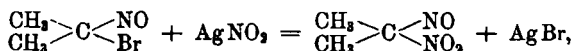


2. Ein Nitritester von der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{NO}.\text{O}.\text{NO}$ sollte leicht durch Wasser zerlegbar sein, was für die Pseudonitrole nicht zutrifft.

3. Die Ähnlichkeit mit den *C*-Nitrosoverbindungen findet in Pilotys zur Diskussion gestelltem Symbol keinen Ausdruck.

Es ist kaum nötig, hinzuzufügen, daß der Wert und die unmittelbare Beweiskraft der von Piloty und Stock¹⁾ 1902 ausgeführten Pseudonitrol-Synthesen,



durch die voranstehenden Bemerkungen in keiner Weise verkleinert werden soll.
Zürich, Juli 1910.

**376. W. Alberda van Elkenstein und J. J. Blanksma:
Über das ω -Oxymethyl-furfurol als Ursache einiger Farb-
reaktionen der Hexosen²⁾.**

(Eingeg. am 19. Juli 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Vor zwei Jahren benutzten wir bei unseren Untersuchungen über Honig die Fiehesche Reaktion³⁾ zur Unterscheidung von Kunsthonig und Naturhonig. Kunsthonige enthalten nämlich geringe Mengen Oxymethylfurfurol, welche sich beim Invertieren der Saccharose mit Säuren bilden. Zieht man den Kunsthonig mit Äther aus, so löst sich das Oxymethylfurfurol im Äther und nach Verdampfung desselben erhält man das Oxymethylfurfurol zurück, das mit Resorcin und Salzsäure einen dunkelroten Farbstoff gibt; Naturhonige, welche nicht erwärmt sind, zeigen diese Reaktion nicht. Um die Ursache dieser Reaktion, welche damals noch unbekannt war, aufzuklären, haben wir angefangen, die Eigenschaften des Oxymethylfurfurols näher zu studieren, weil schon bekannt war, daß dieser Körper sich leicht durch Einwirkung von Säuren aus Rohrzucker bildet, und wir also die Vermutung hegten, dieser Körper könne die Ursache der Fieheschen Reaktion sein.

¹⁾ Diese Berichte **35**, 3093 [1902].

²⁾ cf. Chemisch Weckblad **1909**, 219; **1910**, 387. Anfänglich haben wir das ω -Oxymethyl-furfurol nach Angaben von Kiermayer, Chem.-Ztg. **1895**, 1004, als β -Oxy- δ -methylfurfurol angesehen; durch die weiter fortgeführte Untersuchung des Körpers hat es sich als ω -Oxymethyl-furfurol erwiesen (siehe weiter unten).

³⁾ Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel **16**, 75 [1908].

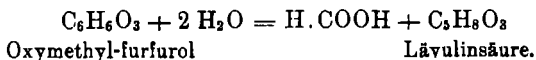
Das Oxymethylfurfurol, das wir zu unseren Versuchen benutzt haben, wurde dargestellt nach der Vorschrift von Kiermayer (l. c.) durch Erhitzen von Saccharose mit 0.3-proz. wäßriger Oxalsäurelösung während 3 Stunden auf 3 Atmosphären und darauf folgende Extraktion mit Essigäther. Die Quantität des gebildeten Oxymethylfurfurols wurde auf zwei verschiedene Weisen bestimmt.

1. Durch Fällung mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung, ähnlich wie man bei der Furfurol-Bestimmung verfährt¹⁾.

2. Durch Wägung des getrockneten *p*-Nitrophenylhydrazons, welches in verdünnter essigsaurer Lösung gebildet wird, ähnlich wie wir früher bei der Furfurol-Bestimmung angegeben haben²⁾.

Schon Düll und Kiermayer berichten, daß Keto-hexosen (Fructose, Sorbose), auf diese Weise behandelt, 20—25 % Oxymethylfurfurol liefern. Wir können dies bestätigen und haben jetzt noch nachgewiesen, daß sich auf dieselbe Weise aus Aldohexosen (Glucose, Galaktose, Mannose) ungefähr 1 % dieses Körpers bildet. Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß die Keto-hexosen auf diese Weise völlig in Oxymethylfurfurol und Huminkörper (kohlige Masse) übergeführt werden, während die Aldohexosen größtenteils unverändert zurückgewonnen werden können. Der unveränderte Zucker würde also durch erneute Behandlung mit Oxalsäurelösung wieder 1 % Oxymethylfurfurol liefern, und so würde man durch wiederholte Behandlung auch aus Aldohexosen ein ziemlich großes Quantum Oxymethylfurfurol darstellen können. Der Unterschied zwischen Keto-hexosen und Aldohexosen liegt also darin, daß die Keto-hexosen viel leichter und schneller Oxymethylfurfurol bilden, als die Aldohexosen.

