren ließ.

Die Untersuchung dieses Körpers hat nun zu folgenden Ergebnissen geführt.

Nach der Elementaranalyse enthält der Körper 59,15% C und 7,04% H. Die einfachste Formel, die man ihm auf Grund dieser Zusammensetzung erteilen kann, ist  $C_7H_{10}O_3$  mit einem Molekulargewicht 142.

Die Erkennung der wahren Struktur der Verbindung wurde anfangs erschwert durch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung der benzolischen Lösung, welche regelmäßig den Wert 238 lieferte.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. 72, S. 449 (1911).

Dagegen führte die Bestimmung der Dampfdichte zu den Werten 138 und 140, welche mit dem berechneten sehr gut übereinstimmen.

Die Formulierung des Körpers könnte nun nicht mehr schwierig sein. Man hatte die Wahl zwischen zwei Isomeren: dem 1- $\alpha$ -Furylpropandiol 1,3 oder Furyltrimethylenglykol  $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$  und dem 1- $\alpha$ -Furylpropandiol 1,2  $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_3$ .

Aus naheliegenden Gründen geben wir der ersten der beiden Strukturformeln den Vorzug. Die beiden Hydroxylgruppen lassen die Möglichkeit einer Assoziation in Benzollösung zu, wodurch sich die hohen Zahlen bei der kryoskopischen Methode der Molekulargewichtsbestimmung erklären.

Als Glykol gab der Körper eine Diacetyl-, eine Di-nitrobenzoyl- und eine Di-Phenylcyanat-Verbindung. Es war von Interesse, zu prüfen, ob die Säurederivate des Glykols auch Assoziationserscheinungen in Benzollösung zeigen. Bei der Untersuchung des Acetates und des Benzoates ergab sich, daß dies nicht der Fall ist. Durch Veresterung der Hydroxyle wurde also die Neigung zur Assoziation aufgehoben. — Leider ist es nicht gelungen, die von Emil Fischer<sup>1)</sup> jüngst dargestellte Furylglykolsäure aus den Produkten der vorsichtigen Oxydation unseres Körpers zu isolieren, obwohl Anzeichen vorhanden sind, daß sie neben Brenzschleimsäure stets entsteht.

Das Glykol ist optisch aktiv. Es dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links. Bei zwei Bestimmungen erhielten wir  $[\alpha]_D = -10,5$  und  $-11,2^\circ$ .

Was nun die Entstehung des Glykols betrifft, so nehmen wir an, daß zwischen dem Furfurol und intermediär bei der Gärung entstehendem Acetaldehyd eine Aldolkondensation stattfindet und das Aldol darauf zu dem Glykol reduziert wird:

$$C_4H_3O \cdot CHO + CH_3 \cdot CHO + H_2 \rightarrow C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH.$$

Die Kondensation der beiden Aldehyde ist schon bekannt.<sup>2)</sup> Sie verläuft jedoch in vitro stets unter Abspaltung von Wasser,

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 46, S. 895 (1913).

<sup>2)</sup> Schmidt, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 13, S. 2343. — Röhmer, Bd. 31, S. 283.

so daß Furfurakrolein entsteht. Nach Lieben<sup>1)</sup> geht der Wasserabspaltung aber stets die Aldolanlagerung voraus. Wenn in unserem Falle die Wasserabspaltung nicht stattfindet, so dürfte das auf die rasch einsetzende reduzierende Wirkung der Hefe zurückzuführen sein.

Von unserem Glykol ist, nebenbei bemerkt, bereits ein 2-Dimethylsubstitutionsprodukt bekannt. Lindauer<sup>2)</sup> stellte es durch Kondensation von Furfurol und Isobutyraldehyd mittels konzentrierter Pottaschelösung und Reduktion des Aldols mit Natriumamalgam dar. Eine Wasserabspaltung ist, wie man sieht, hier nicht möglich, so daß die Aldolstruktur erhalten bleiben mußte:  $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$ . Es ist ebenfalls ein fester, krystallisierter Körper, schmilzt bei  $64^\circ$  und siedet unter Atmosphärendruck bei  $257^\circ$ .

Man könnte bezüglich der Glykolbildung auch daran denken, daß sie mit Umgehung des Aldehyds durch Addition von Furfurol und Äthylalkohol vor sich gehe. Diese Auffassung kann zurzeit vom biologischen Standpunkt aus weder bestritten noch bewiesen werden. Vom chemischen Standpunkt aus ist sie jedenfalls unhaltbar ebenso wie die Annahme einer Kondensation, welche zur Bildung des 1- $\alpha$ -Furylpropandiols 1,2 mit einer endständigen Methylgruppe führen würde.

