

Ueber Furfurolreactionen.

Von

Dr. Ladislaus v. Udránszky.

III. Mittheilung.

(Der Redaction zugegangen am 5. September 1888.)

VI. Ueber die Verharzung des käuflichen Amylalkohols.

1. Ursache der Verharzung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass der käufliche Amylalkohol zu manchen chemischen Arbeiten — speciell zur Abtrennung von Farbstoffen aus sauren Flüssigkeiten — nur unter Berücksichtigung gewisser Cautelen verwendet werden darf, da er, besonders wenn die Einwirkung irgend einer stärkeren Säure mitspielt, sich zum Theil zersetzt und schliesslich einer partiellen Verharzung unterliegt. Es gelang damals durch verschiedene Experimente festzustellen, dass der gewöhnliche Amylalkohol bei gewissen chemischen Proceduren schon an und für sich gefärbte Zersetzungsproducte liefert. Diese können natürlicherweise die Resultate der Untersuchung stören, indem sie der Reinheit der mit Hülfe des Amylalkohols dargestellten oder extrahirten Substanzen Schaden anthun.

Der Gährungsamylalkohol, so wie er den käuflichen Amylalkohol darstellt, besteht — wie es ja allgemein bekannt ist — aus einem nicht immer constant gleichmässig zusammengesetzten Gemenge dreier isomerer Alkohole. Er enthält ausser diesen drei wesentlichen Bestandtheilen auch noch andere Sub-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 545 u. ff.

stanzen, welche aber nur in sehr geringer Menge in ihm vorkommen und als Verunreinigungen angesehen werden müssen. Einige dieser beigemengten Substanzen entstehen schon bei der alkoholischen Gärung, etliche andere werden aber wahrscheinlich erst beim Abdestilliren der ausgegohrenen Maischflüssigkeiten gebildet. Zu diesen Verunreinigungen des käuflichen Amylalkohols gehört auch das Furfurol, von welchem Förster¹⁾ zuerst ermittelt hat, dass es einen regelmässigen Bestandtheil des Fuselöls bildet. Das Furfurol kann im Amylalkohol sehr leicht nachgewiesen werden, so z. B. mit Anilin und Salzsäure. Der Nachweis gelingt aber noch viel leichter und sicherer, wenn man sich der — im I. Capitel dieser Mittheilungen²⁾ besprochenen — α -Naphtholreaction bedient. Man kann mit Hülfe dieser Probe selbst in sehr kleinen Mengen der im Handel vorkommenden feinsten Amylalkohole³⁾ die Gegenwart von Furfurol mit grosser Schärfe und Sicherheit erkennen.

Das Furfurol geht mit den verschiedensten Substanzen Farbenreactionen ein, und gibt selbst mit dem Amylalkohol bei Gegenwart von starker Schwefelsäure eine schön rothe, der Furfurolreaction der Gallensäuren nahestehende Färbung, wie das Mylius⁴⁾ schon angeführt hat. Es erschien daher wahrscheinlich, dass dem im Amylalkohol stets enthaltenen Furfurol bei der Verfärbung und Verharzung des käuflichen Amylalkohols eine gewisse Rolle zukommt.

2. Darstellung des furfurolfreien Amylalkohols.

Die Entscheidung der Frage — ob das Furfurol auf die Verfärbung und Verharzung des käuflichen Amylalkohols tatsächlich einen Einfluss hat, oder nicht — war begreiflicherweise an die Darstellung und Untersuchung eines furfurolfreien Amylalkohols gebunden. Die Gewinnung eines solchen

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., Jahrg. XV, S. 230 u. 324.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XII, Heft No. 4.

3) Der zu den Versuchen benützte Amylalkohol wurde von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen.

4) Diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 495.

musste daher allererst angestrebt werden. Es wurden zunächst Versuche darüber angestellt, wie weit man den käuflichen Amylalkohol durch fractionirte Destillation reinigen kann. Der Amylalkohol siedet bekanntlich bei $131-132^{\circ}$ C.: um ihn aber vollkommen abdestilliren zu können, muss man schliesslich die Temperatur noch weiter steigern. Je reiner der Amylalkohol, um so kleiner ist dann natürlicherweise der hochsiedende Theil desselben, welcher aus dem Furfurol (Siedepunkt: 162° C.) und neben diesem noch aus einigen anderen Substanzen, so z. B. etlichen höheren Homologen des Amylalkohols etc. besteht. Wenn man also den käuflichen Amylalkohol bei einer Temperatur von 132° C. der Rectification unterwirft, so gelingt es zwar, mit den ersten Fractionen des Destillates einen reineren, d. h. furfurolärmeren Amylalkohol zu gewinnen, doch geht diese Rectification über eine gewisse Grenze nicht hinaus. Es bleiben schliesslich doch noch geringe Mengen Furfurol im Amylalkohol zurück, und diese können selbst durch wiederholtes Fractioniren nicht mehr zurückgehalten werden. Ist diese gewisse Grenze einmal erreicht, dann kann man in den einzelnen Fractionen des Destillates nicht mehr — soweit es sich wenigstens mit Hülfe der α -Naphtholreaction beurtheilen liess — einen wesentlichen Unterschied in dem Gehalte an Furfurol erzielen.

