

dung wurde mit einer Spur der bei 181—185° schmelzenden Substanz verrieben, wodurch der Schmelzpunkt bis auf 179—180° stieg.

Wie schon Perkin bemerkt, ist es unmöglich, einen scharfen Schmelzpunkt anzugeben, da er als Zersetzungspunkt von der Art des Erhitzens abhängig ist. Die oben erwähnten Temperaturen wurden daher so bestimmt, dass ein niedrighschmelzendes Präparat immer als Vergleichsobject gedient hat, und das Erhitzen ist derart regulirt worden, dass dieses Präparat den Schmelzpunkt bei 160—162° zeigte.

Ein Unterschied im chemischen Verhalten konnte auch diesmal nicht constatirt werden, obwohl wir neue Reactionen in den Kreis unserer Betrachtungen gezogen haben. Die vorliegenden Thatsachen können also vorläufig nur im Sinne eines vorhandenen Dimorphismus gedeutet werden. Es wird sich aber doch die Beibehaltung der Bezeichnung » β -Trimethylbrasilon« schon deshalb empfehlen, weil dadurch ein Ansporn gegeben ist, eventuell doch vorhandene chemische Unterschiede zu suchen und vielleicht auch zu finden.

Beim Tetramethylhämatoxylon scheinen ähnliche, aber noch complicirtere Verhältnisse obzuwalten, und werden wir gelegentlich noch darauf zurückkommen.

Wien, I. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

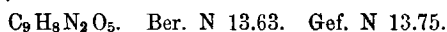
238. E. Unger und R. Jäger: Ueber Pentosanbestimmungen.
[Mittheilung a. d. Laboratorium f. angewandte Chemie der Universität München.]

(Eingegangen am 14. April 1903.)

In Heft 20 des 35. Jahrgangs dieser Berichte hatten wir eine weitere Mittheilung, die Bestimmung von Pentosanen betreffend, in Aussicht gestellt; wir sind nun in der Lage, die Ergebnisse unserer Arbeiten mitzuthemen.

Zur Bestimmung des Furfurols mittels Barbitursäure möge vor allem die Methode selbst und deren Anwendungsform zuerst dargestellt werden.

Auf das Condensationsproduct des Furfurols und der Barbitursäure aufmerksam gemacht, untersuchten wir dessen Verhalten gegen die bei der Destillation verwendete 12-procentige Salzsäure. Es zeigte sich eine geringe Löslichkeit des Productes, doch scheint es nicht verändert zu werden. Lösten wir Furfurol in 12-procentiger Salzsäure, so entstand die Verbindung ebenso, wenn auch etwas langsamer, als wie mit Wasser; sie stellte sich auch durch die Analyse als das gleiche Product heraus:



Es musste ferner die Frage entschieden werden: Erfolgt die Bildung des Condensationsproductes quantitativ, oder unter welchen Bedingungen wird dieselbe quantitativ?

