

Über die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin und eine auf diese gegründete Methode der quantitativen Bestimmung des Furfurols aus Pentosen und Pentosanen

(I. Mittheilung)

von

B. Welbel und **S. Zeisel.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. April 1895.)

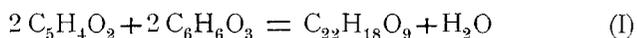
Als wir Anfangs November 1893 vorliegende Untersuchung begannen, lagen über die Condensation des Furfurols mit Phenolen im Allgemeinen und speciell mit Resorcin und mit Pyrogallol nur einige dürftige Bemerkungen v. Baeyer's,¹ ferner eine flüchtige Beobachtung Claisen's bezüglich des Verhaltens von Furfurol zu β -Naphtol, über die Condensation des Furfurols mit Phloroglucin hingegen keinerlei Angaben vor.

Gegen Ende November 1893 hat Dr. E. Hotter² eine Abhandlung — »Über ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der in den Vegetabilien vorkommenden Pentosane« — veröffentlicht, in welcher er zeigt, dass sich das bei der Destillation von pentosanhaltigem Pflanzenmaterial mit Salzsäure bildende Furfurol durch Condensation mit Pyrogallol und Wägung des so entstandenen Productes bestimmen lässt.

¹ Ber. d. d. chem. Ges. 5, 26; 10, 356. Vergl. auch Sachsse »Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc.« Leipzig 1877, und Wiesner »Die Entstehung des Chlorophylls« Wien, 1877.

² Chemiker-Zeitung, 1893, Nr. 95, 1743.

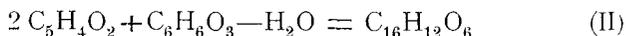
Hotter ist der Ansicht, dass diese Condensation analog der anderer Aldehyde mit Phenolen nach der Gleichung



verlaufe, findet jedoch das schwarze Condensationsproduct merklich wasserstoffärmer, als es nach obiger Formel sein sollte.

Durch die Arbeit von Hotter angeregt, hat endlich Prof. C. Counciler (Münden) die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin durch Salzsäure hauptsächlich im Hinblick auf ihre etwa mögliche Verwendung zur quantitativen Bestimmung des Furfurols studirt und über seine Erfahrungen Ende Juni 1894¹ berichtet.

Er findet die Menge des Condensationsproductes bei Anwendung von überschüssigem Phloroglucin innerhalb gewisser Grenzen annähernd proportional der Menge des angewandten Furfurols, jedoch nur dann, wenn höhere Temperatur vermieden wird, und die Zusammensetzung der Reactions-gleichung



entsprechend, hebt aber hervor, dass die Annahme der Formel $C_{16}H_{12}O_6$ mit Rücksicht auf die erhaltenen Mengen des Condensationsproductes ausgeschlossen sei. Die Analyse des Pyrogallol-Furfurol-Condensats hat ihm für C und H Werthe geliefert, welche von denen, welche Hotter angibt, erheblich abweichen. Counciler glaubt, dass trotz der abweichenden Analysenergebnisse die Condensation primär doch nach Schema (I) verlaufe, dass aber hinterher irgend eine Veränderung des gebildeten Körpers eintrete.

Auf die Arbeit von Counciler soll im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung noch näher eingegangen werden.

Sowohl die Publication von Hotter, als auch die von Counciler sind erst im Herbste 1894 zu unserer Kenntniss gelangt, zu einer Zeit, wo unsere Untersuchung bereits dem

¹ Chemiker-Zeitung, 1894, Nr. 51, 966.

Abschlusse nahe war. Wir hatten übrigens schon im Juni 1894, zur Zeit der Veröffentlichung der Counciler'schen Arbeit, diese überholt gehabt.

Wenn auch die meisten stärkeren Mineralsäuren bei genügender Concentration ihrer wässerigen Lösungen im Stande sind, bei Kochhitze Pentosen und Pentosane in Furfurol überzuführen, so gelingt dies nach de Chalmot und Tollens,¹ wenn auch keineswegs ganz vollkommen, noch am besten durch Destillation mit HCl vom specifischen Gewichte 1·06 unter Einhaltung gewisser a. a. O. genauer festgestellter Bedingungen. Dabei wird das Furfurol als ein circa 12% HCl enthaltendes, wässeriges Destillat gewonnen. Da wir unsere Condensationsversuche von vorneherein mit der Absicht unternahmen, auf dieselben wenn möglich eine Methode zur Bestimmung des aus Pentosen und Pentosanen abgespaltenen Furfurols zu gründen, so war die Anwendung von 12% HCl als Condensationsmittel a priori gegeben. Alle Reactionsflüssigkeiten, aus denen wir Phloroglucin-Furfurolcondensate isolirten, enthielten — auch wenn wir dies nicht besonders angeben sollten — 12% HCl.

Als für unsere Zwecke geeignetstes Phenol erschien uns in Folge gelegentlicher früherer Beobachtungen des Einen von uns vor Allem das Phloroglucin. Doch haben wir nicht versäumt — wenn auch bloss oberflächlich — andere uns gerade leicht zugängliche Phenole auf ihre Fähigkeit, sich durch HCl mit Furfurol zu condensiren, zu prüfen.

Am wenigsten — richtiger fast gar nicht — condensationsfähig mittelst 12% HCl in der Kälte erwies sich das *o*.Nitrophenol, dann folgen als schwierig condensirbar: Hydrochinon und β -Naphtol,² hierauf mit zunehmender Condensationsfähigkeit: Brenzcatechin, *o*.Kreosol, Phenol, α -Naphtol, Pyrogallol, sodann als ziemlich leicht, zum Theil sogar sehr leicht

¹ Ber. d. d. chem. G. 24, 694.

² Vergl. Claisen, Ann. d. Ch. 237, 272.

der Condensation verfallend: Diresorcin, Resorcin, Orcin. Keines von diesen Phenolen condensirt sich mit Furfurol auch nur annähernd so leicht, wie das Phloroglucin.

Wir haben daher vorerst bloss die Condensation von Furfurol mit Phloroglucin einem eingehenderen Studium unterworfen, behalten uns jedoch vor, gelegentlich auf das eine oder das andere der oben angeführten Phenole wieder zurückzukommen.

Da auch, namentlich in der Wärme, Diresorcin durch Salzsäure mit Furfurol — unter Bildung eines schwarzen Productes — condensirt wird, das käufliche fast ausschliesslich nach dem Barth'schen Verfahren aus Resorcin dargestellte Phloroglucin aber immer Diresorcin in beträchtlicher Menge enthält, haben wir uns zu unseren Versuchen ausschliesslich eines Phloroglucins bedient, welches wir aus dem von E. Merck in Darmstadt bezogenen Handelspräparate nach dem vortrefflichen Verfahren von Skraup¹ rein und namentlich vollkommen frei von Diresorcin dargestellt haben. Wir haben die Verbindung immer in Form einer $\frac{1}{20}$ -normalen wässerigen Lösung verwendet. Diese Lösungen wurden, da sie sich nach längerer Zeit unter Schimmelbildung zersetzen und sich, besonders wenn sie nicht vor Einwirkung des Lichtes geschützt wurden, dunkler färbten, alle 2—3 Wochen frisch bereitet. Wo es auf die genaue Kenntniss des Gehaltes der Phloroglucinlösungen ankam, wurde derselbe durch Abdampfen gemessener Mengen derselben und Wägen des bei 100° C. getrockneten Rückstandes als wasserfreies Phloroglucin bestimmt.

Das Furfurol haben wir theils von Kahlbaum, theils von Merck als reines Präparat bezogen, vor der Verwendung noch durch Destillation gereinigt und nur die constant siedende Hauptfraction für die weitere Verwendung theils in Glasröhrchen, theils in vor der Füllung gewogene Glaskügelchen eingeschmolzen zurückgestellt. Der Aldehyd wurde theils von Versuch zu Versuch gewogen, theils für die grösseren Versuchsreihen in mit Kohlendioxyd gesättigtem Wasser zu genau

¹ Monatshefte für Chemie, X, 721—725.

$\frac{1}{10}$ -normalen Lösungen gelöst, welche nur frisch bereitet in Verwendung kamen.

