

Zur quantitativen Bestimmung des Methylfurols.

Von

Konrad Fromherz.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br., Abteilung der philosophischen Fakultät.)

(Der Redaktion zugegangen am 16. November 1906.)

Die quantitative Bestimmung des Furols nach der Kröberschen Methode ist, wie Unger¹⁾ gezeigt hat, bisweilen wesentlichen Fehlerquellen ausgesetzt; insbesondere wenn das zu bestimmende Furol von Stoffen geliefert wird, die neben wirklichen Pentosanen viele andere Bestandteile enthalten. Für solche Stoffe führte Unger ein Verfahren zur Furolbestimmung mit Barbitursäure ein, das diese Fehler zum großen Teil vermeidet oder doch sehr verringert.

In vielen Fällen, in denen gerade wegen der Möglichkeit solcher Fehler eine Kontrolle der Furolbestimmung durch die Barbitursäuremethode wünschenswert erscheint, ist neben Furol auch Methylfurol vorhanden; es war deshalb wichtig zu wissen, ob auch das Kondensationsprodukt dieses Aldehyds mit Barbitursäure gleichzeitig mit dem des Furols niedergeschlagen wird. Diese Frage eingehend zu studieren, war der Zweck der folgenden Versuche.

Darstellung und Reaktionen des verwendeten Methylfurols.

Durch Destillation von Gummi arabicum mit 12%iger Salzsäure wurden nach dem Verfahren von Tollens und Bieler²⁾ 400 g Rohfurol gewonnen. Das so erhaltene Öl wurde zunächst im Vakuum viermal der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einem Druck von 12—15 mm gingen etwa 70% zwischen 54 und 55° und 10% zwischen 69—70° über.

Diese höchstsiedende Fraktion gab mit Phloroglucin in

¹⁾ Unger, Pentosanbestimmungen, Dissertation München 1904. — Jäger und Unger, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. XXXV, S. 4440.

²⁾ Tollens und Bieler, Annalen d. Chemie, Bd. CCLVIII, S. 116.

salzsaurer Lösung einen ziegelroten, später braunrot werdenden Niederschlag; mit Anilinacetat entstand eine gelbe Färbung, die jedoch nach ungefähr 10 Minuten in rot umgeschlagen war.

Sie wurde deshalb nochmals unter gewöhnlichem Druck fraktioniert und zu analytischen Zwecken nur eine Fraktion von etwa 10 g verwendet, die nach zweimaliger Destillation zwischen 181,5 und 182° (unkorr.), 185—185,5° (korr.) überging.

Diese Fraktion färbte Anilinacetatpapier rein gelb; wenn man das Papier vor der Laboratoriumsluft geschützt zwischen zwei Uhrgläsern im Exsikkator aufbewahrte, nahm es erst nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden einen orangerötlichen Ton an.

0,2135 g Substanz: 0,5095 g CO₂ und 0,1062 g H₂O.

Berechnet für Furol, C₅H₄O₂: C = 62,50; H = 4,16%.

Methylfurol, C₆H₆O₂: C = 65,45; H = 5,51%.

Gefunden: C = 65,06; H = 5,52%.

Daß der Kohlenstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde, rührt wohl daher, daß das verwendete Methylfurol nicht vollkommen trocken war; das Öl wurde deshalb für die späteren Versuche nochmals über Chlorcalcium getrocknet.

Methylfurolbarbitursäure

Eine Lösung von Methylfurol in 12%iger Salzsäure gibt mit Barbitursäure einen gelben, pulvrigen Niederschlag, der sich mikroskopisch und teilweise auch schon makroskopisch als krystallinisch erweist; er besteht aus zu Büscheln vereinigten Nadelchen und Blättchen. Die Farbe ist ein gesättigteres Gelb als das der Furolbarbitursäure.