Eben deshalb treten die Farbreaktionen der Hexosen, welche durch die Farbstoffbildung aus Oxymethylfurfurol, z. B. mit Resorcin (Seliwanoff) oder Diphenylamin (Ihl-Pechmann) verursacht werden, viel stärker bei den Keto-hexosen auf, als bei den Aldohexosen. Erhitzt man Oxymethylfurfurol mit 10-proz. Oxalsäurelösung oder mit starken Säuren, wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so wird es nahezu quantitativ in Lävulinsäure und Ameisensäure übergeführt, wie schon Kiermayer³⁾ nachgewiesen hat:



¹⁾ Tollens und Kröber, Ztschr. f. angew. Chem. 1902, 477; Counciler, Chem.-Ztg. 1896, 585.

²⁾ Rec. trav. chim. Pays-bas. 24, 34 [1905], Fußnote.

³⁾ l. c.

Er glaubte, daß sich auch bei der Darstellung von Lävulinsäure aus Glucose oder Amylum das Oxymethylfurfurol als Zwischenprodukt bilde, obgleich er die Bildung dieses Körpers aus Glucose und Lactose nicht nachweisen konnte. Wir haben nun oben gezeigt, daß sich in der Tat auch aus Glucose, Galaktose und Mannose Oxymethylfurfurol darstellen läßt. Damit ist die Vermutung Kiermayers, daß das Oxymethylfurfurol Zwischenprodukt bei der Bildung von Lävulinsäure ist, zur Gewißheit geworden.

Man erkennt nun deutlich die vollkommene Analogie im Verhalten von Pentosen, Methylpentosen und Hexosen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bilden diese Zuckerarten nämlich Furfurol, Methylfurfurol und ω -Oxymethylfurfurol. Nur wird das Oxymethylfurfurol durch Behandlung mit diesen Säuren leicht in Ameisensäure und Lävulinsäure übergeführt, wodurch die Hexosen scheinbar ein von den Pentosen und Methylpentosen stärker abweichendes Verhalten zeigen, als in der Tat der Fall ist.

Wie schon erwähnt, ist die leichte Bildung von Oxymethylfurfurol aus Hexosen die Ursache einer Anzahl von Farbreaktionen dieser Zuckerarten. In der Literatur findet man fast überall angegeben, daß die Farbreaktion der Hexosen durch die Bildung von Furfurol hervorgerufen werden. Das ist unrichtig, aus Hexosen bildet sich keine merkbare Menge Furfurol, wohl aber Oxymethylfurfurol¹⁾.

1. Mit Resorcin in konzentrierter Salzsäure gibt Oxymethylfurfurol einen dunkelroten Niederschlag²⁾, welcher sich nach dem Neutralisieren der Salzsäure mit Na_2CO_3 leicht in Amylalkohol oder Essigäther mit dunkelroter Farbe löst. Durch diese Farbstoffbildung kann man leicht noch 0.001 mg Oxymethylfurfurol nachweisen. Derselbe Farbstoff bildet sich auch beim Erhitzen von Hexosen mit Resorcin und Salzsäure und ist die Ursache der Seliwanoffschen Reaktion³⁾.

Nach dem was oben über die Bildung des Oxymethylfurfurols aus Hexosen gesagt ist, ist es ohne weiteres klar, daß die Kethexosen eine viel stärkere Seliwanoffsche Reaktion zeigen müssen als die Aldohexosen.

¹⁾ Nach Kiermayer zersetzt sich Oxymethylfurfurol beim Destillieren, wobei sich sehr geringe Mengen Furfurol bilden.

²⁾ Müther und Tollens, diese Berichte **37**, 304 [1904].