Das Auftreten des Acetaldehyds bei der Alkoholgärung hat nach neueren Untersuchungen nichts Befremdendes.

Von O. Neubauer und K. Fromherz<sup>3)</sup> ist bereits die Möglichkeit einer intermediären Aldehydbildung bei der alkoholischen Gärung der Aminosäuren betont worden.

Auch F. Ehrlich<sup>4)</sup> hat das Auftreten von Aldehyden bei der Zersetzung der Aminosäuren durch Hefe in Betracht gezogen.

Zugleich mit O. Neubauer<sup>5)</sup> wurde dann C. Neuberg<sup>6)</sup> auf den glatten Zerfall der Brenztraubensäure in Acetaldehyd und Kohlensäure beim Digerieren ihrer verdünnten, wässerigen

<sup>1)</sup> Monatshefte f. Chemie, Bd. 22, S. 289 und 299.

<sup>2)</sup> Ebenda, Bd. 21, S. 72 (1900).

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 348 (1910/11).

<sup>4)</sup> Landw. Jahrbücher, Bd. 38. Erg. Bd. 5, S. 309 (1909).

<sup>5)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 349, Anmerkung.

<sup>6)</sup> Zeitschr. f. Gärungsphysiologie, Bd. 1, S. 114 (1912).

Lösung mit Hefe aufmerksam, und beide schlossen daraus auf die nahen Beziehungen dieser Zersetzung zur alkoholischen Gärung des Zuckers.

C. Neuberg und seine Mitarbeiter haben seitdem in einer Reihe von Untersuchungen die Entstehung von Aldehyden bei der Zersetzung von Ketonensäuren durch Hefe studiert und die Veränderungen, denen sie durch die gärende Hefezelle unterliegen, verfolgt, und vor kurzem ist es Neuberg und Kerb<sup>1)</sup> auf diesem Wege gelungen, nicht nur einige höhere Aldehyde in ihre Alkohole, sondern unter Einhaltung bestimmter Bedingungen auch den Acetaldehyd aus der Gärung der Brenztraubensäure in Äthylalkohol zu verwandeln.

Dem Auftreten von Acetaldehyd als Zwischenprodukt bei der Alkoholgärung des Zuckers können somit kaum mehr ernstliche Bedenken entgegengestellt werden.

Für die Leichtigkeit, mit welcher die Hefe Aldehyde in Alkohole umzuwandeln vermag, haben wir in der Reduktion des Furfurols zu Furfuralkohol selbst zuerst einen Beleg beigebracht.

In der Literatur über jene Produkte der Hefentätigkeit, die man als sekundäre, als Nebenprodukte der alkoholischen Gärung zu bezeichnen pflegt,<sup>2)</sup> wird man nur ganz wenige Beispiele auffinden, die, wie das unsere, einem synthetischen Vorgang während der Gärung ihr Dasein verdanken.

Diese Beispiele beschränken sich fast durchwegs auf Verbindungen, die aus zwei Komponenten unter Wasseraustritt hervorgegangen sind. Da sind zu nennen die verschiedenen Ester, die Bouquetstoffe in geistigen Getränken, welche zum Teil von besonderen Weinhefen, den Fruchtätherhefen, erzeugt werden. Nicht nur organische, auch anorganische Säuren kann die Hefe verestern. Die Hexosephosphorsäureester erregen in jüngster Zeit besonders starkes Interesse, weil sie anscheinend die ersten Zwischenprodukte der Gärung darstellen.<sup>3)</sup> Auch

<sup>1)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 46, S. 2225 (1913).

<sup>2)</sup> Vgl. Lafar, Handbuch d. Techn. Mykologie, Bd. 4, S. 378—90.