Methylfurolbarbitursäure ist schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther und Aceton, in der Hitze löst sie sich etwas leichter. Aus viel heißem Alkohol konnte sie umkrySTALLISIERT werden. Ihr Zersetzungspunkt liegt unscharf oberhalb 260°. Unter geeigneten Bedingungen sublimiert sie; als Säure löst sie sich in Alkalien zu farblosen Lösungen, durch Mineralsäuren wird sie aus diesen Lösungen wieder ausgefällt.

0,2034 g Substanz: 22,3 ccm N (15,5° und 748,3 mm).

0,1428 » » : 0,2895 g CO₂ und 0,0561 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₈O₄N₂: C = 54,54%; H = 3,68%; N = 12,76%.

Gefunden: C = 55,25%; H = 4,34%; N = 12,62%.

Bestimmung von Methylfurol durch Fällung mit Barbitursäure.

Eine abgewogene Menge frisch destilliertes Methylfurol wurde in einem geeichten Meßkolben mit 12%iger Salzsäure auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Diese Lösung mußte für jeden Versuch frisch hergestellt werden, denn wenn sie über Nacht gestanden hatte, zeigte sie eine geringe Trübung und konnte nicht mehr zu analytischen Zwecken verwendet werden.

Von dieser Lösung wurden geeignete Mengen mit einer Bürette abgemessen, in Bechergläsern mit 12%iger Salzsäure (spez. Gew. 1,06) verdünnt, mit Barbitursäurelösung versetzt und auf 400 ccm aufgefüllt.

Die Barbitursäurelösung wurde durch Auflösen der käuflichen Säure in heißer 12%iger Salzsäure im Verhältnis 2 : 100 hergestellt. Diese Lösung scheidet, wie auch Unger beobachtete, beim Erkalten Verunreinigungen aus; sie wurde deshalb vor der Verwendung immer gut gekühlt und filtriert. Entsprechend der Vorschrift von Unger wurde zur Fällung etwa das sechsfache Gewicht des Methylfurols an Barbitursäure zugefügt.

Bei genügender Konzentration bildet sich der Niederschlag rasch; die Abscheidung wird durch Umrühren beschleunigt. Nur bei Konzentrationen, die die Löslichkeit der Methylfurolbarbitursäure nicht erheblich überschritten, konnte wie bei Versuch 1 auch durch eintägiges Stehen im Eisschrank und Impfen mit einem Kryställchen von Methylfurolbarbitursäure keine Ausscheidung herbeigeführt werden. Bei etwas konzentrierterer Lösung wurde jedoch bei gleichem Verfahren eine Krystallisation erzielt (Versuch 2).

Wenn das Methylfurol nicht in so geringer Menge vorhanden ist, was bei einer Bestimmung von reinem Methylpentosan wohl kaum der Fall sein dürfte, genügt ein 36—40stündiges Stehen, wie die Versuche 4, 5, 9 und 10 beweisen, zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlags.

Zum Filtrieren wurden Goochtiegel benutzt, die in derselben Weise vorbehandelt waren, wie es Kröber für die Bestimmung von Furol mit Phloroglucin vorschreibt. Zum Auswaschen wurden 200 ccm Wasser verwendet, der Tiegel so-

Fällung des Methylfurols mit Barbitursäure.