Weitere Versuche der vollständigen Abtrennung des Furfurols, d. h. der Gewinnung eines furfurolfreien Amylalkohols — so u. A. mit Hülfe von Thierkohle —, führten ebenso wenig zu einem irgend wie befriedigenden Resultate. Es wurde deshalb in der Folge die Zerstörung des Furfurols im Amylalkohol, resp. dessen Ueberführung in nicht flüchtige Verbindungen versucht. Zu diesem Zwecke wurde der Amylalkohol also mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt, dann im Dampfbad mehrere Stunden lang erhitzt und schliesslich mit einem Dampfstrom überdestillirt. Trotzdem aber relativ grosse Mengen von Silberoxyd verbraucht wurden und sich ein reichlicher Silberspiegel im Kochkolben ausgebildet hat, war es doch, selbst bei öfterer Wiederholung der Procedur, nicht möglich, auf diese Weise einen furfurolfreien Amyl-

alkohol darzustellen. Ebenso resultatlos blieben die Experimente mit Natriumbisulfit und mit Kaliumpermanganat. Es soll noch erwähnt werden, dass bei Anwendung dieser letzteren Substanz beträchtliche Verluste an Amylalkohol entstehen. Das übermangansaure Kalium scheint auf den Amylalkohol selbst leichter einzuwirken, wie auf das darin enthaltene Furfurol.

Versuche, bei welchen concentrirte Salzsäure zur Zerstörung des Furfurols verwendet wurde, haben den erwünschten Erfolg ebenfalls nicht herbeigeführt. Es gelang aber schliesslich, einen so gut wie furfurolfreien Amylalkohol zu gewinnen, indem concentrirte Schwefelsäure zur Reaction benützt wurde. Der Amylalkohol wurde also mit dem halben Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, und am Dampfbad 8 Stunden lang erhitzt. Die Flüssigkeit wurde sehr bald gelb, braun, schliesslich schwarzbraun. Der Amylalkohol wurde nach dem Erkalten von der Säure möglichst getrennt, mit Calciumcarbonat geschüttelt, von den Kalksalzen abfiltrirt, in einem geräumigen Kolben auf destillirtes Wasser geschichtet, und dann mit dem Dampfstrom überdestillirt. Das im Kolben zurückgehaltene Wasser färbte sich schön goldgelb; nach vollständigem Verjagen des Amylalkohols fielen ausserdem schwarze, schmierige Massen aus. Der Amylalkohol in der Vorlage wurde von dem condensirten Wasser abgehoben und der geschilderten Procedur wieder unterworfen. Das 4—5-malige Wiederholen des Verfahrens ergab schliesslich einen Amylalkohol, welcher mit α -Naphthol und concentrirter Schwefelsäure nur mehr eine sehr undeutliche Furfurolreaction zeigte.

Die Gewinnung eines vollkommen furfurolfreien Amylalkohols wurde aber erst durch die Verseifung von amylschwefelsaurem Kalium erreicht. Das im Handel vorkommende amylschwefelsaure Salz konnte zu diesem Zwecke nicht unmittelbar verwandt werden. Es ist nämlich durch Furfurol ebenfalls verunreinigt. Zur Reindarstellung des Salzes wurde dasselbe in wenig warmem Alkohol gelöst, und die alkoholische Lösung mit einem grossen Ueberschuss von

Aether¹⁾ versetzt. Es fiel dann das Salz in Form von krystallinischen Blättchen aus. Das amylschwefelsaure Kalium konnte auf diese Weise durch 3—4 mal wiederholtes Umkrystallisiren schliesslich in Gestalt von schneeweissen, fettglänzenden Blättchen erhalten werden, welche in Wasser gelöst und mit der α -Naphtholprobe geprüft, nur noch eine ganz schwache Furfuroreaction zeigten. Dass aus dem amylschwefelsauren Salz durch dieses Reinigungsverfahren thatsächlich relativ bedeutende Mengen von Furfurol abgetrennt worden sind, das konnte sehr leicht bewiesen werden, indem die alkoholisch-ätherische, von dem ausgeschiedenen Salz abgossene Lösung bei gelinder Temperatur verdunstet wurde. Der Rückstand zeigte eine sehr intensive Furfuroreaction.

