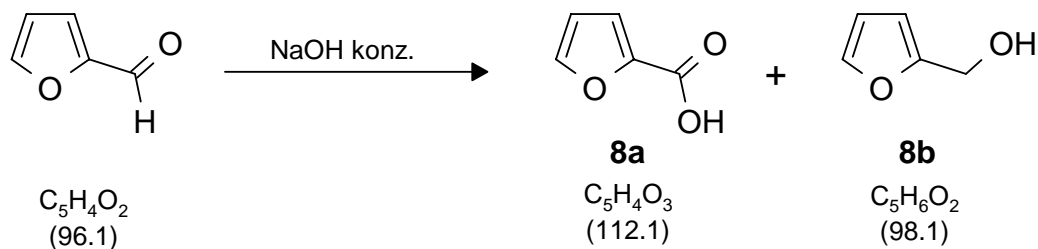


### 4.3.1.8 Disproportionierung von Furan-2-carbaldehyd (Furfural) mit Natronlauge zu Furan-2-carbonsäure und 2-Furylmethanol (Cannizzaro-Reaktion)



**Arbeitsmethoden:** Kontinuierliche Flüssig-flüssig-Extraktion; Destillation, Umkristallisation, Sublimation.

#### Chemikalien

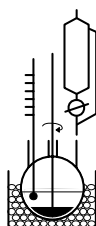
Furan-2-carbaldehyd  
(Furfural)

Natriumhydroxid  
*tert*-Butylmethylether  
Konz. Schwefelsäure

Sdp. 162 °C,  $d = 1.16$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 1 hPa. **Giftig beim Einatmen und Verschlucken, Cancerogen!**

NaOH (40.0), Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen. Sdp. 55 °C,  $d = 0.74$  g/ml, Dampfdruck bei 20 °C: 268 hPa.

95–98proz.,  $d = 1.84$  g/ml. Verursacht **schwere Verätzungen**. Sofort mit viel Wasser abspülen.



#### Durchführung

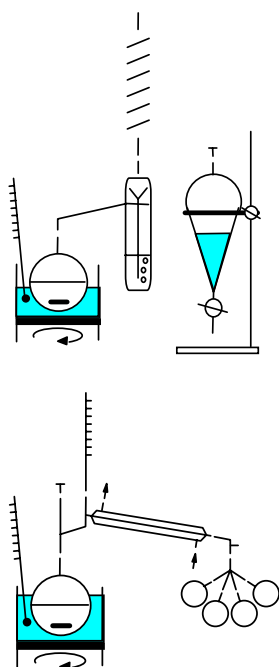
Vor Beginn **Betriebsanweisung** erstellen.

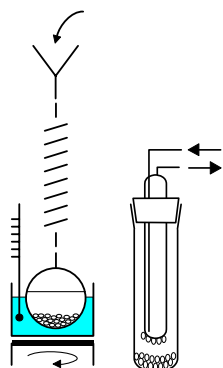
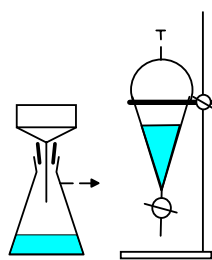
In einem 250-ml-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter werden 0.34 mol (32.7 g, 28.2 ml) Furan-2-carbaldehyd vorgelegt und unter Rühren im Eisbad auf 5–8 °C gekühlt. Anschließend wird die Lösung von 8.00 g Natriumhydroxid in 20 ml Wasser so zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 20 °C ansteigt. Danach wird noch 1 h im Eisbad weitergerührt. Nach Entfernen des Eisbads lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und tropft dann soviel Wasser zu, dass eine klare Lösung entsteht (es werden etwa 30–40 ml benötigt).

#### Isolierung und Reinigung

**Isolierung von 8b:** Die Reaktionsmischung wird in einem Flüssigkeitsextraktor für leichte organische Solventien mit *tert*-Butylmethylether über Nacht extrahiert, die Wasserphase wird abgetrennt und zur Isolierung von **8a** aufbewahrt.