Bringt man wässrige Furfurol- und Phloroglucinlösungen, welche 12% HCl enthalten, zusammen, so bemerkt man sofort bei Anwendung verdünnterer Solutionen eine intensive, rein gelbe, bei Anwendung concentrirterer Lösungen eine rothgelbe Färbung. Nach Secunden oder selbst nach Bruchtheilen von Secunden beginnt sich die Flüssigkeit gegen grün hin zu verfärben, nimmt dann einen näher an Smaragd- als Olivengrün liegenden Farbenton an, trübt sich hierauf und scheidet einen grünen Niederschlag ab, der bei längerem Verweilen in der Reactionsflüssigkeit fast rein schwarz wird. Je grösser die Concentration der Furfurol- und Phloroglucinlösungen ist, je grösser der Salzsäuregehalt und je höher die Temperatur der Reactionsmasse, umso rascher verlaufen die einzelnen Phasen dieser Erscheinung. Man kann es dahin bringen, dass sich der schwarze Niederschlag fast augenblicklich bildet. In der Färbung und im Aussehen der Fällungen ist ein Unterschied wahrnehmbar, je nachdem man einen mässigen oder einen grossen Überschuss von Phloroglucin anwendet. In letzterem Falle sind sie schliesslich violettschwarz und pulverig, in ersterem, sowie auch bei Anwendungen eines Überschusses von Furfurol grün-schwarz und grossflockig. Stets werden sie bei anhaltendem Waschen mit kaltem Wasser braun bis braunschwarz, bei nachfolgendem Trocknen rein braun, und zwar dunkelbraun bei überschüssigem Phloroglucin, heller bei überschüssigem Furfurol.

Ausser bei Vermeidung eines excessiven Phloroglucin überschusses ist das Condensationsproduct in Wasser so gut wie unlöslich, anderenfalls laufen die ersten Waschwässer grünlichschwarz gefärbt ab, die späteren farblos. Beim nachfolgenden Waschen mit Alkohol erhält man anfangs bräunliche, später vollkommen farblose Filtrate, falls Phloroglucin vorwaltet; bei überwiegendem Furfurol ist jedoch sowohl das erste Waschwasser, als auch der erste Waschalkohol bereits farblos. Wird der Niederschlag nicht mit Wasser, sondern gar nicht oder mit 12%iger Salzsäure gewaschen und dann auf der Thonplatte

an der Luft getrocknet, so hat er das Aussehen von gefälltem und getrocknetem Kupfersulfid und enthält lufttrocken eine ansehnliche Menge von Chlor, welches selbst an kaltes Wasser leicht, aber anscheinend nicht vollständig als HCl abgegeben wird.

Solche chlorhaltige Producte erwiesen sich selbst nach mehrwöchentlichem Stehen im Vacuum über gebranntem Kalk nicht chlorfrei. Über den Chlorgehalt, sowie über die Zusammensetzung der Condensationsproducte soll in einer nachfolgenden Abhandlung berichtet werden.

Die Gelb- beziehungsweise Grünfärbung und selbst das Auftreten eines deutlich wahrnehmbaren Niederschlages war noch beim Zusammenbringen äusserst geringer Mengen von Furfurol mit Phloroglucin und Salzsäure zu beobachten. Über die Empfindlichkeit der Reaction und die bei Anwendung abgestufter Furfurolmengen auftretenden, direct wahrnehmbaren Erscheinungen gibt die nachfolgend registrirte I. Versuchsreihe Aufschluss. Wir gingen hiebei von einer genau $\frac{1}{10}$ -normalen, wässrigen Furfurollösung aus, aus welcher durch Zusatz der entsprechenden Volumina 36- und 12% iger Salzsäure verdünntere Lösungen von den in der Tabelle verzeichneten Concentrationen und einem constanten Gehalte an 12% HCl hergestellt wurden. Von diesen Lösungen wurden bei jedem Versuche 5 cm^3 mit einigen Tropfen einer concentrirteren wässrigen Phloroglucinlösung, welche gleichfalls 12% HCl enthielt, versetzt.

Die nachstehenden Proben wurden sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur angestellt. Neben jedem der Versuche wurde auch ein Parallelversuch unter mässiger Erwärmung durchgeführt. In allen Fällen, in welchen die Umsetzung in Folge starker Verdünnung der Furfurolösungen in der Kälte bereits langsamer verlief, wurde hiedurch der Eintritt der charakteristischen Erscheinungen — Färbung, beziehungsweise Niederschlagsbildung — bedeutend beschleunigt. Nur im letzten Falle — bei Anwendung von 0.000005 g Furfurol — wurde die Reaction auch durch die höhere Temperatur nicht deutlicher.

Die ganze Versuchsreihe wurde übrigens mit genau gleichem Erfolge wiederholt.

I. Versuchsreihe.

Die verwendeten 5 cm ³ Lösung enthielten Furfurol <i>g</i>	Nach Zusatz von Phloroglucin zu beobachtende Veränderungen
0·005	Sofortige citronengelbe Färbung, rasch ergrünend; nach 1 Minute Trübung, welche innerhalb 10 Minuten sich als grünschwarzer, flockiger Niederschlag absetzt.
0·001	Sofortige Gelbfärbung, innerhalb 2 Minuten ergrünend; nach 5 Minuten trübe, nach weiteren 5 Minuten schwarzgrüner Niederschlag.
0·0005 0·00025 0·00012) Anfangserscheinungen wie vorher; innerhalb 10 Minuten Trübung; der Niederschlag dunkelt beim Stehen nach.
0·00005	Die Trübung nach vorheriger Gelb- und Grünfärbung ist nach 20 Minuten bemerkbar.
0·000025	Nach 15 Minuten deutliche Grünfärbung, nach längerem Stehen dunkle Fällung.
0·00001	Die nach längerem Stehen eingetretene Grünfärbung ist beim Hindurchsehen in der Richtung der Eprouvettenaxe gegen weissen Untergrund noch vollkommen deutlich wahrnehmbar.
0·000005	Nach längerem Stehen ist nur mehr eine leise gelbgrüne Färbung wahrzunehmen.

Die Bildung auffallend gefärbter Condensationsproducte mit Phloroglucin kann demnach zum scharfen qualitativen Nachweise selbst minimaler Mengen von Furfurol benützt werden. Die Reaction wird jedoch, wie wir uns überzeugt haben, trotz ihrer hohen Empfindlichkeit von der bekannten Anilin- oder Xylidinacetatprobe, falls diese richtig angestellt wird, übertroffen. Hingegen kann sie zur Unterscheidung des aus Methylpentosen, glucosidartigen Verbindungen der Methylpentosen und möglicherweise existirenden Methylpentosanen entstehenden Methylfurfurols von Furfurol verwendet werden. Während das bekannte Methylfurfurol (aus Rhamnose, Fucose oder Chinovose) mit Anilin- oder Xylidinacetat eine dem Furfurol

sehr ähnliche, nur etwas gelbere Färbung gibt, also dadurch von Furfurol nicht oder nicht sicher unterschieden werden kann, ist das Methylfurfurol mit dem Phloroglucin viel schwieriger condensierbar und liefert namentlich kein dunkelgefärbtes Condensationsproduct.

Wir haben in dieser Richtung bis nun allerdings bloss einen einzigen qualitativen Versuch mit dem Methylfurfurol der Rhamnose angestellt, würden jedoch — so auffallend war im Vergleiche zum Furfurol der Unterschied — nicht anstehen, eine Substanz, welche mit Anilinacetat eine gelbrothe Färbung liefert, durch Phloroglucin jedoch nicht in grüne oder grün-schwarze Condensationsproducte übergeführt wird, als $\alpha.\alpha'$ Methylfurfurol anzusprechen. Auf das Verhalten des Methylfurfurols gegen Phloroglucin soll übrigens zu gelegener Zeit noch zurückgekommen werden.

Wir gehen nun zu den quantitativen Versuchen über, welche angestellt wurden, um zu sehen, ob und unter welchen Bedingungen die Gewichtsmengen der abgeschiedenen unlöslichen Condensationsproducte den vor der Fällung vorhanden gewesenen Furfurolmengen proportional seien und welchen Verlauf die Condensation überhaupt nehme.