Dies zu entscheiden, machten wir Versuche mit chemisch reinem und mit grosser Vorsicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrtm Furfurol und passten die Bedingungen möglichst den bei der Destillation vorkommenden an. Wir wandten also Lösungen von Furfurol in 200, 300, 400 und 500 ccm 12-procentiger Salzsäure an und brauchten zum Auswaschen jedesmal 200 ccm Wasser, eine genügende Menge, um bis auf kleine Spuren den Niederschlag von Salzsäure zu befreien. Es zeigte sich nun, dass die Bildung des Niederschlags sehr von der Concentration der Lösungen und von der Menge der vorhandenen Barbitursäure abhängig ist, und dass man in dieser Richtung vorsichtig sein muss. Um constante Werthe zu erzielen, ist es nothwendig, dass das Sechsfache des vorhandenen Furfurols an Barbitursäure der zu fällenden Flüssigkeit zugesetzt wird, und dass man sogar das Achtfache an Barbitursäure nehmen muss, sollte die Destillationsflüssigkeit wider Erwarten mehr als 500 ccm betragen. Ferner ist es angezeigt, die Reactionsflüssigkeit, besonders in den ersten Stunden nach dem Zusatz der Säure fleissig umzurühren und sie erst nach 24-stündigem Stehen zu filtriren. Auf die zu verwendende Barbitursäure ist besonders Acht zu geben; dieselbe muss sich vollständig in Salzsäure lösen und auch in solcher Lösung der Furfurol enthaltenden Flüssigkeit zugesetzt werden. Zuerst stellten wir uns die Barbitursäure selbst her und setzten sie immer in wässriger Lösung der furfurolhaltigen Flüssigkeit zu, ohne irgend welchen Anstand zu haben. Später liessen wir von E. Merck, Darmstadt, die Säure darstellen und verwandten auch wieder die wässrige Lösung der Flüssigkeit. Es stellte sich nun immer ein Mehr im Niederschlag heraus, welches wir uns absolut nicht erklären konnten, bis wir einmal eine Lösung der Säure in 12-procentiger Salzsäure herstellten: Während die Säure in Wasser vollkommen löslich war, ging sie in der Salzsäure, auch nicht beim Erwärmen, vollständig in Lösung, und ebenso liess die wässrige Lösung nach Zusatz von Salzsäure die offenbare Verunreinigung fallen. Auch einen zweiten Vortheil hat der Zusatz in salzsaurer Lösung: Während mit Wasser gelöste Säure, besonders in etwas concentrirten Lösungen, eine flockige Fällung des Furfurols hervorruft, ist der Niederschlag, mit salzsaurer Lösung gefällt, feinpulvrig und lässt sich tadellos filtriren. In einer Lösung von 2 g auf 100 ccm 12-procentigem Alkohol bleibt die Säure gut gelöst, und es empfiehlt sich, eine derartige Lösung für die Bestimmungen vorrätbig zu halten. Das Abfiltriren des Niederschlags geschah im Gooch'schen Tiegel, und zwar mit der Vorsicht, die über

dem Niederschlage nach dem vollkommenen Absitzen stehende Flüssigkeit möglichst vollständig zu filtriren, ehe der Niederschlag in den Tiegel kommt. Auch ist es gut, den Niederschlag ab und zu einmal festsaugen zu lassen und so ein Springen desselben hervorzurufen, wodurch das Auswaschen bedeutend erleichtert wird. Die Verbindung selbst stellt ein rein gelbes, amorphes Pulver dar, und erleidet durch Trocknen etc. keinerlei Veränderung. Nach jedesmaligem vierstündigem Trocknen bei 105° wurde nach dem Erkalten gewogen und nach dieser Zeit stets Gewichtskonstanz festgestellt. Unter obigen Vorichtsmaassregeln vorgenommene Fällungen ergaben folgende Werthe:

Angewandte Menge Furfurol	ccm 12-proc. Salzsäure	Erhaltene Menge Furfurol-barbitursäure	Berechnete Menge Furfurol-barbitursäure	Differenz berechnet auf 100 ccm Säure
0.0642	500	0.1321	0.1378	1.2 mg
0.0642	500	0.1313	0.1378	1.3 »
0.0642	400	0.1340	0.1378	1.0 »
—	500	0.1332	0.1378	0.9 »
—	500	0.1334	0.1378	0.9 »
—	500	0.1334	0.1378	0.9 »
—	500	0.1330	0.1378	1.0 »
0.03966	500	0.0811	0.0851	0.8 »
0.07932	500	0.1654	0.1702	1.0 »
0.11898	500	0.2504	0.2553	1.0 »
0.10274	400	0.2156	0.2206	1.2 »
—	300	0.2172	0.2206	1.1 »
0.15311	400	0.3248	0.3309	0.8 »
—	300	0.3268	0.3309	1.3 »
0.10274	200	0.2186	0.2206	1.1 »
—	500	0.2160	0.2206	0.9 »
0.11132	300	0.2341	0.2390	1.5 »
—	500	0.2315	0.2390	1.5 »
—	300	0.2344	0.2390	1.5 »
—	500	0.2324	0.2390	1.3 »