Die organische Extraktionslösung wird zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumhydrogensulfit-Lösung, anschließend noch einmal mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt<sup>1</sup> (wässrige Phasen → **E**<sub>1</sub>), die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet. Man saugt vom Trockenmittel ab (→ **E**<sub>2</sub>) und destilliert das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (Destillat → **R**<sub>1</sub>). Der ölige Destillationsrückstand wird in einen 25-ml-Rundkolben überführt und in einer kleinen Destillationsapparatur mit Spinne und tarierten Vorlagekölbchen bei vermindertem Druck fraktionierend destilliert, (Destillationsrückstand → **E**<sub>3</sub>). Die Ausbeute an destilliertem Reinprodukt **8b** wird bestimmt.<sup>2</sup>





**Isolierung von 8a:** Die wässrige Phase aus der Extraktion wird vorsichtig mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert (auf etwa  $pH$  2–3) und im Eisbad gekühlt.<sup>3</sup> Der abgeschiedene Feststoff wird abgesaugt und beiseite gestellt. Das Filtrat wird in einen Scheidetrichter überführt und zweimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether extrahiert (wässrige Phase  $\rightarrow E_1$ ). Von den vereinten organischen Phasen wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert (Destillat  $\rightarrow R_1$ ).

Der Destillationsrückstand wird zusammen mit dem abgesaugten Feststoff und etwa 2 g Aktivkohle in 80 ml Wasser suspendiert und ca. 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird über einen Büchnertrichter heiß abfiltriert (Büchnertrichter und Absaugflasche zuvor im Trockenschrank anwärmen!) (Filtrückstand  $\rightarrow E_4$ ). Beim Abkühlen kristallisiert aus dem Filtrat das Rohprodukt aus, zur Vervollständigung der Kristallisation wird noch im Eisbad gekühlt. Das rohe **8a** wird über einen Büchnertrichter abgesaugt (Mutterlauge  $\rightarrow E_1$ ) und im Exsikkator über Silicagel getrocknet. Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt des Rohprodukts **8a**.

Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt **8a** bei ca. 20 hPa sublimiert (Heizbadtemperatur ca. 110 °C), Sublimationsrückstand  $\rightarrow E_3$ . Man bestimme Ausbeute und Schmelzpunkt von **8a**.

Ausbeute an **8a**: 50–60%, Schmp. 128–130 °C; Ausbeute an **8b**: 50–60%, Sdp. 78–80 °C/20 hPa,  $n_D^{20} = 1.4862$ .<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Welche chemische Reaktion liegt hier vor?

<sup>2</sup> Erläutern Sie die Aufarbeitung zur Isolierung von **8b**.

<sup>3</sup> Begründen Sie diesen Arbeitsschritt.

<sup>4</sup> Bei der Berechnung der Ausbeute ist zu beachten, dass aus einem Äquivalent Furan-2-carbaldehyd maximal je 0.5 Äquivalente **8a** und **8b** entstehen können.