Die Verseifung des so gereinigten amylschwefelsauren Kaliums mit Hülfe von Natronlauge hat keine befriedigende Ausbeute gegeben. Es wurde daher das Salz alsdann mit 10procentiger Schwefelsäure übergossen, und am Rückflusskühler im Dampfbad 5 Stunden lang erhitzt. Die Ausbeute war nun beinahe ganz quantitativ. Diese Methode des Verseifens hatte aber auch noch einen weiteren Vortheil. Durch die andauernde Einwirkung der starken Mineralsäure bei höherer Temperatur werden nämlich auch die letzten, dem Salze noch beigemengten Spuren von Furfurol entzogen, indem sie zur Bildung von gefärbten Verbindungen verbraucht werden, von welchen der Amylalkohol dann durch Destillation getrennt werden kann. Die gelbbraune Färbung des bei der Verseifung entstandenen Amylalkohols sprach schon für die Richtigkeit dieser Annahme. Als dann dieser abgetrennt, mit Calciumcarbonat geschüttelt, von den Kalksalzen abfiltrirt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, konnte andererseits im Destillate kein Furfurol mehr nachgewiesen werden.

Auf diese Weise gelang es also, einen vollkommen furfurolfreien Amylalkohol darzustellen.

¹⁾ Der zu diesem Verfahren benützte Alkohol und Aether wurde durch Behandlung mit Thierkohle und wiederholtes Abdestilliren gereinigt.

3. Eigenschaften des furfurolfreien Amylalkohols.

Während der käufliche Amylalkohol mit Wasser geschüttelt eine starke Trübung zeigt, welche erst allmählich schwindet, erleidet der gereinigte Amylalkohol nur eine sehr vorübergehende Opalescenz beim Schütteln mit Wasser, und trennt sich schnell von diesem. Der widrige, die Schleimhäute der oberen Respirationswege intensiv reizende Geruch des käuflichen Amylalkohols ist bei dem gereinigten in viel abgeschwächerem Maasse vorhanden.

Der Unterschied in den Eigenschaften des käuflichen und des furfurolfreien Amylalkohols zeigt sich aber ganz besonders deutlich bei ihrem Verhalten gegen Alkalien und Säuren. Wenn man den gewöhnlichen Amylalkohol mit kalter concentrirter oder mit aufgekochter verdünnter Natronlauge schüttelt, so färbt sich das Gemisch alsbald citronen- bis schwach orange gelb, und es geht nach kurzem Stehen ein beträchtlicher Theil des gebildeten Farbstoffes in den Amylalkohol über. Dementgegen kann man den furfurolfreien Amylalkohol mit concentrirter Natronlauge anhaltend kochen, ohne dass sich die geringste Spur einer Verfärbung zeigte. Während der gewöhnliche Amylalkohol, mit 5–10% HCl versetzt und am Sonnenlicht stehen gelassen, sich allmählich gelb, nach einigen Tagen aber braun färbt, und beim Erhitzen in sehr kurzer Zeit diese Dunkelfärbung erfährt, kann man den gereinigten furfurolfreien Amylalkohol selbst mit 25–30 Vol.-% concentrirter Salzsäure Tage lang stehen lassen, ohne dass sich jedwede Spur einer Verfärbung bemerken liesse. Kocht man den furfurolfreien Amylalkohol mehrere Stunden hindurch mit der genannten Quantität Salzsäure, so zeigt er auch nur eine ganz schwach gelbe Färbung.

Wenn man in einem Reagensglas unter den käuflichen Amylalkohol etwa das halbe Volum concentr. Schwefelsäure schichtet, so entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein ziegelrother, sehr bald in Roth- und Violettbraun übergehender Farbenring. Vermischt man die Flüssigkeiten, so entsteht eine intensiv ziegelrothe Färbung, welche nach