| Nr. | Methylfurol-lösung ccm | Nr. der Lösung | Ange-wandtes Methylfurol g | Theoretisch berechnete Menge Methylfurol-barbitur-säure g | Gefundene Menge Methylfurol-barbitur-säure g | Unter-schied g | Menge der Lösung ccm | Lös-lichkeit in 100 ccm mg | Daue des Ste-hens Std. |
|-----|---------------------------|----------------|-------------------------------|--|---|-------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| 1 | 3 | II | 0,00919 | 0,01839 | kein Nieder-schlag ¹⁾ | 0,0184 | 400 | 4,6 | 40 |
| 2 | 4 | III | 0,01196 | 0,02392 | 0,0150 ²⁾ | 0,0089 | 380 | 2,45 | 90 |
| 3 | 8 | III | 0,02392 | 0,04785 | 0,0402 | 0,0076 | 400 | 1,90 | 54 |
| 4 | 9 | II | 0,02785 | 0,05570 | 0,0477 | 0,0080 | 400 | 2,00 | 40 |
| 5 | 5 | I | 0,04945 | 0,09890 | 0,0893 | 0,0096 | 400 | 2,40 | 36 |
| 6 | 16 | II | 0,04950 | 0,09901 | 0,0887 | 0,0103 | 400 | 2,57 | 45 |
| 7 | 24 | II | 0,07426 | 0,14854 | 0,1370 | 0,0115 | 400 | 2,87 | 16 |
| 8 | 35 | III | 0,10465 | 0,20930 | 0,2020 | 0,0073 | 465 | 1,57 | 68 |
| 9 | 35 | II | 0,10829 | 0,21660 | 0,2073 | 0,0093 | 400 | 2,32 | 40 |
| 10 | 50 | II | 0,15470 | 0,30945 | 0,3006 | 0,0089 | 400 | 2,22 | 40 |
| 11 | 20 | I | 0,19776 | 0,39552 | 0,3852 | 0,0104 | 400 | 2,60 | 36 |

Die Löslichkeit der Methylfurolbarbitursäure in 100 ccm 12%iger Salzsäure beträgt demnach (Mittel aus Versuch 2 bis 11) **2,29** mg.

Lösung I: 2,4725 g Methylfurol mit 12%iger Salzsäure auf 250 ccm verdünnt; 1 ccm der Lösung I enthält 0,009888 g Methylfurol.

Lösung II: 0,7735 g Methylfurol mit 12%iger Salzsäure auf 250 ccm verdünnt; 1 ccm der Lösung II enthält 0,003094 g Methylfurol.

Lösung III: 0,7475 g Methylfurol mit 12%iger Salzsäure auf 250 ccm verdünnt; 1 ccm der Lösung III enthält 0,002990 g Methylfurol.

¹⁾ Trotz eintägigen Stehens im Eisschrank und Impfens kein Niederschlag.

²⁾ Längere Zeit im Eisschrank gestanden und mit einem minimalen Kriställchen geimpft.

dann 5 Stunden im Dampftrockenschrank getrocknet, in Wäggläschen im Exsikkator erkalten gelassen und so zur Wägung gebracht, ganz nach der Kröberschen Vorschrift für die Wägung der Phloroglucinniederschläge.

Die Barbitursäureverbindung des Methylfurols hat nicht immer dieselbe Beschaffenheit wie die des Furols. Letztere ist immer körnig, amorph, und läßt sich sehr gut filtrieren. Die des Methylfurols ist bei langsamer Abscheidung sogar makroskopisch krystallinisch und filtriert dann ebenfalls gut; bei größeren Mengen kommt es jedoch oft vor, daß die sehr fein krystallinischen Massen das Filter verstopfen und dadurch das Auswaschen sehr verzögern. Bei der immerhin erheblichen Löslichkeit des Niederschlags in Wasser dürfte dies eine merkliche Fehlerquelle bedeuten. Die Löslichkeit der Methylfurolbarbitursäure berechnet sich im Mittel auf 2,29 mg in 100 ccm 12%iger Salzsäure. Dabei wurde Versuch 1 nicht mit in Rechnung gezogen und auch keine Rücksicht darauf genommen, daß sich etwas Niederschlag im Waschwasser löst.

Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach, da die Methylfurolbarbitursäure praktisch genau ein doppelt so großes Molekulargewicht hat wie das Methylfurol. Bezeichnet man also mit M das gesuchte Methylfurol, mit B das Gewicht des erhaltenen Niederschlags und mit n die Anzahl Kubikzentimeter der Lösung, so ist

$$M = \frac{1}{2} (B + n \cdot 0,000023).$$

Versuche mit Gemischen von Furol und Methylfurol.