### Hinweise zur Entsorgung (E), Recycling (R) der Lösungsmittel

**E<sub>1</sub>:** Verunreinigte Wasserphasen: Neutralisation  $\rightarrow$  Entsorgung (H<sub>2</sub>O mit RH).

**E<sub>2</sub>:** Kontaminiertes Trockenmittel  $\rightarrow$  Entsorgung (Anorg. Feststoffe).

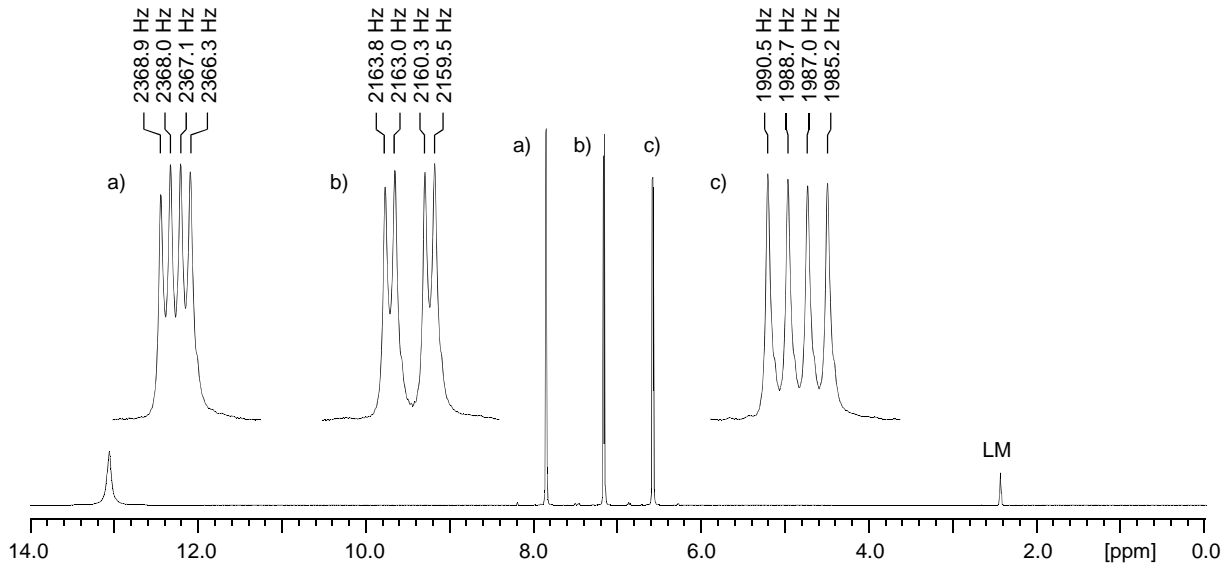
**E<sub>3</sub>:** Destillationsrückstand bzw. Sublimationsrückstand in wenig Aceton aufnehmen  $\rightarrow$  Entsorgung (RH).

**E<sub>4</sub>:** Verunreinigte Aktivkohle  $\rightarrow$  Entsorgung (Org. Feststoffe).

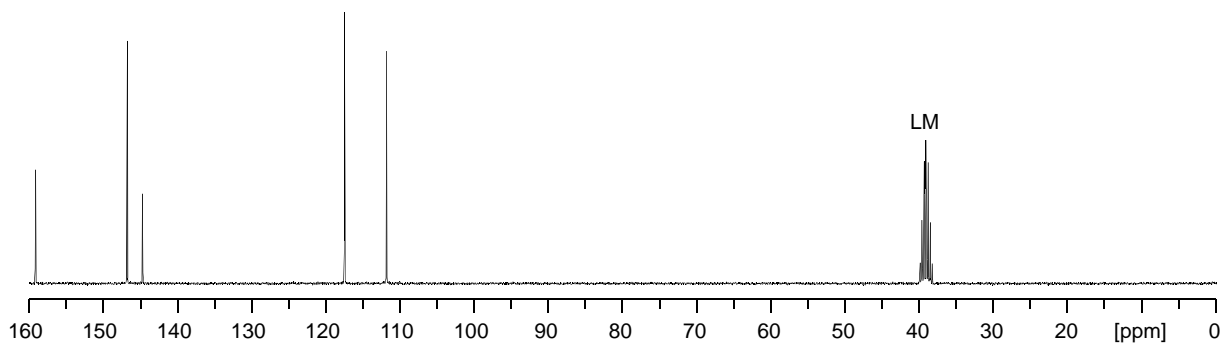
**R<sub>1</sub>:** Abdestilliertes Lösungsmittel  $\rightarrow$  Recycling (*tert*-Butylmethylether).

## Auswertung des Versuchs

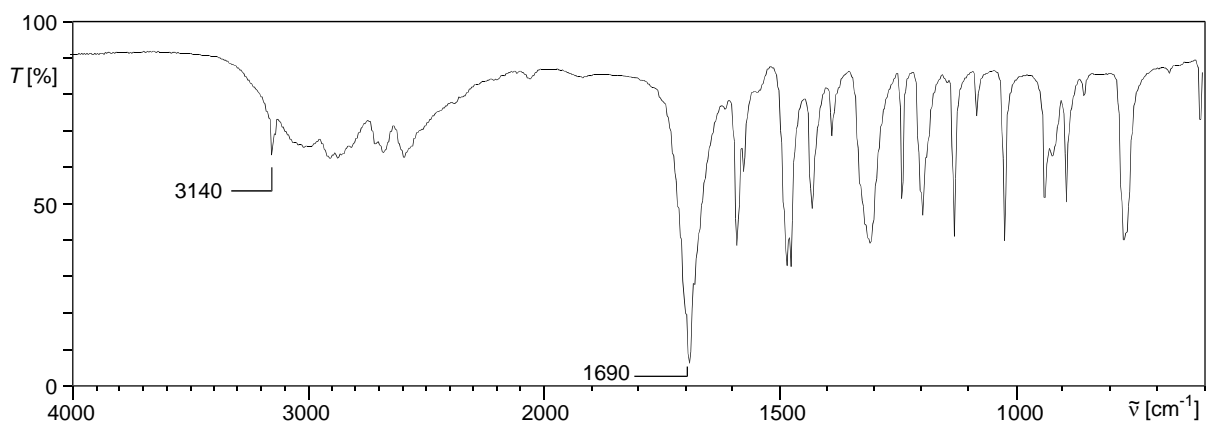
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **8a** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 6.62 (1 H), 7.20 (1 H), 7.89 (1 H), 13.06 (1 H).