kurzer Zeit einer bräunlichvioletten Färbung Platz gibt. Die braune Farbe des Gemisches nimmt bei längerem Stehenlassen desselben an Intensität noch zu. Der furfurolfreie Amylalkohol zeigt hingegen, über conc. Schwefelsäure geschichtet, gar keine Farbenercheinungen. Vermischt man ihn mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, so resultirt nur eine schwach bernsteingelbe Färbung, welche selbst nach Tage langem Stehen nicht intensiver wird. Ebenso bekommt diese Gelbfärbung nur einen ganz schwachen Stich in's Rothe, wenn man ein Gemisch von 2 Theilen furfurolfreien Amylalkohols und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure am Dampfbad erhitzt. Wird dagegen der käufliche Amylalkohol einer solchen Procedur unterworfen, so färbt er sich alsbald roth, — violett, — schliesslich schwarzbraun.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass es gelungen ist, einen Amylalkohol darzustellen, welcher die unangenehmen Eigenschaften nicht mehr zeigt, die sonst den käuflichen Amylalkohol zur Extraction von Farbstoffen aus sauren Lösungen unverwendbar machen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass durch das beschriebene Reinigungsverfahren nicht nur das Furfurol, sondern auch noch andere Beimengungen entfernt worden sind, somit ein absolut reiner Amylalkohol vorlag. Immerhin muss das Furfurol als jene Verunreinigung des käuflichen Amylalkohols angesehen werden, welche für die Verfärbung und Verharzung hauptsächlich, ja vielleicht allein verantwortlich gemacht werden darf. Der Beweis hierfür konnte sehr leicht geliefert werden. Als nämlich der gereinigte, furfurolfreie Amylalkohol mit 0,15% Furfurol versetzt wurde, zeigte er dieselben Farbenercheinungen bei der Behandlung mit Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure, wie das von dem käuflichen Amylalkohol beschrieben worden war.

. Giesst man zu einer Lösung von einigen Tropfen furfurolfreien Amylalkohols und 2 Tropfen 0,5procentigen Furfurolwassers in 1 cbcm. reinem Aethylalkohol, etwa 2 cbcm. concentrirte Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten ein lebhaft indigorothe Farbenring, welcher bei passender Ausführung des Experimentes recht

lange Zeit gleich bleibt, und erst allmählig violettfarben wird. Neben diesem rothen, resp. blauen Farbenton ist auch noch ein brauner bei der Reaction zu bemerken; er ist immerhin sehr schwach, und zwar um so schwächer, je vorsichtiger die Reaction ausgeführt wird. Analysirt man diese Furfurolreaction des Amylalkohols mit dem Spectroscop, so findet man zur Zeit der Rothfärbung eine kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen **E** und **b** beginnt und bis **F** oder noch etwas darüber hinaus reicht. Der Streifen wird schmaler und schärfer, sobald die Farbe der Flüssigkeit in's Violette überzugehen beginnt, und er rückt zugleich in vielen Fällen parallel mit der Intensitätszunahme der Violett-färbung gegen den linken Rand des Spectrums zu. Diese Wanderung des Absorptionsstreifens erfolgt sehr allmählig und ist nicht bei jeder Probe zu beobachten. Bei einigen Versuchen dauerte es mehrere Tage, bis die Verschiebung des Streifens bemerklich wurde¹⁾.

Ganz dieselben Farben- und Spectralerscheinungen sind zu beobachten, wenn man zu den Versuchen den käuflichen Amylalkohol benützt, und zwar ohne dass man auch noch Furfurolwasser zuzusetzen hätte. Das im gewöhnlichen Amylalkohol stets enthaltene Furfurol genügt schon für sich allein zur Reaction. Die Farben sind bei dieser Probe nicht so schön, wie bei der Furfurolreaction des gereinigten Amylalkohols. Es kann besonders die braune Nebenfärbung recht bedeutend werden, was wahrscheinlich auf die leichte Zersetzlichkeit noch anderer Verunreinigungen des käuflichen Amylalkohols zurückgeführt werden darf. Die Violett-färbung und die Spectralerscheinungen treten aber auch hier mit derselben Präcision und Regelmässigkeit ein, wie bei den Versuchen mit reinem Amylalkohol und Furfurolwasser. Nimmt

¹⁾ Es sei hier zugleich noch eine weitere Eigenthümlichkeit der Furfurolreaction des Amylalkohols erwähnt, nämlich ihre grosse Beständigkeit. Während die meisten Furfurolreactionen in wenigen Stunden oder Tagen ihre Farbe verlieren, oder eine ganz andere, nicht mehr charakteristische Färbung bekommen, sind die Violett-färbung und die beschriebenen Spectralerscheinungen bei den Furfurolreactionen des Amylalkohols selbst nach Wochen noch ganz rein und scharf zu erkennen.

man grössere Mengen des Amylalkohols zur Reaction, so wird die Färbung zu dunkel, um spectroscopisch analysirt werden zu können. Eben darum wurden zu den Versuchen immer nur kleine Mengen verwendet und zugleich die Verdünnung mit reinstem Aethylalkohol zur Hülfe genommen.