Es beträgt sonach der Löslichkeitscoefficient im Mittel für 100 ccm Salzsäure (12 pCt.) 1.22 mg

Das Waschwasser braucht nicht berücksichtigt zu werden, da seine Menge ja immer gleich bleibt. Wir haben einen Löslichkeitscoefficienten für 100 ccm angenommen im Gegensatz zu den Gepflogenheiten in der Arbeit von Kröber¹⁾, der in allen Fällen von 400 ccm Destillationsflüssigkeit ausgeht. Wir glauben jedoch das Vorgehen Kröber's nicht für ganz geeignet erklären zu dürfen, da die Zersetzlichkeit der Pentosen resp. Pentosane eine ungeheuer verschiedene ist, und für die einen Körper schon bei 300 ccm Destillationsflüssigkeit, für andere erst bei 500 ccm beendet ist. Es ist also nicht angängig,

¹⁾ Journal der Landwirthschaft 48, S. 365.

immer 400 ccm abzudestilliren, sondern die Destillation ist so lange fortzusetzen, bis keine Reaction auf Furfurol mehr wahrnehmbar ist, und dann erst kann das Destilliren unterbrochen werden. Die erhaltenen Cubikcentimeter mit dem Lösungscoefficienten multiplicirt und mit 100 dividirt, ergeben den zum erhaltenen Resultat nothwendigen Zuschlag, der in Rechnung zu ziehen ist. Zum Beispiel: 0.2 g Xylose ergaben bei 400 ccm Destillat 0.2417 g Furfurolbarbitursäure. In den 400 ccm sind in Lösung gegangen: $\frac{400 \times 1.22}{100} = 4.90$ mg. Diese Menge ist dem erhaltenen Resultat zur Berechnung des in Wirklichkeit vorhanden gewesenen Furfurolniederschlages noch zuzuzählen, sodass also 0.2466 g in Rechnung zu ziehen sind.

Zur bequemen Berechnung der Furfurolprocente haben wir den Factor aus Furfurol und Barbitursäure berechnet: $f = \frac{96.03}{206.13} = 0.4659 = \lg 66827$. Die Procente Furfurol sind demnach gleich $\lg f + \lg N + (1 - \lg S)$. N = Niederschlag, S = angewandte Substanz.

Nachdem wir also auf diese Weise Grenzzahlen gewonnen hatten, war unsere erste Aufgabe, erst einmal die reinen Pentosen der Destillation mit 12-proc. Salzsäure zu unterwerfen und die so erhaltenen Furfurolwerthe mit denen der Phloroglucinmethode zu vergleichen. Hierzu nahmen wir die von Kröber in der Landwirthsch. Versuchsstation 48, S. 357 festgelegten Werthe und fanden folgende Resultate:

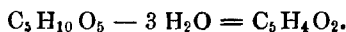
	Furfurol	
Angewandte Substanzen:	aus Barbitursäure:	aus Phloroglucinniederschlag berechnet:
Arabinose 0.1	47.2 pCt.	47.2 pCt.
» 0.2	47.56 »	47.1 »
Xylose 0.1	57.2 »	56.7 »
» 0.2	57.5 »	56.85 »

Mittelwerthe aus mehreren
Destillationen.

Die verwendeten Zucker wurden von uns nochmals vor dem Versuch durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und fanden als vollkommen weisse, krystallinische Pulver Verwendung.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die beiden Methoden für reine Substanzen fast gleiche Resultate gaben, was ja wohl auch nach der Lage der Dinge zu erwarten war. Nun entstand aber die Frage, auf welche Weise geht die Zersetzung der Pentosen vor sich, und ist es möglich, irgend einen theoretisch zu berechnenden Werth zu finden?