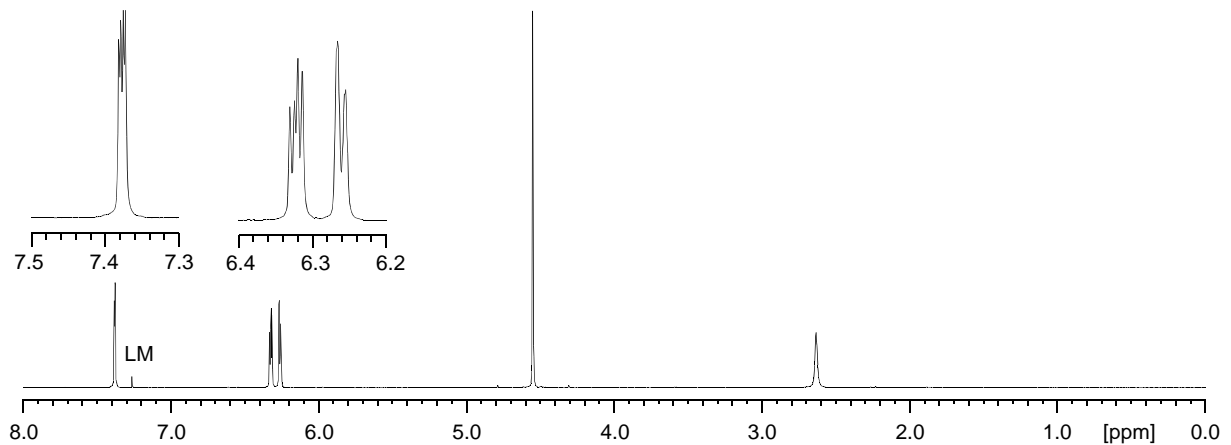
<sup>13</sup>C-NMR Spektrum von **8a** (75.5 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 111.93 (CH), 117.58 (CH), 144.79 (C), 146.86 (CH), 159.23 (C).



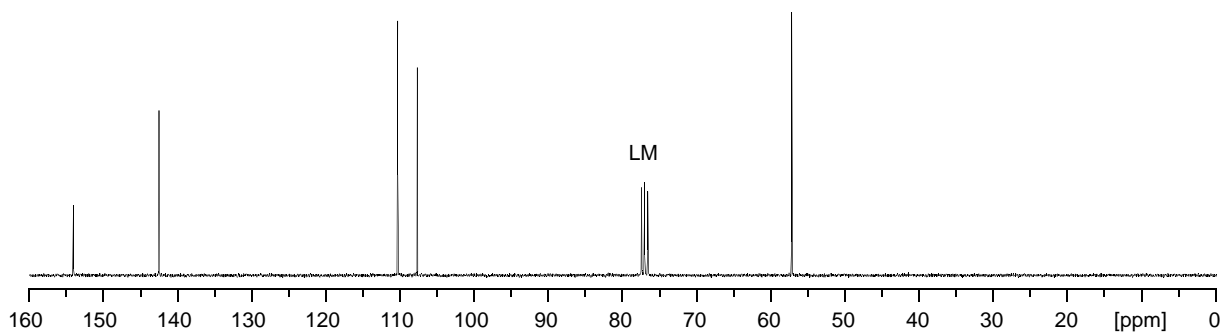
IR-Spektrum von **8a** (KBr):