³⁾ Dies wird durch die Untersuchung von Ville und Derrien bestätigt, Bull. soc. chim. [4] **5**, 895 [1909].

Die Fiehesche Reaktion der Kunsthonige ist eine modifizierte Seliwanoffsche Reaktion, und wird auch durch die Anwesenheit von Oxymethylfurfurol im Kunsthonig verursacht. Wir haben aus Kunsthonig das Oxymethylfurfurol durch Extraktion mit Essigäther isoliert und durch seine Farbreaktionen, sowie durch die Bildung des Phenylhydrazons (Schmp. 140°) und des *p*-Nitrophenylhydrazons (Schmp. 185°) identifiziert. Unsere Beobachtung ist von Keiser¹⁾ bestätigt worden.

2. Schüttelt man Sesamöl mit konzentrierter Salzsäure und einer Spur Oxymethylfurfurol so färbt sich die Salzsäure nach kurzer Zeit dunkelrot. Es ist dies die Ursache der ursprünglichen Baudouinschen Sesamöl-Reaktion, wobei man Sesamöl mit Salzsäure und einem Körnchen Rohrzucker schüttelt²⁾. Es bildet sich dann aus dem Rohrzucker durch Einwirkung der Salzsäure das Oxymethylfurfurol, welches mit dem Oxyhydrochinonmethylenester³⁾, der sich im Sesamöl befindet, einen dunkelroten Farbstoff bildet. Später ist die Baudouinsche Sesamöl-Reaktion durch Villavecchia und Fabris abgeändert worden, indem der Rohrzucker durch ein wenig Furfurol ersetzt wurde, weil man glaubte, daß dieser Körper sich durch Einwirkung von Salzsäure aus Rohrzucker bilde. Es ist oben nachgewiesen worden, daß diese Voraussetzung nicht ganz richtig ist; weil jedoch Furfurol und Oxymethylfurfurol eine ganz ähnliche Farbreaktion mit Sesamöl und Salzsäure zeigen, können sie einander in diesem Falle ersetzen.

3. Oxymethylfurfurol bildet mit β -Naphthol in konzentrierter Schwefelsäure einen dunkelvioletten Farbstoff. Es läßt sich auf diese Weise noch leicht 0.001 mg dieses Körpers nachweisen. Diese Farbstoffbildung ist die Ursache der Reaktion von Molisch-Udransky⁴⁾ auf Hexosen. Doch zeigen auch andere Zuckerarten Blaufärbung mit β -Naphthol und Schwefelsäure⁵⁾.

4. Mit Aceton und Salzsäure gibt Oxymethylfurfurol beim Stehen eine rote Farbe; Furfurol und Methylfurfurol zeigen ein gleiches Verhalten⁶⁾. Diese Reaktion ist von Jägerschmidt⁷⁾ benutzt worden

1) Chem. Zentralbl. 1909, II, 68.

2) Benedikt, Analyse der Fette, 3. Aufl., 474.

3) Malagnini und Armanni, Chem.-Ztg. 1907, 884.

4) Monatsh. f. Chem. 7, 198; Ztschr. f. physiol. Chem. 12, 358.

5) Neuberg, Ztschr. f. physiol. Chem. 31, 564 [1904].

6) Rosenthaler, Ztschr. f. analyt. Chem. 48, 168 [1909]; 49, 299 [1910].

7) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17, 113 [1909].

zum Nachweis von Oxymethylfurofrol im Kunsthonig. Die Rotfärbung von Rohrzucker mit Aceton und Schwefelsäure beruht auf derselben Ursache¹⁾.

5. Kocht man Oxymethylfurfurofrol mit Diphenylamin in salzsaurer Lösung, so entsteht ein dunkelblauer Farbstoff, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äthylalkohol, Amylalkohol und Essigäther ist. Derselbe Farbstoff bildet sich auch beim Erhitzen von Hexosen mit Diphenylamin und Salzsäure (Reaktion von Ihl-Pechmann)²⁾. Der Farbstoff läßt sich auch bei der Bildung von Hexosen mit Amylalkohol oder Essigäther ausschütteln. Die Reaktion kann gleich wie die Seliwanoffsche zur Unterscheidung von Aldohexosen und Kethexosen benutzt werden.