Die angeführten Ergebnisse der Spectraluntersuchung geben ebenfalls einen weiteren Beweis dafür, dass die Verfärbung des gewöhnlichen Amylalkohols als eine Furfurolreaction aufzufassen ist. Dass der käufliche Amylalkohol, mit Salzsäure versetzt und dem zerstreuten Sonnenlichte ausgestellt — sobald die Verfärbung eingetreten —, einen Absorptionstreifen zeigt, welcher dem des Hydrobilirubins nahe liegt, darauf hat zuerst F. Hoppe-Seyler aufmerksam gemacht¹⁾.

4. Quantitative Bestimmungen über die Verharzung des käuflichen Amylalkohols.

Die auf seiner Verunreinigung durch Furfurol beruhende unangenehme Eigenschaft des käuflichen Amylalkohols — dass er sich nämlich unter gewissen Umständen verfärbt — kann demnach bei manchen chemischen Arbeiten zur Vortäuschung spectroscopisch charakterisirter Farbstoffe führen. Da der Amylalkohol vielfach zur Extraction von solchen Substanzen — und zwar oft von sehr geringen Mengen — gebraucht wird, schien es andererseits wünschenswerth, zu bestimmen, inwieweit der käufliche Amylalkohol durch Hinterlassung von Zersetzungsproducten die Resultate der Untersuchung stören kann.

Ein im Laufe der weiter oben citirten Arbeit ausgeführter Versuch²⁾ zeigte schon, dass bei Benützung des käuflichen Amylalkohols zur Abtrennung gewisser Substanzen aus sauren und zugleich erwärmten Flüssigkeiten beträchtliche Mengen von Verharzungsproducten entstehen können, welche dann natürlicherweise dem eigentlichen Untersuchungsmaterial anhaften. Bei jenen Versuchen kam es aber nicht darauf an, die Quantität des zur Operation verwendeten Amylalkohols

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Jahrg. XVIII, S. 602. Vergl. auch meine Untersuchungen, diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 546.

2) Diese Zeitschrift, Bd. XI, S. 546 u. 549.

in Betracht zu nehmen. Es mussten daher neue Experimente ausgeführt werden, damit Einsicht darüber gewonnen werde, wie bedeutend die relative Menge der Verharzungsproducte sein kann, welche der käufliche Amylalkohol liefert.

150 gr. käuflichen Amylalkohols wurden mit 150 chem. 10procentiger Salzsäure versetzt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben am Dampfbad bis zum Eintritt der Braunfärbung erhitzt. Der Amylalkohol wurde dann von der Säure möglichst getrennt, mit Calciumcarbonat neutralisirt, abfiltrirt und im Dampfstrom überdestillirt. Es blieb im Kolben eine goldgelbe, wässerige Lösung zurück, in welcher schwarze, harzige Schüppchen schwammen. Diese wogen nach dem Trocknen im Dampfschrank: 0.0425 gr. Es wurden also bei dieser Behandlung des käuflichen Amylalkohols 0,028% Verharzungsproducte daraus gewonnen.

Der furfuolfreie Amylalkohol zeigte bei derselben Behandlung — selbst nach Stunden langem Kochen — keine Verfärbung und hinterliess keinen Rückstand beim Abdestilliren. Man kann aber aus ihm Verharzungsproducte sehr leicht gewinnen, wenn man ihn mit Furfurol versetzt. Als nämlich 50 gr. furfuolfreien Amylalkohols mit 50 chem. 10procentiger Salzsäure und 0,3 gr. Furfurol am Dampfbad bis zum Eintritt der Braunfärbung gekocht, nachher mit kohlensaurem Calcium behandelt und mit Wasserdämpfen überdestillirt wurden, blieben 0,0275 gr., also 0,055% verharzte Massen zurück. Der von diesen abdestillirte Amylalkohol zeigte eine kräftige Furfuolreaction; es war also nur ein Theil des zugesetzten Furfurols zur Bildung der Verharzungsproducte verwendet worden. Hierauf deutete übrigens auch schon die, zur Quantität des benützten Furfurols relativ geringe Ausbeute an Verharzungsproducten. Diese Erscheinung stimmt aber auch mit der schon angeführten Beobachtung überein, dass es nämlich mit Hülfe von Salzsäure nicht gelingt, den käuflichen Amylalkohol von dem beigemengten Furfurol vollkommen zu befreien.