Bei der zunächst zu betrachtenden II. Versuchsreihe wurde den abgemessenen Mengen $\frac{1}{10}$ -normaler Furfurollösung die in der nachfolgenden Tabelle verzeichneten Mengen $\frac{1}{20}$ -normaler Phloroglucinlösung, sodann soviel 36% HCl hinzugefügt, dass der Gehalt der Reactionsmasse an HCl 12% betrug und in Stöpselflaschen meist 40–48, mitunter auch 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der bis dahin ausgefallene schwarze Niederschlag wurde auf gewogenen Asbestfiltern an der Pumpe abgesaugt, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction¹ im Waschwasser gewaschen,

¹ Damals war uns noch unbekannt, dass die Condensationsproducte neben Cl, welches an Wasser leicht abgegeben wird, auch solches enthalten, welches fester gebunden ist. Diese Beobachtung haben wir erst vor kurzer Zeit gemacht. Counciler hat den Chlorgehalt der Condensationsproducte übersehen.

bei 100—110° in einem gewöhnlichen Trockenschranke bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen.

Der Asbest war vorher mittelst concentrirter HCl gereinigt worden. Die Filtrerröhren wurden stets mit den zugehörigen Glasstöpseln verschlossen gewogen, da sowohl der von uns verwendete, mit HCl behandelte Asbest, noch mehr aber die getrockneten Condensationsproducte sich als derart hygroskopisch erwiesen, dass sie ohne die erwähnte Vorsichtsmassregel auf der Wage an Gewicht zunahmen. Die ersten Filtrate der Niederschläge wurden durch Zusatz von Furfurol-, beziehungsweise Phloroglucinlösungen auf die Gegenwart von Phloroglucin, beziehungsweise Furfurol geprüft.

II. Versuchsreihe.

(V_F = Kubikcentimeter einer $\frac{1}{10}$ -normalen Furfurolösung; V_{Phl} = Kubikcentimeter $\frac{1}{20}$ -normaler Phloroglucinlösung; V_{HCl} = Kubikcentimeter 36 $\frac{0}{10}$ -iger Salzsäure; P_F = Gewicht des Furfurols in Grammen; P_{Phl} = Gewicht des Phloroglucins in Grammen; Q = Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und Phloroglucin, ausgedrückt in Moleculargewichten; Phl = Phloroglucin, F = Furfurol, P_{Pr} = Gewicht des Productes in Grammen.

V_F	V_{Phl}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr}:P_F$	$P_{Pr}:P_{Phl}$	Im Filtrate nachgewiesen
10	40	25	0.096	0.252	1:2	0.1920	2.000) Viel Phl.
15	45	30	0.144	0.283	1:1.5	0.2900	2.014		
5	10	7.5	0.048	0.063	1:1	0.0960	2.000		
10	20	15	0.096	0.126	1:1	0.1900	1.979) Spuren von Phl.
10	20	15	0.096	0.126	1:1	0.1900	1.979		
20	30	25	0.192	0.189	1:0.75 = 4:3	0.3430	1.786	1.815) Kein Phl, kein F.
30	40	35	0.288	0.252	1:0.67 = 3:2	0.5020	1.743	1.992	
15	20	17.5	0.144	0.126	3:2	0.250	1.736	1.984) Viel F.
20	20	20	0.192	0.126	2:1	0.2683		2.129	
15	10	12.5	0.144	0.063	3:1	0.144		2.286	
30	15	22.5	0.288	0.945	4:1	0.216		2.285	
20	10	15	0.192	0.063	4:1	0.1525		2.421	
40	20	30	0.384	0.126	4:1	0.301		2.381) Viel F.
60	30	45	0.576	0.189	4:1	0.456		2.413	

Die II. Versuchsreihe gestattet bereits eine Anzahl von wichtigen Schlüssen bezüglich des Verlaufes der Condensation.

Für je 1 Moleculargewicht Furfurol tritt weniger als 1 Moleculargewicht Phloroglucin in Reaction.

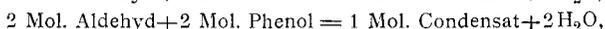
Die Condensation verläuft daher bestimmt nicht, wie Counciler annimmt, nach der älteren¹ v. Baeyer'schen Regel, derzufolge andere Aldehyde sich mit Phenolen nach dem Schema

2 Mol. Aldehyd + 2 Mol. Phenol = 1 Mol. Condensat + 1 Mol. H₂O
verbinden.

Diese Schlussfolgerung ist ganz unabhängig von den beobachteten Gewichten und der Zusammensetzung der Condensationsproducte. Sie stützt sich lediglich auf die Feststellung einer mehr als bloss deutlichen Phloroglucinreaction in den Filtraten der Niederschläge bei den Versuchen Nr. 3 bis 5.

Die von Counciler ausgesprochene Ansicht, dass die von der v. Baeyer'schen Condensationsgleichung geforderte Niederschlagsmenge 2·2187 g für je 1 g Furfurol bloss darum niemals erreicht werde, weil das Condensationsproduct in Wasser merklich löslich sei, entspricht dem wirklichen Sachverhalte demnach nicht. Dabei soll nicht in Abrede gestellt werden, dass die wässerigen Filtrate bis zu einem gewissen Grade tingirt ablaufen, und zwar umsomehr, je grösser der Phloroglucinüberschuss war, und dass diese Färbung durch in Lösung gegangene Antheile der gebildeten Condensationsproducte bewirkt wird. Wie gering jedoch die gelösten Mengen sind, ergibt sich aus unserer I. Versuchsreihe. Wir finden dort, dass nach längerem Stehen sich noch ein Condensationsproduct ausscheidet, wenn in etwas mehr als 5 cm³ der Reactionsflüssigkeit 0·000025 g Furfurol enthalten sind; daraus ergibt sich, dass in 500 cm³ des wässerigen Filtrates — und man erhält ja

¹ Selbstverständlich sind auch Condensationsgleichungen wie:



welche später von v. Baeyer und seinen Schülern, ferner von Etti, Claus und Trainer, Michael, Claisen, Causse und endlich von Russanow und Anderen für eine Anzahl von Aldehyden und Phenolen bei Einhaltung bestimmter Bedingungen als giltig erkannt wurden, hier ausgeschlossen.

in der Regel bei Weitem weniger — höchstens eine 0·0025 *g* Furfurol entsprechende Menge der Condensationsproducte, d. i. nicht ganz 0·005 *g*, gelöst sein könnten. Man würde demnach — falls man die beobachteten Abweichungen bloss auf die Löslichkeit der Condensationsproducte zurückführen wollte — für 0·1 *g* Furfurol bei Annahme der v. Bayer'schen Regel statt der erwarteten 0·2219 *g* des Niederschlages 0·216 *g* finden müssen. Counciler erhielt jedoch aus 0·1 *g* Furfurol im Mittel bloss 0·212 *g* des Productes. Diese Differenz ist mindestens doppelt so gross, als sie nach unseren Versuchen sein dürfte, falls sie bloss durch die Löslichkeit der Condensate in Wasser verursacht wäre. Wir selbst erhielten jedoch noch beträchtlich geringere Werthe als Counciler. Das Mittel aus den Versuchen Nr. 1 bis 5 ergibt für je 1 Theil Furfurol 1·994 Theile des in Luft getrockneten Niederschlages.

Dabei fanden wir bei mässig vorwaltendem Phloroglucin keineswegs, wie dies bei Counciler der Fall ist, eine irgendwie beträchtlichere und von der absoluten Menge des Niederschlages abhängige Variation des Gewichtsverhältnisses zwischen Furfurol und Condensationsproduct.

Die Abweichungen zwischen den von uns in der II. Versuchsreihe und den von Counciler ermittelten Werthen, sowie die auch von ihm selbst wahrgenommene Inconstanz der seinigen können wir uns nur durch die Annahme erklären, dass das von diesem Forscher verwendete Phloroglucin Diresorcine enthalten habe.¹

¹ Herr Counciler hat uns brieflich mitgetheilt, dass das von ihm verwendete Merck'sche Phloroglucin von ihm zwar nicht besonders gereinigt, jedoch auf Grund einer vorgenommenen Prüfung für rein gehalten worden sei. Nun hat der Eine von uns während der letzten Jahre sehr oft Gelegenheit gehabt, käufliches und speciell Merck'sches Phloroglucin auf seine Reinheit zu prüfen. Es wurde dabei ausnahmslos ein beträchtlicher Gehalt an Diresorcine constatirt. Aus dem während des abgelaufenen Jahres von Merck bezogenen Präparate konnten, wie auch vorher mehrere Male, 20⁰/₁₀₀ schön krystallisirtes Diresorcine isolirt werden, neben etwa 50—60⁰/₁₀₀ reinem Phloroglucin. Zur Erkennung des Diresorcins in Phloroglucin dient am besten die von Herzig und Zeisel (Monatshefte für Chemie, XI, 421—423) angegebene Reaction: Violettfärbung mit Acetanhydrid und conc. H₂SO₄.