Tollens nimmt an, dass die Zersetzung nach folgendem Schema vor sich geht:



Demnach müssten 64 pCt. Furfurol entstehen, auch sollten die Werthe für Xylose und Arabinose vollkommen gleich sein. Nun haben schon Conrad und Guthzeit¹⁾ nachgewiesen, dass bei dieser Zersetzung Aceton, Essigsäure und Ameisensäure entstehen, allerdings nur in sehr geringen Mengen. Da man diese Körper als Oxydationsproducte des Furfurols auffassen kann, so suchten wir eine Versuchsanordnung zu schaffen, welche die eventuell oxydirende Einwirkung des Luftsauerstoffs ausschliessen sollte. Um dies zu erreichen, erhitzen wir die Substanzen in Druckflaschen bei einer Temperatur von 100° mit 12-proc. und 25-proc. Salzsäure. Es wurde hierbei auch Furfurol gebildet, jedoch trat nach einiger Zeit eine Schwärzung der Flüssigkeit ein und zwar in verschieden grossen Zeiträumen, je nach der Art der erhitzten Substanzen und Concentration der Säuren. Demzufolge zeigte sich auch die Abnahme von Furfurol nach der Destillation:

Furfurol	mit 12-proc. Salzsäure	erhitzt:	Abnahme von 9	pCt. p. Stunde.
Xylose	»	»	»	: » » 1.74 » » »
»	» 25	»	»	: » » 4 » » »
Arabinose	» 12	»	»	: » » 1.1 » » »

Es ist also das Furfurol durch das Erhitzen mit Salzsäure zersetzlich, und je länger eine Substanz zur Spaltung braucht, resp. je länger sie mit der Säure in Berührung ist, um so geringere Ausbeuten an Furfurol wird man bekommen. Dies bestätigt sich durch die Xylose, die sich viel schneller mit Salzsäure umsetzt als Arabinose, daher auch einen höheren Werth an Furfurol liefert; ferner durch folgenden Versuch:

Wir destillirten verschiedene Mengen einer Salzsäurefurfurollösung und erhielten bei 50 ccm einer Lösung $1.1:32/1000$ 97.74 pCt. Furfurol nach der Destillation, bei 100 ccm nur noch 93.77 pCt.

Demnach ist es auch durchaus nicht richtig, aus den Werthen, welche man bei der Destillation pentosanhaltiger Körper an Furfurol findet, direct auf Pentosen resp. Pentosane zu schliessen, resp. Zahlen für diese Körper anzugeben, sondern wir halten es für zweckentsprechend, anzugeben, wieviel Procente Furfurol irgend eine Substanz bei der Destillation mit 12-proc. Salzsäure liefert. Dass die Zersetzung bei gleichen Körpern unter gleichen Bedingungen die gleiche ist, dürfte erwiesen sein.

Wie stellt sich nun die Barbitursäuremethode im Vergleich mit der Phloroglucinmethode in Bezug auf unreine Substanzen, resp. auf Pentosen in Mischung mit Hexosen, Disacchariden und Polysacchariden?

¹⁾ Diese Berichte 18, 2906 [1885].

Bei der Destillation verschiedenster Materialien machten wir die Beobachtung, dass die Destillate von Materialien, die besonders zuckerreich waren, d. h. Hexosen und ihre Anhydride enthielten, eigenthümliche Färbungen der Flüssigkeit und des Niederschlags hervorriefen, was auf störende Nebenwirkungen dieser Substanzen schliessen liess. Wir studirten also erst das Verhalten reiner Hexosen der Destillation mit Salzsäure gegenüber und kamen zu der Ansicht, dass entgegen der bestehenden Meinung, nach welcher auch sie Furfurol liefern sollten, dieselben Letzteres nicht liefern. Wir destillirten je 5 g Rohrzucker, Stärke, Cellulose nach bekannter Methode mit 12-proc. Salzsäure und erhielten allerdings eine Rothfärbung des Destillates mit Anilinacetat. Die Farbe unterscheidet sich aber schon von der mit reinem Furfurol angestellten Reaction durch einen Stich in's Violette und kann auch kaum von vorhandenem Furfurol stammen, denn bei dem Versuch, mit Barbitursäure zu fällen, erhielten wir keinen Niederschlag, sondern die Flüssigkeit färbte sich nur dunkelgelb. Phloroglucin lässt dagegen Niederschläge entstehen und wir erhielten, dieselben auf Furfurol umgerechnet, folgende Werthe:

Rohrzucker	0.84 pCt. Furfurol.
Stärke	1.52 » »
Cellulose	0.60 » »

Aber auch durch die physikalischen Eigenschaften unterschieden sich diese Phloroglucin-Niederschläge, besonders der von der Stärke, von den mit reinem Furfurol hergestellten: sie waren in Wasser verhältnissmässig leichter löslich und sahen auch mehr grau als schwarz aus.