<sup>3)</sup> Siehe: H. Euler und Kullberg, Diese Zeitschrift, Bd. 74, S. 15 (1911). — H. Euler und Ohlsén, Diese Zeitschrift, Bd. 76, S. 468 (1912).

auf die Beobachtungen von Rubner<sup>1)</sup> und L. Mathieu<sup>2)</sup> sei aufmerksam gemacht; sie konnten bei Entwicklung von Schwefelwasserstoff während der Gärung<sup>3)</sup> auch Merkaptan nachweisen. Noch eines eigentümlichen Körpers sei Erwähnung getan. O. Neubauer und K. Fromherz<sup>4)</sup> erhielten bei der Vergärung von Phenylaminoessigsäure in ganz geringer Menge deren N-Acetylverbindung als Nebenprodukt. Der Acetylrest darf wohl mit dem Acetaldehyd in Verbindung gebracht werden, ähnlich wie wir oben die Entstehung des Glykols gedeutet haben.

Ein besonderer Fall jedoch ist die Synthese des Furyltrimethylenglykols durch die Hefe. Hat man es bei den oben genannten Körpern mit Verbindungen zu tun, die durch die Elemente des Wassers in ihre ursprünglichen Bestandteile zerlegt werden können, so tritt uns hier die Bildung einer neuen Kohlenstoffkette entgegen, die durch Hydrolyse nicht gespalten werden kann.

Wir haben hier ein neues Beispiel katalytischer Tätigkeit der Hefenzelle vor uns, welche wie verdünnte Säuren oder Alkalien als Kondensationsmittel auf Aldehyde einwirkt.

Es ist vielleicht am Platze, hier noch der eigenartigen Umwandlungen zu gedenken, die das Furfurol im Tierkörper erfährt. Nach M. Jaffé's<sup>5)</sup> Versuchen am Hunde und am Kaninchen erleidet es im tierischen Organismus Veränderungen, die im wesentlichen in Oxydationen bestehen. Was dann besondere Beachtung verdient, sind Kondensationsreaktionen, denen das Furfurol im Tierkörper unterliegt.

Reduziert die Hefe den Furfuraldehyd hauptsächlich zum Furfuralkohol, so oxydiert ihn der Tierkörper größtenteils zu Brenzschleimsäure. Kondensiert ihn die Hefe mit Acetaldehyd zu einem Aldol, das sie dann reduziert, so paart ihn der tierische

<sup>1)</sup> Archiv f. Hygiene, Bd. 19, S. 136 (1893).

<sup>2)</sup> Chem. Zentralbl., 1911, Bd. 2, S. 1257.

<sup>3)</sup> Die Schwefelwasserstoffbildung ist unter die am längsten bekannten Reduktionswirkungen der Hefe zu rechnen. Siehe Lafar, Handbuch d. techn. Mykologie, Bd. 4, S. 447—52.

<sup>4)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 333 (1910/11).

<sup>5)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 20, S. 2311 und Bd. 21, S. 3461.

Organismus mit den Radikalen der Essigsäure und Aminoessigsäure zu Furfurakrylsäure und Furoylglykokoll.

Unverkennbar besteht ein gewisser Zusammenhang unter den Kondensationsprodukten des Furfurols beim Tier- wie beim Gärversuch. Ist auch das Endergebnis aus beiden Versuchen ein prinzipiell verschiedenes — hier Oxydation, dort Reduktion, hier Säure, dort Alkohol —, so ist doch beiden Körpern, Furfurakrylsäure und Furyltrimethylenglykol, dasselbe Kohlenstoffskelett eigentümlich:  $C_4H_3O \cdot C-C-C-$ .

Für das Zustandekommen der Furfurakrylsäure darf man ursprünglich eine Kondensation aus den gleichen Komponenten annehmen, wie sie für das Glykol festgestellt sind. In beiden Fällen kondensiert sich zuerst Furfurol und das Radikal der Essigsäure zu  $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CO-$ ; dann aber machen sich die Unterschiede von Tier- und Hefezelle geltend. Im einen Fall tritt Wasserabspaltung, Kohlenstoffdoppelbindung und Oxydation des endständigen Carbonyls zum Carboxyl ein, im anderen Fall bleibt die Aldolgruppe unverändert und das endständige  $\cdot COH$  wird zu  $\cdot CH_2OH$  reduziert.

Was O. Neubauer in anderem Zusammenhang<sup>1)</sup> schon einmal ausgesprochen hat, darf hier wiederholt werden: Es ist erstaunlich, wie trotz vielerlei Abweichungen doch auch weitgehende Ähnlichkeiten in der chemischen Tätigkeit der Hefen- und der Tierzelle sich immer wieder nachweisen lassen.