Wenn wir eine gewisse minimale Löslichkeit der Condensationsproducte zugegeben haben, so wollen wir doch nur dahin verstanden sein, dass das Hauptproduct in Wasser, wie in Alkohol so gut wie unlöslich ist, dass aber daneben namentlich bei grösserem Überschusse an Phloroglucin kleine Mengen von theils in Wasser, theils in Alkohol, zum Theile auch in Alkalien löslichen Nebenproducten gebildet werden, welche die Färbungen der ersten Filtrate und Waschflüssigkeiten verursachen. Bei fortgesetztem Waschen laufen sowohl das Waschwasser, als auch der Waschalkohol vollkommen farblos ab, ein Beweis, dass der nach Entfernung der löslichen Verunreinigungen schliesslich auf dem Filter verbleibende braune Körper an sich unlöslich ist. Bei unseren ersten Versuchsreihen wurde für die Entfernung der in Alkohol löslichen Producte ebensowenig gesorgt, als dies Counciler gethan hat. Später wuschen wir auch mit Alkohol und zuletzt zur Erleichterung des Trocknens mit Äther, welcher jedoch absolut nichts von dem Körper löst.

Im Verlaufe unserer Untersuchung sind wir zur Erkenntniss gelangt, dass das Furfurol-Phloroglucin-Condensat beim Trocknen in Luft in Folge von Oxydation bis über 3% seiner Trockensubstanz zunimmt.

Wird dies bei den Versuchen Nr. 1 bis 5 unserer II. Versuchsreihe berücksichtigt, so entfernen sich die wahren Gewichte der unlöslichen Condensationsproducte noch etwas weiter von den durch die von v. Baeyer's Regel geforderten.

Sehr auffallend ist das Ergebniss der Versuche Nr. 6 und 7. In Versuch Nr. 7 fällen sich die verwendeten 3 Moleculargewichte Furfurol und 2 Moleculargewichte Phloroglucin gegenseitig vollständig aus. Nimmt man — was ja a priori am nächsten läge — an, dass auch im Falle 6 für je 3 Moleculargewichte Furfurol 2 Moleculargewichte Phloroglucin in die Reaction eintreten, so sollte das Filtrat jene Menge überschüssigen Phloroglucins enthalten, welche sich unter Zugrundelegung dieses Verhältnisses berechnet, d. i. 0·021 g. Eine solche Quantität Phloroglucin gäbe aber mit Furfurol einen mächtigen Niederschlag. Statt dessen zeigte uns die qualitative Probe bloss Spuren von Phloroglucin an.

Um dieser Erscheinung etwas näherzutreten, haben wir in der III. Versuchsreihe abgestufte Mengen einer $\frac{1}{20}$ -normalen Phloroglucinlösung mit immer gleichen Mengen einer $\frac{1}{10}$ -normalen Furfurolösung bei Gegenwart von $12\frac{0}{0}$ HCl 72 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und die Filtrate auf Phloroglucin und Furfurol untersucht.

III. Versuchsreihe.

Die Zeichen an den Köpfen der einzelnen Spalten haben dieselbe Bedeutung wie bei der II. Versuchsreihe. Die Werthe der letzten Spalte wurden approximativ durch Vergleichung der durch Zusatz von F., beziehungsweise von Phl erhaltenen Niederschläge mit jenen bestimmt, welche eine bekannte Menge Phl., beziehungsweise F. unter sonst gleichen Umständen erzeugte.

Nr. des Versuches	V _F	V _{Phl}	V _{HCl}	P _F	P _{Phl}	Q	Das Filtrat enthält schätzungsweise
15	15	24	19·5	0·144	0·1512	3·75:3	0·001 g Phl
16	15	22·5	18·5	0·144	0·1418	4:3	0·0005 >
17	15	21	18	0·144	0·1323	4·28:3	0·0002 >
18	15	20	17·5	0·144	0·126	3:2 = 4·5:3	kein Phl, kein F
19	15	19	17	0·144	0·1207	4·73:3	minim. Sp. F
20	15	18	16·5	0·144	0·1144	5:3	0·001 g F
21	15	17	16	0·144	0·1081	5·3:3	0·005 >
22	15	16	15·5	0·144	0·1018	5·6:3	0·01 >

Das Ergebniss dieser Versuchsreihe lässt sich etwa folgendermassen zusammenfassen: Unter dem Einflusse der Salzsäure vermögen, wenn von keiner der Componenten ein Überschuss vorhanden ist, 3 Moleküle Furfurol mit 2 Molekülen Phloroglucin zusammenzutreten. Ist über dieses Verhältniss hinaus ein Überschuss von Phloroglucin, beziehungsweise von Furfurol angewendet worden, so tritt sowohl dieses als auch jenes theilweise in die Reaction ein. Das Intervall, innerhalb dessen dies relativ leicht geschieht, scheint auf der einen Seite

etwa durch das moleculare Verhältniss $5\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 : 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ begrenzt zu werden, anderseits mit dem Verhältnisse $3 \cdot 75\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 : 3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ noch nicht abzuschneiden. Eine ganz scharfe Grenze dürfte nach beiden Seiten hin vielleicht gar nicht vorhanden sein.

Der chemische Vorgang bei variirenden Gewichtsverhältnissen des Furfurols und Phloroglucins stellt sich demnach bereits jetzt als ein recht verwickelter heraus.

Wir möchten vorläufig aus der II. Versuchsreihe keine weiteren Schlussfolgerungen ziehen, weil sich ergeben hat, dass die dort ermittelten Gewichtsmengen der Producte und die von ihnen abhängigen Werthe mit gewissen, noch zu eliminirenden Fehlern behaftet sind.

Vorerst stellen die in die tabellarische Übersicht dieser Serie unter P_{Phl} eingetragenen Werthe nicht die wahren Gewichte der ursprünglichen Reactionsproducte dar, sondern sind in Folge einer beim Trocknen der Niederschläge in Luft eingetretenen und von uns nachgewiesenen Oxydation merklich grösser, als bei thunlichster Verhinderung der Sauerstoffaufnahme.

Ferner enthalten die gewogenen Niederschläge der II. Reihe neben den auch in Alkohol unlöslichen Hauptproducten eine zwar nicht grosse, aber immerhin nicht zu vernachlässigende Menge von in alkoholische Lösung übergehenden Nebenproducten. Es schien uns rationeller, weitere Consequenzen bloss aus den Gewichten der mittelst Alkohol gereinigten Condensationsproducte abzuleiten. Wir haben daher unter Berücksichtigung beider Umstände eine umfassende neue Versuchsreihe ausgeführt, welche weiter unten wiedergegeben und erörtert wird.

Die ersten Anhaltspunkte für die Vermuthung, dass sich die Condensationsproducte beim Trocknen in Luft merklich oxydiren, ergaben die Elementaranalysen derselben, welche unter Versuch Nr. 20 mitgetheilt sind.

Versuch Nr. 20. 60cm^3 einer $\frac{1}{5}$ -normalen Furfurollösung wurden mit 30cm^3 $36\frac{0}{10}$ -iger Salzsäure versetzt und mit einer Mischung von 300cm^3 einer $\frac{1}{20}$ -normalen Phloroglucinlösung und 150cm^3 $36\frac{0}{10}$ -iger Salzsäure zusammengebracht. Nach

24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde der entstandene fast schwarze Niederschlag auf einen Papierfilter abgesaugt, anfangs mit Wasser und nach Verschwinden der Chlorreaction aus dem Waschwasser mit Alkohol gewaschen. Das erste Filtrat war farblos und zeigte die Phloroglucinreaction. Das erste Waschwasser lief hellgrün, der erste Waschalkohol braun ab. Die später ablaufenden Waschflüssigkeiten waren farblos. Der Niederschlag wurde auf eine Thonplatte gebracht und darauf belassen, bis die Substanz anscheinend trocken war.