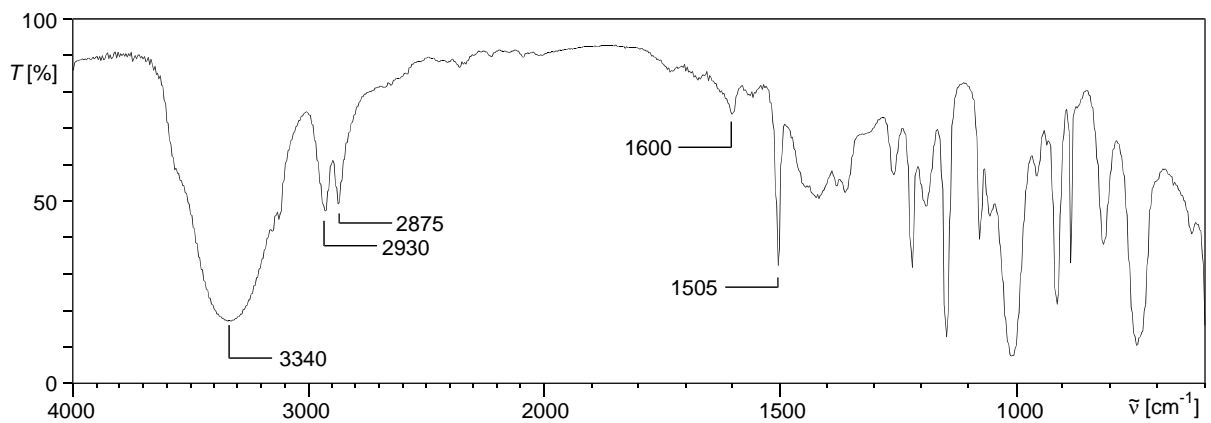
**<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum** von **8b** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.64 (1 H), 4.55 (2 H), 6.26 (1 H), 6.32 (1 H), 7.38 (1 H).



**<sup>13</sup>C-NMR Spektrum** von **8b** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 57.27 (CH<sub>2</sub>), 107.75 (CH), 110.37 (CH), 142.54 (CH), 154.06 (C).

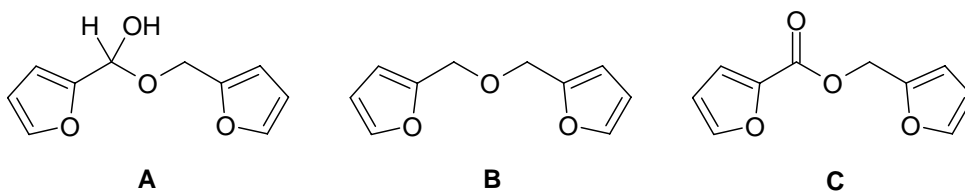


**IR-Spektrum** von **8b** (Film):



\* Formulieren Sie den zu **8a/8b** führenden Reaktionsmechanismus.

**Weitere denkbare Reaktionsprodukte:**



\* Mit welchen spektroskopischen Daten lassen sich **A–C** ausschließen?

\* Diskutieren Sie die denkbaren Reaktionsmechanismen. In welchem Zusammenhang stehen **A** und **C**?

### Literatur, allgemeine Anwendbarkeit der Methode

Die *Cannizzaro*-Reaktion ist sehr allgemein bei aromatischen und heteroaromatischen Aldehyden und auch bei aliphatischen Aldehyden, die keine  $\alpha$ -Wasserstoffatome tragen (die hier konkurrierende Aldolreaktion verläuft schneller). Gemischte und intramolekulare *Cannizzaro*-Reaktionen sind ebenfalls möglich.<sup>[1]</sup>

Literatur, auf der dieser Versuch beruht: [2]. Die gemischte *Cannizzaro*-Reaktion von *p*-Tolylaldehyd und Formaldehyd liefert *p*-Methylbenzylalkohol in 88% Ausbeute.<sup>[3]</sup>

[1] T.A. Geissmann, *Org. React.* Bd. II, **1944**, 94-113.

[2] W.C. Wilson in *Organic Syntheses Coll. Vol. 1* (Hrsg. H. Gilman, A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1941**, S. 276–280.

[3] D. Davidson, M. Weiss in *Organic Syntheses Coll. Vol. 2* (Hrsg. A.H. Blatt), J. Wiley & Sons, New York, **1943**, S. 590–591.