### Experimentelles.

Furyltrimethylenglykol aus Furfurol. Da wir inzwischen die Arbeitsweise zur Gewinnung des Furfuralkohols und des Glykols etwas modifiziert haben, sei im folgenden das verbesserte Verfahren beschrieben:

6 Liter mit Leitungswasser bereiteter 10%iger Saccharose-lösung werden mit 300 g frischer, untergäriger Bierpreßhefe versetzt. Man läßt  $\frac{3}{4}$  Stunden bei gewöhnlicher Temperatur angären und setzt dann 30 g frisch destilliertes, käufliches Furfurol (Kahlbaum) zu. Die Gärung ist unter wiederholtem Um-

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 349 (1910/11).

schütteln bei Zimmertemperatur in 4 Tagen vollendet. In der vergorenen Flüssigkeit ist dann mit Anilinacetat Furfurol nicht mehr nachweisbar. Nachdem die Hefe sich größtenteils abgesetzt hat, wird dekantiert. Die trübe Flüssigkeit saugt man über einer Nutsche ab und ebenso gesondert die Hefe. Die Filtrate werden vereinigt und zur Entfernung von Substanzen, welche beim Ausäthern höchst lästige Emulsionen bilden würden, mit Bleiessig behandelt. Man fügt für je einen Liter Filtrat 15 ccm Bleiessig (D. A. B. 5) zu, schüttelt um und filtriert den feinflockigen, graubraunen Niederschlag sofort über einer Nutsche ab. Da der Niederschlag, ähnlich wie die Hefepartikelchen, in das Filter eindringt, geht das Absaugen nur langsam vor sich. Das klare Filtrat wird jetzt zur Entfernung des Bleiüberschusses mit wenig Pottasche versetzt. Man verwendet pro Liter etwa 3,3 g. Nun ist die Flüssigkeit ganz schwach alkalisch und frei von Blei. Ein äußerst feinpulveriger, schneeweißer Niederschlag von Bleicarbonat sinkt alsbald zu Boden. Nun muß nochmals abgesaugt werden, wobei es sich kaum vermeiden läßt, daß ein wenig von dem feinen Bleicarbonat durchs Filter gerissen wird.

Nach dieser etwas umständlichen, aber notwendigen, wiederholten Filtration der vergorenen Flüssigkeit, was alles möglichst schnell vor sich gehen muß, um eine Verharzung der Reaktionsprodukte zu verhüten, werden nun die aus dem Furfurol entstandenen Verbindungen ausgesalzen und dann ausgeäthert. Am besten behandelt man Liter für Liter gesondert. Man gießt jeweils einen Liter der Flüssigkeit in einen geräumigen Scheidetrichter, den man genau markiert hat. Dann fügt man 400 g Pottasche (D. A. B. 5, Kahlbaum) zu und schüttelt kräftig durch. In einigen Augenblicken löst sich die Pottasche unter bedeutender Erwärmung auf. Die entstandene klare, gelblich oder zartrosa gefärbte Lösung wird zwei- bis dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Pro Liter verwendet man ca. 350—400 ccm Äther. Die ätherischen Lösungen sind von blaßgelber Farbe und meist trübe von suspendierter Emulsionslauge. Man trocknet mit Pottasche, von der die erste Portion meist vollständig zerfließt. Man gießt davon ab und versetzt nochmals mit der

gleichen Menge Trocknungsmittel, das nun körnig bleibt. Nach Zugabe von etwas Tierkohle läßt man über Nacht stehen und filtriert dann die helle Ätherlösung ab.

Das Abdestillieren des Äthers und der Hauptmenge des Alkohols führt man in Rücksicht auf die Menge der Flüssigkeit vorteilhaft in einem Apparate durch, der ein kontinuierliches Nachfüllen, Destillieren und Konzentrieren des Ätherextraktes gestattet. Die Wasserbadtemperatur hält man anfangs bei etwa 60—70° und steigert sie allmählich bis zur Siedehitze. Im Kolben verbleibt als Rückstand ca. 50 g eines gelben, aromatischen Öls, in dem 73—76% des angewandten Furfurols an Reaktionsprodukten enthalten sind. Der Rest ist Alkohol. Man destilliert im Vakuum bei 11 mm Druck, unter Anwendung einer Anschützschens Kapillare, aus dem Glycerinbad.

Die Furfuralkoholfraktion geht zwischen 70 und 122° über. Der Rückstand im Kolben, ein lichtbraunes Öl, ist der krystallisierende Anteil, das Glykol; es erstarrt nach dem Impfen vollständig zu einem Krystallkuchen.