Diese Versuche wurden in derselben Weise ausgeführt wie die eben beschriebenen. Abgewogene Mengen von reinem, frisch destilliertem Methylfurol und Furol wurden in Meßkolben auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und von diesen Lösungen bestimmte Teile mit der Bürette abgemessen.

Die dritte Spalte der Tabelle S. 246 enthält die Mengen der Barbitursäureverbindungen, die entsprechend ihrer Löslichkeit in Lösung bleiben müßten, für das Furol berechnet nach den Resultaten von Unger, für das Methylfurol nach denen der vorigen Tabelle. Daraus ergibt sich die zu erwartende Menge des Nieder-

schlags (vierte Spalte). Ein Vergleich dieser Werte mit den tatsächlich gefundenen Mengen (letzte Spalte) läßt an die Möglichkeit denken, daß durch die gleichzeitige Anwesenheit beider Homologen die Löslichkeit der einzelnen herabgedrückt wird. Das genauer klarzustellen, lag jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

| Angewandte Mengen von Furol und Methylfurol | Berechnete Menge der Barbitur- säure- verbindungen g | In 400 ccm gelöst bleibende Menge g | Zu er- wartende Menge des Nieder- schlags g | Gefundene Menge des Nieder- schlags g |
|--|---|---|--|--|
| 1. 0,02392 g Methylfurol . | 0,04785 | 0,0092 | | |
| 0,10386 » Furol . . . | 0,22301 | 0,0049 | 0,2568 | 0,2612 |
| Summe . . . | 0,2709 | 0,0141 | | |
| 2. 0,04784 g Methylfurol . | 0,09570 | 0,0092 | | |
| 0,10386 » Furol . . . | 0,22301 | 0,0049 | 0,3046 | 0,3060 |
| Summe . . . | 0,31871 | 0,0141 | | |
| 3. 0,1295 g Methylfurol . | 0,2590 | 0,0092 | | |
| 0,0519 » Furol . . . | 0,1115 | 0,0049 | 0,3564 | 0,3700 |
| Summe . . . | 0,3705 | 0,0141 | | |

Entsprechend der bei der Phloroglucinmethode üblichen Trennung wurde auch hier der Versuch gemacht, die Methylfurolverbindung von der schwerer löslichen Furolbarbitursäure durch ein Lösungsmittel zu trennen. In Alkohol und Äther löst sich jedoch bei längerer Dauer der Behandlung auch die Furolverbindung. Aber auch mit Aceton, worin die Löslichkeit den größten Unterschied zeigt, gelang die Trennung nicht. Der Tiegel von Versuch 2 sollte theoretisch 0,0957 g Methylfurolbarbitursäure enthalten. Er hatte

| | |
|---------------------------------------|------------|
| nach 5 stündigem Ausziehen mit Aceton | 0,0705 g, |
| » 8 » » » » | 0,0975 » , |
| » 12 » » » » | 0,1265 » |

abgenommen.

Für Stoffe, die Methylfurol und Furol liefern, eignet sich demnach die Barbitursäuremethode sehr wohl, um die nach der Phloroglucinmethode erhaltene Gesamtmenge dieser beiden Aldehyde zu kontrollieren. Eine Kontrolle des Verhältnisses von Furol zu Methylfurol, wie man es nach der Methode von Ellet und Tollens erhält, ist durch eine Bestimmung mit Barbitursäure nicht möglich.

Die quantitative Trennung von Furol und Methylfurol nach Ellet und Tollens.