Zwei Proben des Productes kamen, bei 100° in Luft zur Gewichtskonstanz gebracht, zur Analyse. Die Verbrennung dieser Substanz wurde in beiderseits offenem Rohre mit gekörntem Bleichromat und vorgelegtem Silber anfangs im Luft-, später im Sauerstoffstrome durchgeführt und im Luftstrome beendigt.

- I. 0·2524 g der bei 100° in Luft getrockneten Substanz lieferten 0·5775 g CO₂ und 0·0815 g H₂O.
- II. 0·3035 g der bei 100° in Luft getrockneten Substanz lieferten 0·6960 g CO₂ und 0·1075 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	Im Mittel
C	62·40	62·54	62·47
H	3·58	3·93	3·75
O	—	—	33·78

Der Rest der lufttrockenen Substanz, über 1 g, wurde behufs weiterer Reinigung durch mehrere Stunden mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht und heiss filtrirt. Der Alkohol hatte sich kaum merklich gefärbt und hinterliess nach dem Verdampfen einen unwägbar geringen Rückstand. Die Zusammensetzung des so behandelten Productes hatte sich nur unwesentlich geändert, wie aus den Analysen III und IV zu ersehen.

- III. 0·2594 g bei 100° C. in Luft getrockneter Substanz lieferten 0·5900 g CO₂ und 0·0798 g H₂O.
- IV. 0·2563 g bei 100° C. in Luft getrockneter Substanz lieferten 0·5840 g CO₂ und 0·0794 g H₂O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Im Mittel
	III.	IV.	
C	62·03	62·14	62·08
H	3·41	3·44	3·42
O	—	—	34·50

Die nähere Betrachtung der procentischen Zusammensetzung der Substanz ergibt sofort, dass dieselbe nicht durch die blosse Entziehung der Elemente des Wassers aus Furfurol und Phloroglucin entstanden sein kann. Denn da diese Muttersubstanzen H und O in demselben Gewichtsverhältnisse enthalten wie das Wasser, müsste dies auch bei einem gemischten Anhydride beider der Fall sein. In den aus den Analysen I und II abgeleiteten Mittelzahlen verhalten sich die Gewichte von H und O jedoch nicht wie 1 : 8, sondern wie 1 : 9 und in den Mittelzahlen von III und IV sogar wie 1 : 10.

Das Nächstliegende war, anzunehmen, dass das primär unzweifelhaft entstandene Condensationsproduct bevor es zur Analyse gelangte, Sauerstoff aufgenommen habe.¹

Als wir Furfurol- und Phloroglucinlösung mit Salzsäure über Quecksilber bei Gegenwart eines gemessenen Volums Sauerstoff zusammenbrachten, trat die Reaction wie gewöhnlich ein; der Sauerstoff über der Reactionsmasse zeigt während mehrtägigen Stehens trotz wiederholten Schüttelns keine Verminderung. Somit war eine Aufnahme von Sauerstoff während der Bildung des Productes, wie überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens innerhalb kürzerer Zeiträume ausgeschlossen.

Hingegen zeigt der nachfolgende Versuch Nr. 21, dass das Product, wenn man es im Wasserstoffstrome getrocknet hat, beim nachfolgenden Erhitzen in Luft eine deutliche Gewichts-

¹ Das Präparat war in unseren Notizen als chlorfrei bezeichnet. In der Folge fanden wir in analog dargestellten Producten mitunter zwar recht wenig, aber doch immer Chlor. Wir müssen daher annehmen, dass trotz der erwähnten Aufschreibung auch dieses Präparat Chlor — vielleicht nur in geringer Menge — enthalten habe, welches den Sauerstoffgehalt der Substanz entsprechend grösser erscheinen liess, als er in Wirklichkeit war. Da sich jedoch die Oxydabilität des Productes anderweitig nachweisen liess, ist dieser vermuthliche Irrthum von keiner weiteren Bedeutung.

zunahme erfährt, die doch wohl nur durch die Aufnahme von Sauerstoff hervorgerufen sein kann.

Versuch Nr. 21. 0·1787 g Furfurol, gelöst in 100 cm^3 12 $\frac{0}{0}$ -iger Salzsäure, wurden mit 0·3150 g Phloroglucin, gelöst in 80 cm^3 12 $\frac{0}{0}$ -iger Salzsäure, zusammengebracht (oder 1 Moleculargewicht Furfurol auf je $1\frac{1}{3}$ Moleculargewicht Phloroglucin), 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, auf gewogenem Asbestfilter abgesaugt, gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, innerhalb einer Glasröhre in einem Strome reinen und trockenen Wasserstoffs mittelst eines Luftbades auf 100—110° C. bis zur Gewichtsconstanz erhitzt und schliesslich im Luftstrome auf derselben Temperatur gehalten, bis keine weitere Gewichtsveränderung zu bemerken war.

Das Product wog:

In H bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·3353 g,
in Luft bis zur Gewichtsconstanz weiter erhitzt 0·3462 g,
hat daher durch Oxydation an Gewicht zugenommen
um 0·0109 g = 3·25 $\frac{0}{0}$.

Die durch Aufnahme des freien Sauerstoffes bewirkte Gewichtszunahme ist jedoch von Fall zu Fall nicht gleich. Sie betrug in den Versuchen Nr. 28, 31 und 32 der V. Versuchsreihe, wo sie gleichfalls ermittelt wurde, in derselben Reihenfolge 1·87, 2·57 und 2·35 $\frac{0}{0}$. Hiezu muss allerdings bemerkt werden, dass bloss das Product des Versuches Nr. 28 mit dem Producte des Versuches Nr. 21, weil gleichfalls bei vorwaltendem Phloroglucin entstanden, direct vergleichbar ist.

Die Oxydation des Condensationsproductes findet jedoch nicht bloss bei höherer Temperatur, sondern — entsprechend langsamer, d. h. im Verlaufe von Monaten — auch bei gewöhnlicher Temperatur statt. Wir kommen auf diesen Punkt noch später im Verlaufe einer zweiten Abhandlung zurück.

Wie sehr die Condensationsproducte, welche hier in Rede stehen, geneigt sind, sich zu oxydiren, zeigt auch die nachstehend registrirte IV. Versuchsreihe. Hier wurden Furfurol und Phloroglucin, letzteres im Überschusse, in gleichen Gewichtsverhältnissen bei Gegenwart von 12 $\frac{0}{0}$ HCl zur Wechselwirkung gebracht, und zwar bei Nr. 22 und 24 unter Zusatz

von Eisenchlorid, bei Nr. 23 und 25 ohne diesen. Bei Nr. 22 und 23 blieben die Reaktionsmassen $\frac{1}{2}$ Stunde der gewöhnlichen Temperatur, sodann 2 Stunden im Wasserbade einer Temperatur von 70—80° C., bei Nr. 24 und 25 durch 24 Stunden der Zimmertemperatur ausgesetzt.

Die Producte sämmtlicher 4 Versuche wurden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Wasserstoffströme bei 100—110° C. getrocknet. Die unter Zusatz von Eisenchlorid gewonnenen Niederschläge wurden dann noch in Luft mehrere Stunden hindurch auf 100—110° C. erhitzt, wobei sie keine Gewichtszunahme zeigten und schliesslich ein Theil derselben in der Platinschale verbrannt, wobei sie sich als vollkommen aschefrei erwiesen.

IV. Versuchsreihe.

V_{Fe} = Volum von 10⁰/₀-iger Eisenchloridlösung; die übrigen Abkürzungen haben die bereits bekannte Bedeutung.