Die Furfuralkoholfraktion destilliert man nochmals für sich. Weitaus die größte Menge geht bei 70—80° über (11 mm). Man destilliert, bis das Thermometer wieder 120—122° anzeigt. Das zurückbleibende helle Öl wird mit der Hauptmenge vereinigt und das so gewonnene Rohglykol — etwa 30% der Gesamtausbeute (siehe oben!) — von neuem rektifiziert.

Bei der Vakuumdestillation des Rohglykols hat man nur einen geringfügigen Vorlauf. Die Hauptmenge, die bei 10—11 mm Druck zwischen 127° und 130° in dicken Tropfen langsam übergeht, beträgt stets 75—80% des Rohglykols. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Harz, macht etwa 8½—15% aus.

Das Destillat stellt eine fast farblose, etwas grünlichgelbliche, sirupöse Masse dar, die in Eiswasser meist von selbst erstarrt, aber hie und da auch geimpft werden muß. Erstarrt hat sie das Aussehen von Ceresin. Unter dem Mikroskop erscheint sie als ein Gewebe feinsten Krystallnadeln.

Zur Analyse empfiehlt es sich, die Substanz aus absolutem Äther mit Zusatz von etwas Tierkohle umzulösen oder sie auf dem Tonteller abzupressen, der das Öl aufsaugt, welches auch



dem besten Destillat stets beigemischt ist. Der Körper wird dann blendend weiß und pulverig.

Bei dieser Gelegenheit sei auf die große Empfindlichkeit des Glykols gegen Verunreinigungen hingewiesen. Wenn es nicht ganz rein ist, zerfließt es binnen einiger Monate zu einem braunen Harz, selbst beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator.

In hervorragend reiner Beschaffenheit erhält man die Substanz, wenn man mit der Schmelze gehärtete Filter imprägniert und diese im Vakuumexsikkator, mit Zwischenräumen von etwa 1 cm übereinander geschichtet, auswittern läßt. Nach ein bis zwei Tagen wächst auf den Papierflächen ein dichter, weißer Rasen von feinsten Krystallnadelchen heran, der dann vorsichtig mittels eines Rasiermessers abgenommen wird. Die Ausbeute ist allerdings sehr gering und das Verfahren recht mühsam. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen Substanz wurde bei  $50,5^{\circ}$  (unkorr.) gefunden.

Die Elementaranalyse ergab folgendes:

a) Im Vakuum destilliertes Produkt:

0,1806 g Subst. gaben 0,3912 g  $\text{CO}_2$  u. 0,1148 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 59,06% C u. 7,10% H.

b) Bei Atmosphärendruck destilliertes Produkt umgelöst aus absolutem Äther mit Tierkohle:

0,1713 g Subst. gaben 0,3724 g  $\text{CO}_2$  u. 0,1073 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 59,25% C u. 7,00% H.

c) Ausgewittertes Produkt aus absolutem Äther umgelöst:

0,1521 g Subst. gaben 0,3300 g  $\text{CO}_2$  u. 0,0947 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 59,17% C u. 6,97% H.

Für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$	berechnet	gefunden
C	= 59,15%	59,16%
H	= 7,04%	7,02%

### Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer.

0,0607 g Substanz verdrängten 11,2 ccm Luft bei  $19^{\circ}$  und 720 mm Druck  
 0,0675 „ „ „ „ 12,3 „ „ „  $18^{\circ}$  „ 718 „ „

Für  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$  berechnet:  $M = 142$ ; gefunden: 138 und 140.

### Spezifisches Drehungsvermögen.

1,0939 g Substanz in 50%igem Alkohol zu 25 ccm bei  $17,5^{\circ}$  gelöst drehten im 2 dm-Rohr im Lippichschen Halbschattenapparat:

$$\alpha = -0,92^{\circ}; [\alpha]_D = -10,5^{\circ}.$$

0,9485 g Substanz unter den gleichen Bedingungen

$$\alpha = -0,85^{\circ}; [\alpha]_D = -11,2^{\circ}.$$

In Wasser, Alkohol, Äther, Aceton ist das Glykol äußerst leicht löslich, etwas weniger leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther. Man kann es aus der wässrigen Lösung unverändert zurückgewinnen, wenn man rasch arbeitet. Nach längerem Stehen der Lösung ist es verharzt. Daher ist es so wichtig, worauf schon hingewiesen wurde, die 4-Tagegärung möglichst rasch aufzuarbeiten.