Die Menge der aus dem käuflichen Amylalkohol entstehenden Verharzungsproducte wird noch grösser, wenn man

den mit Säuren in Berührung gewesenen Amylalkohol ohne vorherige Neutralisation abdestillirt, und die Destillation nicht mit Wasserdämpfen, sondern bei der Siedetemperatur des Amylalkohols ausführt. Der Amylalkohol nimmt nämlich recht grosse Mengen von der Säure in sich auf, und diese wirken dann bei der höheren Temperatur noch viel kräftiger auf ihn ein.

Als 38 gr. käuflichen Amylalkohols mit einer Salzsäure von 1,07 spec. Gew. geschüttelt, von dieser abgehoben und dann ohne Weiteres aus einer Retorte im Oelbade abdestillirt wurden, blieben 0,028 gr., also 0.074% Verharzungsproducte zurück.

5. Der furfuolfreie Amylalkohol als Extractionsmittel.

a) Für die Abtrennung von Farbstoffen.

Aus den geschilderten Versuchen geht es hervor, dass der käufliche Amylalkohol recht unverlässlich ist bei solchen chemischen Arbeiten, wo höhere Temperatur und Säuren auf ihn einwirken. Er kann aber auch unter der Einwirkung von Alkalien Farbstoffe bilden. Es ist daher ohne Weiteres einleuchtend, dass mit dem käuflichen Amylalkohol extrahirte Farbstoffe bezüglich ihrer Reinheit einer besonderen Prüfung bedürfen. Bei Verwendung des gereinigten, furfuolfreien Amylalkohols ist man der Gefahr einer unerwünschten Verfärbung oder Verharzung nicht mehr ausgesetzt. Ein solcher kann demnach diesbezüglich ohne jedwedes Bedenken zu Zwecken von chemischen Operationen benützt werden.

b) Für die Extraction geringer Mengen von Substanzen, so z. B. bei forensischen Untersuchungen auf Alkaloide.

Der Amylalkohol ist bekanntlich seit Erdmann's und v. Uslar's¹⁾ Untersuchungen ein werthvolles Hilfsmittel bei der forensischen Untersuchung auf Alkaloide geworden. Da es sich bei diesen Untersuchungen meistens um sehr kleine Mengen von Substanzen handelt, deren Gewicht leicht geringer sein kann,

¹⁾ Vgl. Fr. Jul. Otto's «Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc.», VI. Auflage, Braunschweig 1884, S. 115 u. ff.

als dasjenige der Verharzungsproducte, welche aus dem bisher sogenannten «reinen» Amylalkohol gebildet werden können, schien es geboten, durch besondere Experimente festzustellen, inwieweit der Furfurolgehalt des käuflichen Amylalkohols eine derartige Verwendung desselben stören kann. Zu diesem Zwecke wurden einige Versuche der Extraction von bekannten Mengen Morphins aus Fleischtheilen mit Hülfe des sogenannten «reinen» und des von mir dargestellten furfurolfreien Amylalkohols vorgenommen, — bei welchen Experimenten ich der freundlichen Mitwirkung des Herrn Apothekers M. Hoffmann mich zu erfreuen hatte.

1 ctgr. Morphiun hydrochloricum wurde in 10 cbcm. Fleischbrei verrührt; das Gemenge dann in zwei gleiche Theile geschieden. Bei der weiteren Bearbeitung¹⁾ kam für den einen Theil immer der gereinigte, furfurolfreie, für den anderen dagegen der käufliche Amylalkohol zur Verwendung. Es wurde dafür Sorge getragen, dass die Quantitäten der angewendeten Reagentien bei den beiden Portionen die gleichen waren. In den Rückständen der ersten, aus der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol gewonnenen Auszüge war schon ein deutlicher Unterschied zu bemerken. Der furfurolfreie Amylalkohol hat eine weisse, krystallinische Abscheidung hinterlassen; nach dem Verdunsten des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges ist dagegen eine bräunliche, schmierige Masse zurückgeblieben, welche gar keine krystallinische Structur erkennen liess. Der Unterschied nahm nur zu, nachdem die Rückstände in warmem, schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst wurden, dieses mehrere mal mit Amylalkohol ausgeschüttelt, nachher mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann das Morphin daraus wieder mit Amylalkohol extrahirt und der Amylalkohol verdunstet wurde. Mit den Rückständen wurden dann einige Morphinreactionen ausgeführt. Wesentliche Differenzen in dem Ausfall der Reactionen waren nicht vorhanden. Nur bei der Husemann'schen Probe war die Rothfärbung einigermaßen beeinträchtigt durch die braune Nebenfärbung, welche bei der Einwirkung der Schwefel-

¹⁾ Vgl. hierüber: l. c. des Otto'schen Handbuchs.

säure auf den Rückstand des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges, durch weitergehende Zersetzungen der aus dem Amylalkohol stammenden harzigen Massen bedingt wurden. Bei Anstellung der Pellagri'schen Reaction war ausserdem die Grünfärbung in der mit gereinigtem, furfurolfreiem Amylalkohol behandelten Portion viel schöner eingetreten, wie in der anderen.