Nr.	V_F	V_{Phl}	V_{Fe}	V_{HCl}	P_F	P_{Phl}	P_{P_i}	Differenz	
								in g	in 0/0
22	13	30	15	29	0·1248	0·189	0·278	0·043	18·3
23	13	30	—	22	0·1248	0·189	0·235		
24	13	30	15	29	0·1248	0·189	0·264	0·024	10·0
25	13	30	—	22	0·1248	0·189	0·240		

Es zeigt sich somit, dass bei Gegenwart eines schwach oxydirenden Agens, wie es das Eisenchlorid ist, mehr an Condensationsproduct erhalten wird, als ohne Oxydationsmittel. Wir fassen dies als Folge einer schon in der Reaktionsflüssigkeit durch das Eisenchlorid bewirkten Oxydation auf. Diese geht begreiflicherweise in der Hitze weiter als in der Kälte und selbst bei gewöhnlicher Temperatur weiter als durch den Luft-sauerstoff in der Wärme. Es ist daher verständlich, dass diese bereits verhältnissmässig stark oxydirten Producte beim Erhitzen in Luft keine weitere Gewichtszunahme mehr erfahren.

Die durch Eisenchlorid oxydirten Producte sind äusserlich von den unter normalen Umständen entstandenen nicht zu unterscheiden.

Nach diesen Erfahrungen lag es uns zunächst ob, die II. Versuchsreihe von Neuem derart durchzuführen, dass die Niederschläge mittelst Alkohol gereinigt und, soweit dies möglich, unoxydirt zur Wägung kamen. Sie wurden daher — im Übrigen gleich dargestellt — mit Wasser wie früher, sodann mit Alkohol, so lange dieser noch merklich gefärbt abließ, und schliesslich, obzwar dies nicht unbedingt nöthig ist, mit Äther gewaschen, welcher anscheinend niemals etwas aufnahm. Die Filtrirröhren sammt den darauf befindlichen Niederschlägen wurden in einem Strome reinen und trockenen Wasserstoffs bis zur Gewichtsconstanz, d. i. 6 bis 10 Stunden auf 100° bis 120° C. erhitzt. Wir haben uns überzeugt, dass die in Wasserstoff bei 100—110° C. gewichtsconstant gewordenen Niederschläge selbst auf 130° im Wasserstoff erhitzt werden können, ohne hiebei ihr Gewicht merklich zu ändern. Das Trocknen dauert auffallend lange. Den zur gleichzeitigen Aufnahme von 6 Filtrirröhren eingerichteten Trockenapparat näher zu beschreiben, halten wir für unnöthig. Doch sei bemerkt, dass wir mit Rücksicht auf den Zweck dieser Versuche für guten Schluss der nothwendigen Kautschukverbindungen sorgten und den beschickten Trockenapparat nicht früher erhitzen, als bis die Luft in demselben vollständig durch Wasserstoff verdrängt war. Nichtsdestoweniger ist nicht ganz ausgeschlossen, dass während der langen Trockenzeit durch die Wände der Kautschukschläuche kleine Mengen von Luftsauerstoff hineindiffundirten.

Nach den Ergebnissen der V. Serie bleiben die früher aus der II. Versuchsreihe gezogenen Schlüsse aufrecht. Die Gewichte der Niederschläge, bezogen auf 1 g Furfurol, beziehungsweise Phloroglucin, sind jedoch bis auf den vereinzelt Fall Nr. 30 durchwegs, und zwar in der überwiegenden Zahl der Versuche beträchtlich niedriger, als die analogen Werthe der correspondirenden Fälle der II. Reihe. Dies ist überall bedingt durch die Art der Trocknung, welche eine Oxydation der Niederschläge so gut wie ausschloss, und in jenen Fällen (26—31), wo kein

V. Versuchsreihe.

(P_{Pr}^H = Gewicht des in H, P_{Pr}^L = Gewicht des in Luft getrockneten Productes;
 $P_{Pr}^H : P_F$ = Menge des unoxydirten Productes für je 1g Furfurol; $P_{Pr}^H : P_{Phl}$
 = Menge des unoxydirten Productes für je 1g Phloroglucin; die übrigen
 Zeichen haben die bereits bekannte Bedeutung).

Nr.	V _F	V _{Phl}	V _{HCl}	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}^H	P_{Pr}^L	P_{Alk}	$P_{Pr}^H : P_F$	$P_{Pr}^H : P_{Phl}$
26	15	90	52·5	0·144	0·567	1:3	0·2745		0·025	1·906	
27	10	40	25	0·096	0·252	1·5:3	0·1805		0·013	1·880	
28	25	100	62·5	0·240	0·630	1·5:3	0·4545	0·4630	0·029	1·892	
29	15	45	30	0·144	0·283	2:3	0·274		0·010	1·902	
15	25	40	32·5	0·240	0·252	3·75:3	0·435		0·006	1·812	
30	20	30	25	0·192	0·189	4:3	0·3435		0·007	1·788	1·812
31	30	40	35	0·288	0·252	4·5:3	0·4855	0·4961	0·003	1·686	1·927
32	20	20	20	0·192	0·126	6:3	0·2545	0·2605	0		2·020
33	15	10	17·5	0·144	0·063	9:3	0·129		0		2·047
34	30	15	22·5	0·288	0·0945	12:3	0·196		0		2·074

Überschuss von Furfurol angewendet wurde, nebenher auch durch die Entfernung der in Alkohol löslichen Nebenproducte vor der Wägung. Die Menge dieser nebenher entstehenden Körper steigt, wie aus der nachfolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, mit dem über das Verhältniss 5 Mol. Furfurol : 3 Mol. Phloroglucin angewandten Überschusse des Phenols. Nur Nr. 30 macht hievon eine Ausnahme. Die Zahlen in den mit P_{Phl} und P_{Alk} überschriebenen Spalten sind aus den gleichnumerirten Versuchen der V. Versuchsreihe für $P_F = 0·288$ umgerechnet.

Wahrscheinlich würde dieser in Alkohol lösliche Antheil der Reactionsproducte bei genauer Einhaltung des zuletzt genannten molecularen Gewichtsverhältnisses der Muttersubstanzen gar nicht mehr auftreten. Sicher ist, dass die Nieder-

Nr. des Versuches	P_F	P_{Phl}	$P_{Phl} - \frac{3 \cdot 126}{5 \cdot 96} P_F$	P_{Alk}
26	0·288	1·134	0·907	0·05
27	0·288	0·756	0·529	0·039
28	0·288	0·756	0·529	0·038
29	0·288	0·566	0·339	0·020
15	0·288	0·302	0·075	0·007
30	0·288	0·283	0·056	0·010
31	0·288	0·252	0·052	0·003

schläge, welche bei stärker vorwaltendem Furfurol aus Phloroglucin entstehen, an Alkohol keine wägbaren Substanzmengen abgeben. Diese auffallende Proportionalität zwischen überschüssigem Phloroglucin und löslichen Nebenproducten, welche vielleicht noch deutlicher hervorgetreten wäre, wenn wir den Alkohol in einer indifferenten Atmosphäre verdampft und den Rückstand gerade so wie die unlöslichen Hauptproducte während des Trocknens vor etwaiger Oxydation geschützt hätten, könnte die Vermuthung wachrufen, dass dieselben ausschliesslich aus dem Phloroglucin durch die Wirkung der Salzsäure entstanden seien. Unseres Wissens wird aber Phloroglucin durch starke Salzsäure zu Phloroglucid condensirt.¹ Die fraglichen Substanzen, braune, amorphe, leicht zerreibliche Massen, erwiesen sich jedoch im Gegensatze zu diesem zum weitaus grössten Theile als in Alkalien unlöslich und die geringfügige Menge, welche ins braungefärbte, alkalische Filtrat überging, wurde durchaus nicht krystallinisch, sondern in Form humusartiger, brauner Flocken gefällt. Dieser Versuch wurde mit der gesammten Menge der in Alkohol löslichen Körper an gestellt, welche bei den einzelnen Versuchen abgefallen waren. Wir müssen vorläufig die immerhin nebensächliche Frage, ob

¹ Auch in der Kälte?

Furfurol an der Bildung dieser Nebenproducte betheiligt ist, offen lassen. Aus der Constatirung ihrer Gegenwart in den rohen Condensationsproducten und der Abhängigkeit ihrer Menge von den während der Condensation vorhandenen Phloroglucinüberschüsse, welche, falls die Reaction zur Bestimmung von Furfurol verwendet werden soll, nicht anders als variabel sein können und schliesslich der Unlöslichkeit der Hauptproducte in Alkohol folgt die unbedingte Nothwendigkeit, die rohen Condensationsproducte mit Alkohol erschöpfend zu waschen, falls man aus ihrem Gewichte auf die ursprünglich vorhanden gewesenen Furfurolmengen richtig schliessen will.