Durch verdünntes oder konzentriertes Alkali wird die Verbindung, selbst nach längerem Kochen, nicht verändert. Mineralsäuren gegenüber ist das Glykol ungemein empfindlich. Konzentrierte Säuren verharzen es augenblicklich zu braunen Flocken.

Die stark verdünnte alkoholische Lösung des Glykols, mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, wird an der Berührungsstelle tiefblau. Beim Umschütteln entsteht eine prachtvoll gentianablaue Lösung. Furylalkohol gibt unter denselben Bedingungen bekanntlich ein sattes Violett.

Diacetylverbindung. 2 g des Glykols kocht man mit 8—9 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem, frisch geschmolzenem Natriumacetat etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde unter Rückfluß in einem kleinen Kölbchen auf dem Sandbad. Dann gießt man in 150 ccm kaltes Wasser, trennt das dunkle, schwere Öl im Scheidetrichter ab, löst es in Äther, entfärbt mit Tierkohle und trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers wird der ölige Rückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf von 1 g, der aus fast reiner Essigsäure besteht, steigt das Thermometer schnell auf  $240^{\circ}$ . Zwischen  $246^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  destillieren ca. 1,9 g Acetat über. Der Nachlauf ist unbedeutend. Im Kolben verbleiben ca. 0,3 g verkohlte Substanz. Aus Vor- und Nachlauf kann man noch etwas Acetat gewinnen.

Zur Analyse rektifiziert man das Acetat nochmals. Bei jeder Destillation findet geringe Zersetzung statt unter Essigsäureabspaltung und Verharzung des Rückstandes.

Das reine Diacetat ist ein blaßgelbes Öl von gewürzhaftem Geruch, unlöslich in Wasser. KP (720 mm) = 246 — 248°. In alkoholischer Lösung gibt es mit Schwefelsäure die Blaufärbung des Glykols.

0,1789 g Subst. gaben 0,3830 g CO<sub>2</sub> u. 0,1010 g H<sub>2</sub>O = 58,39% C u. 6,32% H.  
 0,1674 „ „ „ 0,3584 „ „ „ 0,0933 „ „ „ = 58,39% „ „ 6,23% „ „  
 Für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> berechnet gefunden  
 C = 58,40% 58,39%  
 H = 6,19% 6,27%

0,1946 Substanz in 17,44 g Benzol gelöst verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta = 0,255^\circ$ .

Für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> berechnet M = 226, gefunden M = 223.

Dibenzoylverbindung. Die Lösung von 1 g des Glykols (1 Mol.) in 1,2 g reinstem Pyridin (2 Mol.) wird unter Eiskühlung allmählich mit 2 g eisgekühltem Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt. Sogleich nach Vermischung der Reagentien erstarrt die ganze Masse zu einem weißen Krystallbrei von salzsaurem Pyridin. Man läßt 24 Stunden stehen und versetzt dann das bräunliche Reaktionsgemisch wiederholt mit wenig kaltem Wasser. Ein weißgraues, zähes Harz bleibt ungelöst. Dieses löst man mit Äther aus dem Kölbchen, schüttelt die Ätherlösung mit wenig, ganz verdünnter Schwefelsäure, trocknet über geschmolzenem Natriumsulfat und läßt dann den Äther langsam abdunsten. Ein wasserhelles, zartgelbliches, zähes Öl bleibt zurück: Ausbeute quantitativ. Es gibt die blaue Färbung mit Schwefelsäure. Bei Atmosphärendruck kann es nicht destilliert werden, da sich die Benzoësäure abspaltet.

0,1707 g Substanz gaben 0,4525 g CO<sub>2</sub> und 0,0817 g H<sub>2</sub>O.

Für C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> berechnet gefunden  
 C = 72,00% 72,30%  
 H = 5,14% 5,35%

0,2027 g Substanz gelöst in 17,43 g Benzol verursachten eine Gefrierpunktserniedrigung  $\Delta = 0,177^\circ$ ; M. ber. 350, gef. 335.