Nachdem nun die oben angeführten Substanzen als solche für die Barbitursäuremethode keine Fehlerquellen ergaben, studirten wir ihr Verhalten in Mischung mit den Pentosen. Wir destillirten also 0.1 g Xylose mit 0.5 g Stärke und erhielten nun eine Niederschlagsmenge, die 59.07 pCt. Furfurol entsprach, während sie nur 57.2 pCt. betragen soll. Diese Zunahme steigerte sich noch, wenn wir mehr Stärke anwandten; so erhielten wir aus 0.1 g + 1.0 g 66.9 pCt. Furfurol, aus 0.1 g + 1.5 g 70.35 pCt. Furfurol. Die auf diese Weise erhaltenen Niederschläge unterscheiden sich auch im Aussehen von dem früher erhaltenen; sie zeigten eine schmutzig gelbe, bis grünliche Farbe, während die reine Verbindung rein gelb aussieht. Es entstand nun die Frage, auf welche Weise lassen sich diese störenden Einflüsse entfernen? Den Niederschlag zu reinigen, in der Annahme, dass die Beimengung im Wasser löslich sei, ging nicht an, da der Niederschlag vollkommen homogen war und einen augenscheinlich höheren Lösungscoefficienten besass als die reine Verbindung. Wir mussten also annehmen, dass das Furfurol schon als solches verändert worden und

eine Verbesserung nur durch Beseitigung der störenden Einflüsse vor der Destillation zu erreichen war.

Für unsere nun folgenden Versuche nahmen wir den Pfeffer und zwar schwarzen Malabar-Pfeffer, den wir selbst gemahlen und mit Alkohol und Aether ausgezogen hatten.

Wir hatten bei der Destillation dieses Naturproductes zur Pentosenbestimmung die Beobachtung gemacht, dass dasselbe auch die dunkel gefärbten Niederschläge von Furfurolbarbitursäure gab, seinem grossen Gehalt an Stärke zufolge. Extrahirten wir das Pulver aber mit Wasser, so wurden die Niederschläge schön gelb und waren auch der Analyse zufolge rein.

Angewandte Stbst.: 0.2011 g. Ber. N 13.63. Gef. N 13.96.

Das Extract selbst gat nach dem Destilliren mit Salzsäure keinen Furfurolniederschlag; es waren also durch diese Behandlung keine Pentosen in Lösung gegangen. Für die praktische Ausführung ist dies Verfahren aber nur sehr schwer durchführbar, denn durch den Stärkegehalt tritt Verkleisterung ein, wodurch die Flüssigkeit sich nicht mehr filtriren lässt, was für quantitative Bestimmungen ungeheuer misslich ist. Nun zeigt die Stärke die Eigenschaft, in verdünnter Salzsäure heiss löslich zu sein und beim Erkalten als solche sich auszuscheiden, vorausgesetzt natürlich, dass die Erwärmung nicht zu lange dauert. Man erhält auf diese Weise Flüssigkeiten, die sich heiss sehr gut filtriren lassen und die Stärke bedeutend besser in Lösung bringen als Wasser allein. Wie verhalten sich aber die Anhydride der Pentosen gegen ein solches Kochen mit Salzsäure? Zur Beantwortung dieser Frage erwärmten wir 4 g mit Wasser extrahirten Pfeffer eine Stunde lang auf dem Dampfbad mit 250 g 1-procentiger Salzsäure, filtrirten ab und destillirten nach dem Abdampfen das Extract mit 12-procentiger Salzsäure. Es entstand ein Niederschlag, der 0.9 pCt. Furfurol entsprach, jedoch eine grünliche Farbe besass und augenscheinlich bedeutend mehr in Wasser löslich war als das reine Condensationsproduct. Destillirten wir nun den mit Salzsäure extrahirten Pfeffer mit 12-procentiger Salzsäure, so erhielten wir einen Procentgehalt von 3.17 pCt. Furfurol, während die ursprüngliche, mit Wasser extrahirte Substanz 3.33 pCt. Furfurol lieferte. Es waren also in Wirklichkeit 0.16 pCt. Furfurol verschwunden durch das Behandeln mit 1 procentiger Salzsäure, während das Extract 0.9 pCt. Furfurol lieferte. Es sind also 0.75 pCt. Verunreinigungen durch die geringen Mengen Pentosen gefällt worden, die mit 1-procentiger Salzsäure in Lösung gegangen sind. Der Furfurolgehalt in dem nur mit Alkohol und Aether ausgezogenen Pfeffer betrug scheinbar 4.25 pCt. Nehmen wir an, dass der Werth an Furfurol von dem mit Wasser ausgezogenen Pfeffer der richtige ist, so beträgt das Plus 0.92 pCt., ein