Unsere bisher angeführten grösseren Versuchsreihen hatten einen doppelten Zweck. Sie sollten einen möglichst vollständigen Einblick in den Verlauf der Condensation des Furfurols mit Phloroglucin bei möglichst wechselnden Mengenverhältnissen der beiden Verbindungen gewähren; sie sollten aber auch die Grundlage für die analytische Verwerthung der Reaction schaffen. Für die Furfurolbestimmung verwerthbar sind bloss jene Versuche der V. Reihe, bei welchen ein Überschuss von Phloroglucin angewendet worden war. Das Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und unlöslichem Condensationsproduct hatte sich als genügend constant erwiesen. Zur Ableitung eines richtigen Factors, mit welchem die ermittelte Niederschlagsmenge multiplicirt die zu bestimmende Furfurolquantität möglichst genau liefern soll, schienen uns die angestellten Versuche nicht zahlreich genug. Wir haben daher eine VI. Versuchsreihe unter Einhaltung eines wechselnden, jedoch mässigen Phloroglucinüberschusses ausgeführt. Das Furfurol wurde für jeden einzelnen Versuch gewogen und je nach der Menge desselben in 50 bis 100 *cm*³ 12^o/_o-iger Salzsäure gelöst. Das Phloroglucin wurde wie immer als $\frac{1}{20}$ -normale Lösung angewendet und nach dessen Zusatz noch soviel 36^o/_o-ige Salzsäure hinzugefügt, dass die ganze Reactionsmasse 12^o/_o HCl enthielt. Das Reactionsgemisch blieb 40 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschenen Niederschläge wurden bei 100—120° im Wasserstoffstrome getrocknet.

Unter den in der VI. Reihe eingehaltenen Versuchsbedingungen liefert demnach 1 Theil Furfurol im Durchschnitte

VI. Versuchsreihe.

Nr. des Ver- suches	P_F	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr} : P_F$
35	0·0939	0·252	4 : 8·2	0·1763	1·877
36	0·1152	0·252	4 : 6·7	0·2182	1·894
37	0·138	0·252	4 : 5·5	0·2610	1·891
38	0·1787	0·315	4 : 5·4	0·3359	1·879
39	0·1855	0·315	4 : 5·2	0·3475	1·873
40	0·0768	0·126	4 : 5	0·1445	1·883
41	0·096	0·126	4 : 4	0·1822	1·898
42	0·144	0·189	4 : 4	0·272	1·882

1·885 Theile des Niederschlages mit einer maximalen Abweichung von 0·6⁰/₀ dieses Mittelwerthes. Aus der II. Versuchsreihe Nr.: 1 bis 5 ergibt sich für je 1 Theil Furfurol im Durchschnitte 1·998 Theile des nicht mit Alkohol gewaschenen, in Luft getrockneten Niederschlages mit einer maximalen Abweichung von 0·95⁰/₀ dieses Mittelwerthes.

Das Verhältniss zwischen dem Gewichte des Furfurols und dem des Condensationsproductes, wie wir soeben gezeigt, nahezu constant bei mässigem Phloroglucinüberschusse, ändert sich jedoch und sein Betrag wird merklich kleiner, wenn man die Menge des Phloroglucins über eine gewisse Grenze hinaus ansteigen lässt. Dies geht ganz deutlich aus der nachstehenden Versuchsreihe hervor, bei welcher jedesmal 10 cm^3 Furfurol-lösung, enthaltend 0·09066 g des Aldehyds und wie gewöhnlich $\frac{1}{20}$ -normale Phloroglucinlösung verwendet wurde. Die Niederschläge wurden auch hier wie bei allen nachfolgenden Versuchen so behandelt, wie in der VI. Versuchsreihe. Im Übrigen wurden die bereits bekannten Versuchsbedingungen eingehalten.

VII. Versuchsreihe.

Nr. des Ver- suches	PF	P_{Phl}	Q	P_{Pr}	$P_{Pr} : PF$
43	0·09066	0·3150	4 : 10·5	0·171	1·897
44	0·09066	0·4725	4 : 12·6	0·168	1·853
45	0·09066	0·5292	4 : 18·9	0·166	1·831

Diese Verminderung der Niederschlagsmengen im Verhältnisse zum Furfurol bei übermässig steigenden Phloroglucinüberschüssen steht mit der schon einmal erwähnten Beobachtung im Einklange, dass die wässerigen Filtrate so entstandener Niederschläge und namentlich ihre ersten Waschwässer immer unvergleichlich mehr gefärbt sind, als wenn zu grosser Überschuss des Phloroglucins vermieden wurde. Es entstehen neben den unlöslichen Hauptproducten in solchen Fällen demnach nicht bloss in Alkohol lösliche, in Wasser hingegen unlösliche Nebenproducte, sondern auch solche, die sich in Wasser lösen. Für die analytische Verwerthung der Reaction ist dies nicht unwichtig. Um mit der Phloroglucinmethode exacte Furfurolbestimmungen auszuführen, wird es nothwendig sein, durch einen Vorversuch approximativ die Menge Furfurol zu ermitteln, welche das Untersuchungsobject enthält, oder bei der Destillation mit Salzsäure nach Flint und Tollens liefert, um die zur richtigen Fällung nothwendige Menge Phloroglucin beiläufig berechnen zu können. Man wird nie weniger als das $1\frac{1}{4}$, nie mehr als etwa das 3-fache vom Gewichte des zu erwartenden Furfurols an Phloroglucin zu verwenden haben. Ist schon durch die Art des Objectes die Furfurolmenge innerhalb gewisser Grenzen gegeben, so entfällt natürlich der Vorversuch.

Bei den in der Kälte durchgeführten quantitativen Condensationsversuchen haben wir in der Mehrzahl der Fälle die Reactionsmasse 40 bis 48 Stunden stehen gelassen, bevor wir filtrirten. Wir haben uns jedoch überzeugt, dass bereits nach

12 Stunden dieselben Niederschlagsmengen erhalten werden, wie nach 2 Tagen. Bei weiterer Verringerung der Reaktionsdauer nimmt — *ceteris paribus* — das Gewicht der Niederschläge merklich ab. Bei sehr langem, d. i. vieltägigem Stehen wachsen die Niederschlagsmengen, falls überschüssiges Phloroglucin vorhanden. Die oben angegebene Constante gilt daher nur für 12- bis 48-stündiges Stehenlassen der Mischung.

Den Einfluss der Zeit auf die Menge des Endproductes zeigt die VIII. Versuchsreihe, bei welcher wieder $\frac{1}{10}$ -normale Furfurol- und $\frac{1}{20}$ -normale Phloroglucinlösung verwendet und im Übrigen die bereits bekannten Bedingungen eingehalten wurden.

Bei den Versuchen mit dem molecularen Gewichtsverhältnisse 3 : 2 — Nr. 49, 50 und 51 — war sowohl die Furfurol-, als auch die Phloroglucinreaction im Filtrate erst nach 60-stündiger Berührung des Niederschlages mit seiner Mutterlauge vollständig verschwunden, nach 12 Stunden war noch schwache, nach $\frac{1}{4}$ Stunde noch eine sehr starke Furfurolreaction zu erhalten. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass innerhalb 60 Stunden die Menge des Niederschlages zunimmt.