Bei der Anwendung der Trennungsmethode von Ellet und Tollens glaubte ich die Beobachtung gemacht zu haben, daß für Furol höhere, für Methylfurol dagegen niedrigere Werte erhalten werden, wenn man die Mischung länger als die vorschriftsmäßigen 16 Stunden stehen läßt. Um dieser Vermutung auf den Grund zu gehen, wurden die folgenden Versuche mit reinem Furol und Methylfurol angestellt. In der Tabelle ist zusammengestellt, 1) die berechnete Menge der Phloroglucide (das Methylfurolphloroglucid wurde nach den Zahlen von Votoček berechnet (siehe oben S. 217), das Furolphloroglucid der Kröberschen Tabelle entnommen); 2) die gewogene Menge des Gesamtphloroglucids und die aus dem Gewichtsverlust beim Ausziehen mit Alkohol erhaltenen Gewichte von Furol- und Methylfurolphloroglucid. Die letzte Reihe enthält den Unterschied des gefundenen und des berechneten Gewichtes.

Diese Versuche zeigen, daß man nach der Methode von Ellet und Tollens die besten Ergebnisse erhält, wenn man etwa 14—16 Stunden nach der Fällung filtriert. Läßt man 24 Stunden und länger stehen, dann läßt sich das Methylfurolphloroglucid nicht mehr vollständig durch Alkohol ausziehen. Ein längeres Stehen des getrockneten Gesamtniederschlags im Exsikkator scheint dagegen ohne Einfluß auf die Löslichkeit des Methylfurolphloroglucids zu sein. Daß bei den Versuchen, bei denen die Lösung nach der Fällung länger als 16 Stunden gestanden hatte, auch der Gesamtniederschlag vermehrt gefunden

wurde, ist wohl durch eine geringe Oxydation zu erklären. Auch Kröber konnte nachweisen, daß sich der feuchte Phloroglucin-niederschlag an der Luft oxydiert. Ob die Unvollständigkeit der Löslichkeit des Methylfurolphloroglucids in Alkohol nach längerem Stehen mit dieser Oxydation zusammenhängt, oder ob sie auf der Bildung eines hochmolekularen Komplexes beruht, ist wohl schwer zu entscheiden.

| | Berechnete Menge der Phloro- glucide g | Ge- fundene Menge g | Unter- schied g | Dauer des Stehens Stunden |
|---------------------------|--|------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1. 0,0299 g Methylfurol . | 0,0538 | 0,0508 | — 0,0030 | 15 |
| 0,1020 » Furol | 0,1920 | 0,1900 | — 0,0020 | |
| Gesamtphloroglucid . | 0,2458 | 0,2408 | — 0,0050 | |
| 2. 0,0598 g Methylfurol . | 0,1076 | 0,1091 | + 0,0015 | 16 |
| 0,1020 g Furol | 0,1920 | 0,1862 | — 0,0058 | |
| Gesamtphloroglucid . | 0,2996 | 0,2953 | — 0,0043 | |
| 3. 0,0489 g Methylfurol . | 0,0881 | 0,0795 | — 0,0086 | 24 |
| 0,1085 » Furol | 0,2040 | 0,2160 | + 0,0120 | |
| Gesamtphloroglucid . | 0,2921 | 0,2955 | + 0,0034 | |
| 4. 0,1039 g Methylfurol . | 0,1948 | 0,1595 | — 0,0353 | 72 |
| 0,1091 » Furol | 0,2050 | 0,2460 | + 0,0410 | |
| Gesamtphloroglucid . | 0,3998 | 0,4055 | + 0,0057 | |
| 5. 0,0367 g Methylfurol . | 0,0660 | 0,0395 | — 0,0265 | 96 |
| 0,1607 » Furol | 0,3050 | 0,3450 | + 0,0400 | |
| Gesamtphloroglucid . | 0,3710 | 0,3845 | + 0,0135 | |

Die vorliegenden Arbeiten wurde im chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. Br. (Abt. d. phil. Fak.) ausgeführt.

Herrn Privatdozenten Dr. W. Meigen bin ich zu Dank verpflichtet für die mir jederzeit gewährten freundlichen Ratschläge. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. A. Mitscherlich, der mir in liebenswürdigster Weise den zu den Versuchen nötigen größeren Autoklaven überließ, und Herrn Prof. Dr. L. Gattermann für die Förderung meiner Arbeiten meinen Dank aussprechen.