6. Eiweißkörper, welche eine Hexosegruppe enthalten, zeigen beim Kochen mit Salzsäure eine dunkelviolette Farbe (Liebermannsche Reaktion). Nach Hofmeister³⁾ wird diese Reaktion verursacht durch das Furfurofrol, welches sich aus der Kohlehydratgruppe im Eiweiß bildet und das mit einem — die Oxyphenylgruppe enthaltenden — Spaltungsprodukt des Eiweißes reagiert. Auch hier ist wieder das Oxymethylfurfurofrol die Ursache der Reaktion. Die Liebermannsche Reaktion tritt z. B. beim Hühnereiweiß viel deutlicher hervor, wenn man eine geringe Menge Oxymethylfurfurofrol zufügt. Eiweißkörper, welche keine Hexosegruppe enthalten (wohl aber die Oxyphenylgruppe) und dementsprechend keine Liebermannsche Reaktion zeigen, geben nach Zusatz einer geringen Menge Oxymethylfurfurofrol die Blaufärbung.

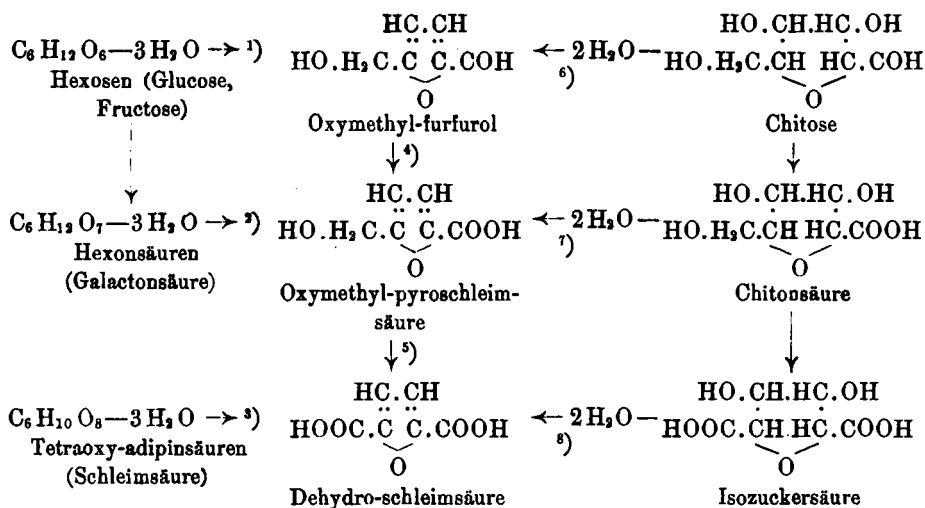
7. Eine Lösung von essigsauerm Anilin färbt sich durch Zusatz von Furfurofrol dunkelrot. Es läßt sich auf diese Weise noch 0.01 mg Furfurofrol nachweisen. Durch Oxymethylfurfurofrol wird eine Essigsäure-Anilin-Lösung zuerst gelb, dann orange gefärbt. Die letztgenannte Reaktion ist viel weniger empfindlich, es läßt sich auf diese Weise nur 1 mg Oxymethylfurfurofrol nachweisen. Die Anilinacetatpapier-Reaktion ist beim Furfurofrol ebenfalls viel empfindlicher als beim Oxymethylfurfurofrol.

Die Konstitutionsbestimmung des Oxymethylfurfurofrols, welche vom einen von uns (Blanksma) ausgeführt wurde, erhellt aus folgendem Schema:

¹⁾ Fritsch, Ztschr. f. analyt. Chem. 49, 94 [1910].

²⁾ Chem.-Ztg. 1885, 451. A. Jolles, Ber. d. Pharm. Gesellsch. 1909, 484.

³⁾ Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 2. Aufl., S. 5 [1904].