Dass aus dem gereinigten, furfurolfreien Amylalkohol darin gelöste Substanzen schöner auskrystallisiren, wie aus dem käuflichen, — dafür kann noch ein Beispiel angeführt werden. 10 chem. etwas angefaulten Fleischbreies wurden nämlich derselben Behandlung unterworfen, wie bei dem vorigen Versuch — aber ohne dass auch Morphin zugesetzt worden wäre —, um zu sehen, ob der Rückstand des mit käuflichem Amylalkohol gewonnenen Auszuges nicht vielleicht irgendwelche Morphinreaction geben und somit die Gegenwart von Morphin vortäuschen könnte. Dies war nicht der Fall. Die beiden Rückstände waren aber auch hier sehr verschieden. Der mit käuflichem Amylalkohol dargestellte war vollkommen amorph und schmierig. Aus der Portion dagegen, welche mit gereinigtem, furfurolfreiem Amylalkohol behandelt wurde, schieden sich schöne, wasserhelle Prismen aus, die die Eigenschaften und Reactionen des Kreatinins zeigten.

Im Hinblick auf die hier angeführten Versuche muss es als wünschenswerth bezeichnet werden, dass der furfurolfreie Amylalkohol bald ein Handelsproduct werde, da die Darstellung kleiner Quantitäten desselben in Laboratorien sehr mühsam und zeitraubend ist.

VII. Ueber den Nachweis von Fuselöl in Spirituosen.

Angesichts der schönen, nicht vergänglichen Farbe und des speciellen Spectralverhaltens, welche die Furfuolreaction des Amylalkohols charakterisiren, war es naheliegend, zu versuchen, ob man diese Probe nicht vielleicht zur Erkennung des Amylalkohols, resp. zum Nachweis des Fuselöls in Spirituosen verwerthen könnte.

Das Fuselöl enthält bekanntlich ausser dem Amylakohol noch verschiedene andere Substanzen, so z. B. mehrere Aldehyde und Alkohole der aliphatischen Reihe etc. Es musste daher untersucht werden, ob diese anderen Bestandtheile des Fuselöls auf die Furfuroreaction des Amylalkohols einen störenden Einfluss haben, oder nicht.

Die meisten Rohspritze zeigen schon direct bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure eine Verfärbung, in welcher der violette Farbenton vorherrscht¹⁾ und welche bei der Spectralanalyse auch den Absorptionsstreifen von der Furfuroreaction des Amylalkohols erkennen lässt. Das im Rohsprit, eigentlich in der fuseligen Beimengung desselben enthaltene Furfurol genügt oft allein zur Hervorrufung einer schönen Furfuroreaction des gleichzeitig vorhandenen Amylalkohols. Die Farben sind aber nicht immer rein, und meistens sehr dunkel.

Diese Schwierigkeit wird beseitigt, wenn man den Weingeist mit reinem Aethylalkohol verdünnt und dann, entsprechend der Verdünnung, Furfurolwasser zusetzt. Dabei verschwindet der die Furfuroreaction des Amylalkohols störende Einfluss anderer Bestandtheile des Rohsprits.

Unter Beobachtung der genannten Bedingungen gelingt es — wie Controllversuche gezeigt haben —, einen Gehalt an Amylalkohol von **1 : 10000** im Weingeist mit Sicherheit zu erkennen. Bei dieser Verdünnung ist die Färbung aber schon so schwach, dass die Untersuchung mit dem Spectroscop negativ ausfällt. Die Grenze für die spectroscopische Untersuchung liegt bei einer Verdünnung von **1 : 4000—5000**.

Die Ausführung der Prüfung des Weingeistes auf Fuselöl geschieht am besten in folgender Weise:

5 ccm. des Weingeistes werden mit 2 Tropfen 0,5procentigen Furfurolwassers versetzt. Man lässt dann zu der Flüssigkeit etwa 5 ccm. concentrirte Schwefelsäure zufließen, indem man durch Abkühlen dafür sorgt, dass die Temperatur des Reactionsgemisches nicht über **60° C.** steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfäche der Flüssig-

1) Vgl. diese Zeitschrift, Bd. XII, S. 366.

keiten ein rother, allmählig in Violett übergehender Farbenring, welcher nach unten und nach oben durch einen bräunlichen Saum begrenzt ist. Enthält der zu prüfende Weingeist viel Fusel, so ist die Rothfärbung schon gleich so intensiv, dass auch die Spectraluntersuchung vorgenommen werden kann. Ist der entstandene Farbenring dagegen schwach, so lässt man am besten die Probe etwa eine halbe Stunde stehen, und befördert dann durch langsames Schwenken (und zugleich Abkühlung) des Gefässes das Vermischen der Flüssigkeiten. Als charakteristisch für den Amylalkohol — resp. Fuselgehalt des Weingeistes darf nur die in Violett übergehende Rothfärbung und der im vorhergehenden Capitel dieser Mittheilungen beschriebene Absorptionsstreifen gelten.