Fehler, gegen den der durch das Ausziehen mit 1-proc. Salzsäure entstehende absolut nicht in Betracht kommt. Auch lässt sich dieser durch das Ausziehen mit Salzsäure entstehende Fehler noch bedeutend dadurch verringern, dass man nur eine Erwärmung von 10 Minuten vornimmt, die vollkommen zur Lösung der schädlichen Stärke genügt. Die mit Phloroglucin bestimmten Werthe liegen noch höher, und die Grösse des Fehlers ist eine noch viel bedeutendere.

Es folgt hieraus unbedingt die Nothwendigkeit einer vorherigen Trennung von Hexosen und Pentosen, was für Vegetabilien, die sich ähnlich verhalten wie Pfeffer auf obige Weise geschieht und auch absolut keine Schwierigkeit bietet. Im Interesse der Schnelligkeit und Ausführbarkeit der Arbeit ist entschieden ein Ausziehen mit verdünnter Salzsäure dem mit Wasser vorzuziehen. Man darf natürlich nicht die Furfuroprocente auf das Restproduct von der Extraction beziehen, sondern muss dieselben auf die ursprüngliche Substanz umrechnen; denn je schneller gearbeitet wird, um so mehr oder weniger Rückstand erhält man nach dem Ausziehen.

Die Beständigkeit der Barbitursäurefurfuroverbindung, die Möglichkeit, schon aus dem Aussehen derselben sich von ihrer Reinheit zu überzeugen, und der Umstand, dass die Säure ausschliesslich Furfurol fällt, dürften eine Anwendung der Methode empfehlenswerth erscheinen lassen, besonders auch deswegen, weil man bei Verwendung von Barbitursäure keine störenden Nebenreactionen zu fürchten hat, wie bei der Fällung mit Phloroglucin.

239. A. Eibner: Ueber Verdrängung von Brom durch Chlor im Benzolkern.

[Vorläufige Mittheilung aus dem organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. April 1903.)

Jodbenzol vermag bekanntlich, bei gewöhnlicher Temperatur zwei Atome Chlor unter Bildung von Phenyljodidchlorid aufzunehmen. Diese Reaction scheint kein Analogon zu besitzen. Als ich vor einiger Zeit Chlorgas in Brombenzol unter gleichen Bedingungen einleitete, beobachtete ich eine von jener völlig verschiedene Erscheinung, die vielleicht einiges Interesse beanspruchen darf. Nach etwa 24-stündigem Stehen im halbdunklen Raume hatte sich die anfangs nur schwach gelbgrüne Flüssigkeit von ausgeschiedenem Brom tiefbraun gefärbt. Das Brom war also durch das Chlor verdrängt worden. Die Reaction wird durch directe Belichtung und Feuchtigkeit begünstigt. Es wird