Nach E. Fischer und Andreae⁹⁾ ist Chitose als ein Hexoseanhydrid zu betrachten. Nun bildet sich das Oxymethylfurfurol unter Abspaltung von 3 H₂O aus Hexosen. Es war also von vornherein nicht unwahrscheinlich, daß sich auch aus Chitose leicht Oxymethylfurfurol bilden würde. Betrachtet man die Konstitutionsformel der Chitose, so sieht man, daß das daraus gebildete Oxymethylfurfurol durch Oxidation Oxymethyl-pyroschleimsäure liefern muß, die man auch aus Hexonsäuren und Chitonsäure erhält. Der Versuch hat dies bestätigt. Auch die Bildung des Brommethylfurfurols aus Hexosen, die von Fenton und Gostling¹⁰⁾ untersucht worden ist, ist jetzt eine leicht verständliche Reaktion. Es bildet sich zuerst aus dem Zucker unter Wasser-Abspaltung ω-Oxymethyl-furfurol, worin dann durch Einwir-

1) Kiermayer, Chem.-Ztg. 1895, 1004. Alberda van Ekenstein und Blanksma, diese Abhandlung. Cf. Chemisch Weekblad 1909, 1050.

2) E. Fischer, diese Berichte 27, 1526 [1894].

3) Beilstein, Handbuch III, 715, Ergänzungsbd. III, 512.

4) 5) 6) Diese Abhandlung.

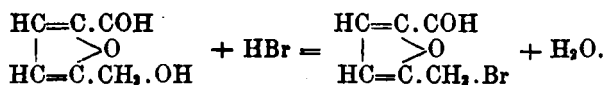
7) E. Fischer und Andreae, diese Berichte 36, 2587 [1903].

8) Tiemann, diese Berichte 27, 1257 [1894].

9) Diese Berichte 36, 2587 [1903].

10) Journ. Chem. Soc. 73, 554; 75, 423; 79, 361, 847. Fenton und Gostling haben durch Einwirkung von Silberbenzoat auf Brommethylfurfurol das Benzoxymethylfurfurol, Schmp. 57°, erhalten; denselben Körper bekommt man durch Benzoylieren von Oxymethylfurfurol. Kiermayer, l. c. Keiser, l. c.

kung von HBr oder PBr₃ die Gruppe CH₂.OH in CH₂.Br übergeführt wird:



Man stellt eine Chitoselösung dar durch Einwirkung von NaNO₂ auf eine wäßrige Lösung von salzsaurem Glucosamin. Erhitzt man die erhaltene Chitoselösung mit 0.3% wäßriger Oxalsäurelösung im Wasserbade oder im Dampftopf bei 3 Atmosphären, so bekommt man bis zu 12% Oxymethylfurfur und Huminstoffe. Durch Darstellung des Phenylhydrazons (Schmp. 140°) und des *p*-Nitrophenylhydrazons (Schmp. 185°) wurde bewiesen, daß der Körper identisch ist mit der aus Saccharose erhaltenen Verbindung. Die leichte Bildung des Oxymethylfurfurols ist ein wichtiger Beweis für die von E. Fischer und Andreae angeführte Konstitutionsformel der Chitose.

Kiermayer hat durch Oxydation des Oxymethylfurfurols mit ammoniakalischer Silberoxydlösung eine Oxymethyl-pyroschleimsäure erhalten (Schmp. 148°). Beim Wiederholen dieses Versuches wurde gefunden, daß er den Schmelzpunkt der gebildeten Säure zu niedrig gefunden hat. Reinigt man den entstandenen Körper sorgfältig, so bekommt man eine Oxymethyl-pyroschleimsäure (Schmp. 165°), deren Konstitution durch die Untersuchungen von E. Fischer¹⁾, Fenton und Gostling²⁾, sowie Hill und Jennings³⁾ sicher festgestellt ist. Daraus folgt also auch mit Sicherheit die Konstitution des Oxymethylfurfurols.

Durch Acetylierung der Oxymethylpyroschleimsäure mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bekommt man die Acetoxymethyl-pyroschleimsäure vom Schmp. 115°. Der Körper ist von E. Fischer und Andreae⁴⁾ durch Erhitzen von Chitonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten worden.

Oxydiert man Oxymethyl-furfur mit Salpetersäure (spez. Gewicht 1.3), so entsteht Dehydroschleimsäure.

Die ausgeführte Reaktion liefert einen neuen Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Konstitutionsformel des Oxymethylfurfurols.

Amsterdam, Juli 1910. Laboratorium des Finanzministeriums.

1) Diese Berichte **27**, 1526 [1894]; **36**, 2590 [1903].

2) Journ. Chem. Soc. **75**, 429. 3) Amer. Chem. Journ. **15**, 181 [1893].

4) Diese Berichte **36**, 2590 [1903].