Bei Untersuchung von einem Weingeist, welcher unmittelbar nur eine sehr schwache Färbung zeigt, gelingt es doch, die Probe mit überzeugender Schärfe zu gewinnen, wenn man den betreffenden Weingeist durch Verdunstung bei 60° auf etwa den $\frac{1}{10}$ -Theil seines Volums einconcentriert. Es ist dann im Rückstande der Amylalkohol gewöhnlich so nach der Farbe der Furfurolreaction, wie auch nach den Spectralerscheinungen leicht zu erkennen. Man kann auch den Weingeist einer fractionirten Destillation unterwerfen und die letzte Fraction besonders prüfen.

Alkohole, die in Holzgefässen aufbewahrt werden, nehmen aus dem Holze Stoffe auf, welche mit Furfurol ebenfalls reagiren¹⁾. Diese Furfurolreactionen haben aber eine von der Furfurolreaction des Amylalkohols abweichende Farbe und zeigen auch keine Spectralerscheinungen. Mit Berücksichtigung dieser Momente kann man sich daher vor Täuschungen schützen.

Fällt die Reaction auf Amylalkohol, resp. Fusel, in dem fraglichen Weingeiste positiv aus, so kann man den Fuselgehalt sehr leicht auch annähernd abschätzen. Man hat nur den betreffenden Weingeist mit reinstem Aethylalkohol so weit zu verdünnen, dass die Grenze für das Auftreten der Spectralerscheinungen und weiterhin die Grenze für die Erkennbarkeit der Färbung erreicht wird. Durch eine einfache

¹⁾ Vgl. diese Zeitschrift, Bd. XII, S. 367.

Umrechnung kann man dann aus den weiter oben angegebenen Zahlen den Fuselgehalt in ‰ oder ‰ berechnen.

Der weitaus grösste Theil der bisher angewandten Methoden zum Nachweis von Fuselöl beruht darauf, dass man den Amylalkohol von dem Weingeist möglichst abzutrennen versucht, und entweder die hierdurch bedingte Veränderung in den physikalischen Eigenschaften des Weingeistes in Betracht nimmt, oder den Amylalkohol durch die Ueberführung in feste Verbindungen zur Wägung bringt. Dies Letztere ist der Fall z. B. bei der Methode von Marquardt¹⁾, der den Amylalkohol in isovaleriansaures Baryum umwandelt und aus dessen quantitativer Bestimmung auf den Fuselgehalt des Weingeistes einen Schluss zieht. Alle diese Methoden sind aber recht umständlich und bei der Untersuchung relativ fuselarmer Weingeiste wenig brauchbar. Die Jorissen'sche²⁾ Fuselprobe ist zwar leicht ausführbar und scharf, doch zeigt sie — wie es Förster³⁾ ermittelt hat — nicht den Amylalkohol, sondern das darin enthaltene Furfurol an. Das Furfurol bildet aber nur einen kleinen Bruchtheil der Beimengungen des Amylalkohols: es ist daher diese Reaction für den Nachweis geringer Mengen Fuselöls nicht hinreichend empfindlich.

Der besondere Vorzug der hier beschriebenen Reaction auf Fuselöl im Weingeist beruht nicht bloss auf der leichten Ausführbarkeit, sondern zugleich — wie es die vorliegenden Versuche zeigen — auf der grossen Schärfe und Empfindlichkeit.

In einer weiteren Mittheilung soll über die von mir beobachtete Entstehung des Furfurols aus dem Eiweiss⁴⁾, welche ich bezüglich der dabei betheiligten Atomgruppen des Eiweissmoleküls genauer untersucht habe, berichtet werden.

Freiburg i. Br., Laboratorium des Professor Baumann.

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., Jahrg. XV, S. 1370 u. 1661.

2) Ibidem, S. 230 u. 324.

3) Ibidem, Jahrg. XIII, S. 2439.

4) Diese Zeitschrift, Bd. XII, S. 389.