Di-p-nitrobenzoylverbindung. Man löst 1 g Glykol (1 Mol.) in 1,2 g reinstem Pyridin (2 Mol.), kühlt in Eiswasser und gibt eine noch warme Lösung von 2,6 g p-Nitrobenzoylchlorid (2 Mol.) in 2—3 g Pyridin zu. Sogleich erstarrt die Mischung zu einer festen krystallinischen Masse. Um das

schwer lösliche Säurechlorid möglichst gleichmäßig zu verteilen, kann man noch einige Gramm Pyridin zugeben und das Kölbchen in heißes Wasser getaucht umschütteln. Man erhält so eine bräunliche Mischung mit Krystallen von salzsaurem Pyridin durchsetzt. Nach ein- bis zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird mit 80 ccm Wasser versetzt. Beim Schütteln scheidet sich das Reaktionsprodukt als brüselige Masse ab, die man so lange mit heißem Wasser auf dem Filter auswäscht, bis das Filtrat farblos durchläuft. Die gelblichen, harten Krümel wogen exsikkatortrocken ca. 2,9 g (ber. 3,6 g). Man kocht unter Zugabe von etwas Tierkohle mit etwa 30 ccm Aceton auf und filtriert kochend heiß. Der Körper scheidet sich in gelblichweißen, feinsten Kryställchen ab, die zu harten Krusten zusammenbacken. Man zerreibt sie sorgfältig auf Ton und wäscht mit etwas absolutem Äther die den Krystallen anhaftenden klebrigen Stoffe weg. Es wurden so 1,7—1,8 g feinstes Krystallpulver, weiß mit einem Stich ins Gelbliche, gewonnen.

Schmelzpunkt des p-Nitrobenzoates: 150—151° (unkorr.).

Schwer löslich in Alkohol, kaum löslich in Äther, leicht löslich in Aceton. Die stark verdünnte alkoholische Lösung gibt die schöne, blaue Reaktion mit Schwefelsäure.

0,2137 g Substanz gaben 0,4489 g CO<sub>2</sub> und 0,0702 g H<sub>2</sub>O.

Für C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>9</sub> N <sub>2</sub>	berechnet:	gefunden:
	C = 57,27%	57,29%
	H = 3,64%	3,67%

Di-phenylecyanatverbindung. In einem 25 ccm-Kölbchen, das mit einem Steigrohr mit Chlorcalciumverschluß verbunden ist, wird die Lösung von 1,05 g Glykol (1 Mol.) in 1,77 g Phenylisocyanat (2 Mol.) sehr vorsichtig auf dem vorgewärmten Sandbad zum Sieden erhitzt. Die farblose Lösung färbt sich binnen einiger Minuten gelb. Man schüttelt stetig, um Siedeverzug zu vermeiden. Gerät die Flüssigkeit ins Sieden, so unterbricht man das Erhitzen sofort. Sie kocht noch einige Sekunden infolge der freiwerdenden Reaktionswärme weiter und erstarrt dann zu einem weißgelben, krystallinischen Magma. Man löst die Schmierer mit absolutem Äther weg und kry-

stallisiert die Substanz — 1,8 g Rohprodukt — aus wenig, ca. 25 ccm, reinstem Aceton um. Die Verbindung, die aus weißen, auffallend winzigen, zu Klümpchen vereinigten Kryställchen besteht, wird abgesaugt und noch feucht auf Ton abgepreßt. Die letzten Anteile verharzter Substanz wäscht man mit absolutem Äther fort. Nach dem Trocknen im Exsikkator hat man ein lockeres, schneeweißes Pulver, das beim Zerreiben mit dem Hornspatel stark elektrisch wird und nach allen Seiten fortsprüht.

Erhalten: 1,1 g reinstes Produkt. Schmelzpunkt  $195^{\circ}$  unter Zersetzung. Unlöslich in Äther, äußerst schwer löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton. Es gibt die Blaufärbung mit Schwefelsäure. Trotz wiederholten, sorgfältigen Umkrystallisierens aus einer Benzolacetonmischung, wobei die schwerstlöslichen Anteile jedesmal zurückbehalten wurden, wollte es nicht gelingen, das Phenylurethan frei von Diphenylharnstoff, dem steten Begleiter der Phenylcyanat-Additionsprodukte, zu gewinnen. Der Kohlenstoffgehalt ist daher um 1 % zu hoch gefunden worden.

0,1418 g Subst. gaben 0,3506 g  $\text{CO}_2$  u. 0,0681 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 67,43 % C u. 5,37 % H  
 0,1307 „ „ „ 0,3232 „ „ „ 0,0624 „ „ = 67,43 % „ „ 5,34 % „

Für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$		berechnet	gefunden
C	=	66,31 %	67,43 %
H	=	5,26 %	5,35 %