VIII. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	PF	PPhl	Q	Reaktionsdauer in Stunden	PPr	PPr : PF
46	0·144	0·189	1 : 1	1	0·225	1·569
47	0·144	0·189	1 : 1	12	0·272	1·889
48	0·096	0·126	1 : 1	22 × 24	0·201	2·094
49	0·144	0·126	3 : 2	0·25	0·218	1·514
50	0·144	0·126	3 : 2	12	0·240	1·667
51	0·144	0·126	3 : 2	60	0·243	1·688

Es lag nahe, die Reaction durch Temperaturerhöhung zu beschleunigen. Wir haben daher in der IX. Versuchsreihe die fertige Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf 2 Stunden im Wasserbade bei 80—85° C. stehen und

dann ausserhalb des Wasserbades erkalten lassen, bevor wir den Niederschlag in der bereits beschriebenen Weise weiter verarbeiteten. Das Reaktionsgemisch wurde wie gewöhnlich in gut schliessenden Glasstöpselflaschen hergestellt und die eingesetzten Stöpsel während des Erhitzens festgebunden. Diesmal wurde auch — obzwar aus den früheren Versuchen ein Einfluss des Volumens auf die Niederschlagsmengen nicht ersichtlich geworden war — das Volum der Mischung constant gehalten. Bei Versuch Nr. 52 und 53, wo das Furfurol als $\frac{1}{10}$ -normale, wässrige Lösung angewendet wurde, fügten wir nach Zusammenbringen mit der $\frac{1}{20}$ -normalen, wässrigen Phloroglucinlösung wie gewöhnlich so viel 36 $\frac{0}{0}$ -ige Salzsäure hinzu, dass der Gehalt des Ganzen an HCl 12 $\frac{0}{0}$ betrug, und ergänzten mit 12 $\frac{0}{0}$ -iger Salzsäure auf 200 cm^3 . Bei den übrigen Versuchen, wo das Furfurol gewogen wurde, lösten wir dasselbe in 100 cm^3 12 $\frac{0}{0}$ -iger Salzsäure, fügten die Phloroglucinlösung, die Hälfte derselben an 36 $\frac{0}{0}$ -iger Säure hinzu und ergänzten schliesslich auf 200 cm^3 .

IX. Versuchsreihe.

Nr. des Versuches	P_F	P_{PhI}	Q	P_{Pr}^H	$PPr : PF$
52	0·096	0·126	4 : 4	0·1775	1·849
53	0·096	0·189	4 : 6	0·1770	1·844
54	0·0672	0·126	4 : 5·7	0·1250	1·860
55	0·1344	0·189	4 : 4·3	0·2500	1·860
56	0·1248	0·189	4 : 4·6	0·2330	1·867
57	0·0792	0·126	4 : 4·9	0·1450	1·831
58	0·0985	0·189	4 : 5·8	0·1820	1·848
59	0·1182	0·189	4 : 5	0·218	1·844
60	0·1459	0·504	4 : 10·7	0·2900	1·988
61	0·1459	0·756	4 : 16	0·3010	2·063

Die vorstehende Versuchsreihe ergibt aus Nr. 52—59 für je 1g Furfurol im Mittel 1·853g Niederschlag mit einer Maximalabweichung von 0·75 $\frac{0}{0}$ vom Mittelwerthe. Bei der Berechnung

dieses Werthes wurde der Versuch Nr. 57 ausgeschlossen, welcher wohl in Folge irgend eines Arbeitsfehlers eine abnorm niedrige Niederschlagsmenge geliefert hatte. Das aus den Versuchen der IX. Reihe abgeleitete Gewichtsverhältniss zwischen Furfurol und Product ist nicht unbeträchtlich kleiner als der analoge Werth der VI. Reihe. Dies ist jedoch, wie wir uns durch Versuch Nr. 62 überzeugt haben, nicht durch die Bildung grösserer Mengen von in Alkohol löslichen Nebenproducten hervorgerufen.

Versuch Nr. 62. Wir haben 0.7322 g Furfurol, gelöst zu 125 cm^3 , mit 0.8534 g Phloroglucin, gelöst zu dem gleichen Volum wässriger Lösung, und 125 cm^3 36 $\frac{0}{0}$ -iger Salzsäure in der Kälte gefällt und aus dem nach 48 Stunden abfiltrirten Niederschlage 0.079 g alkohollösliches Product gewonnen. Als wir den genau gleichen Versuch, jedoch in der Wärme, so wie in der IX. Reihe, ausführten, hinterliess der Waschalkohol 0.018 g Rückstand, also nicht einmal den vierten Theil der sich aus dem in der Kälte angestellten Parallelversuch ergebenden Menge.

Wir möchten sogar behaupten, dass die vielleicht vorübergehend gebildeten löslicheren Condensationsproducte durch die Wirkung der warmen Salzsäure eine weitere Condensation erleiden, derart, dass sie in unlösliche Körper umgewandelt werden. Dann müsste man bei Versuchen, welche so eingerichtet sind, dass sie in der Kälte relativ viel lösliche und entsprechend weniger unlösliche Reactionsproducte gegeben hätten, in der Wärme eine relativ grössere Menge der letzteren finden, vorausgesetzt, dass die unzweifelhaft vorhandenen Momente, welche nach entgegengesetzter Richtung wirken, nicht auch in diesen Fällen überwiegen. Wir sehen in der That, dass bei den Versuchen Nr. 60 und 61, wo besonders grosse Phloroglucinüberschüsse zur Verwendung kamen, welche, wie wir bereits wissen, in der Kälte durchgeführt, erheblich weniger unlöslichen Niederschlag hätten entstehen lassen, in der Wärme nicht unbeträchtlich mehr davon gegeben haben.

Warum bei Anwendung bloss mässiger Phloroglucinüberschüsse in der Wärme (Versuch Nr. 52—59) weniger unlöslichen Productes entsteht als in der Kälte (Versuch Nr. 26—29 und 35—42) können wir nicht genau angeben. Doch vermuthen wir, dass bei den von uns eingehaltenen mässig hohen Temperaturen

eine dem Condensationsvorgange entgegengesetzte Reaction, ein hydrolytischer Process, sich geltend zu machen beginnt, der bei weiter gesteigerter Temperatur noch grössere Mengen der Condensationsproducte unter Aufnahme der Elemente des Wassers in wasserlösliche Zersetzungsproducte, welche weder Phloroglucin noch Furfurol zu sein brauchten, zu zersetzen vermöchte. Damit würde auch Counciler's Angabe übereinstimmen, welcher fand, dass beim Erhitzen von Furfurol mit Phloroglucin und Salzsäure auf 150° viel weniger Niederschlag erhalten wird als in der Kälte.

Das wesentliche Ergebniss des vorliegenden Theiles unserer Untersuchung lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen.

1. Bei Gegenwart von 12 $\%$ -iger Salzsäure condensirt sich Phloroglucin ausnehmend leicht schon in der Kälte, noch leichter in der Wärme mit Furfurol zu dunkelgefärbten, unlöslichen Verbindungen.

2. Die Condensation erfolgt nicht nach den bisher für andere Aldehyde und Phenole bekannt gewordenen Regeln.

3. Es gibt ein Gewichtsverhältniss, in welchem sich Furfurol und Phloroglucin bei längerer Reaktionsdauer vollständig gegenseitig ausfällen, d. i. 3 Moleculargewichte Furfurol zu 2 Moleculargewichten Phloroglucin. Bei Variation des Gewichtsverhältnisses nach der einen oder nach der anderen Seite kann jedoch bis zu einer gewissen, nicht scharf hervortretenden Grenze sowohl mehr Phloroglucin, als auch mehr Furfurol in die Reaction eintreten, als der genannten Relation der Bestandtheile entspricht.

4. Wendet man auf je 1 Gewichtstheil Furfurol 1.25 bis etwa 3 Gewichtstheile Phloroglucin, als wasserfrei gerechnet, an, so sind, wenn als Condensationsmittel 12 $\%$ -ige Salzsäure dient, bei Einhaltung gewisser Bedingungen die Gewichte der erhaltenen Niederschläge den verwendeten Furfurolmengen genügend proportional, um die Reaction als Grundlage eines Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Furfurol ansehen zu können.

5. Die bei Gegenwart von Salzsäure entstehenden Condensationsproducte des Furfurols und Phloroglucins sind chlorhaltig. Sie geben schon in der Kälte einen Theil ihres Chlors als Chlorwasserstoff an Wasser ab, während ein anderer Antheil in der Verbindung verbleibt.

6. Die von Counciler angegebenen Beziehungen zwischen Furfurol und dessen Phloroglucincondensationsproduct sind nicht richtig, theils weil das von diesem verwendete Phloroglucin mit Furfurol condensirbares Diresorcin enthalten hat, theils weil die Oxydation des Condensationsproductes beim Trocknen in Luft, welche hier constatirt wurde, nicht hintangehalten wurde, theils endlich, weil in Alkohol lösliche Nebenproducte der Reaction, welche in wechselnder Menge auftreten, aus dem Endproducte nicht entfernt wurden.

7. Das Methylfurfurol aus Rhamnose verhält sich zu Furfurol anders als das Furfurol.
