

Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose)

Von

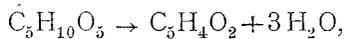
Robert Kremann und Hermann Klein

(Mit 2 Textfiguren)

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. November 1916)

Bekanntlich beruht die quantitative Bestimmung von Pentosen auf der Tatsache, daß diese bei der Destillation mit starker Salz- oder Schwefelsäure quantitativ in Furfurol übergeführt werden, dessen Menge im Destillat durch Fällung mit Phenylhydrazin, Pyrogallol, Phloroglucin, Barbitursäure oder am zweckmäßigsten mit Semioxamazid bestimmt werden kann. Betrachten wir das Reaktionsschema der Furfurolbildung aus Pentosen:



so sehen wir, daß es sich um eine reine Wasserabspaltung handelt. Ähnlich wie es z. B. bei der Esterbildung aus organischen Säuren mit einem großen Alkoholüberschuß der Fall ist, nimmt die anorganische Säure selbst an der Reaktion scheinbar nicht teil.

Es lag nun der Gedanke nahe, daß der Vorgang der Furfurolbildung in wässriger Lösung, ähnlich wie der der Esterbildung unter den oben erwähnten Bedingungen, ein freiwillig und praktisch vollständig verlaufender Vorgang ist, der bei entsprechend hoher Temperatur und infolge gleichzeitiger katalytischer Beschleunigung durch Wasserstoffionen mit einer meßbaren Geschwindigkeit verläuft, die ausreichend ist, daß

die Furfurolbildung aus Pentosen zu einer quantitativen Bestimmungsmethode Verwendung finden kann.

Zwecks Prüfung der einschlägigen Verhältnisse haben wir die Furfurolbildung aus einer 0·35 molaren Arabinose-lösung bei 95° in geschlossenen Gefäßen in 3·13, 1·57 und 0·313 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 2·90 norm. Salzsäure zeitlich verfolgt.

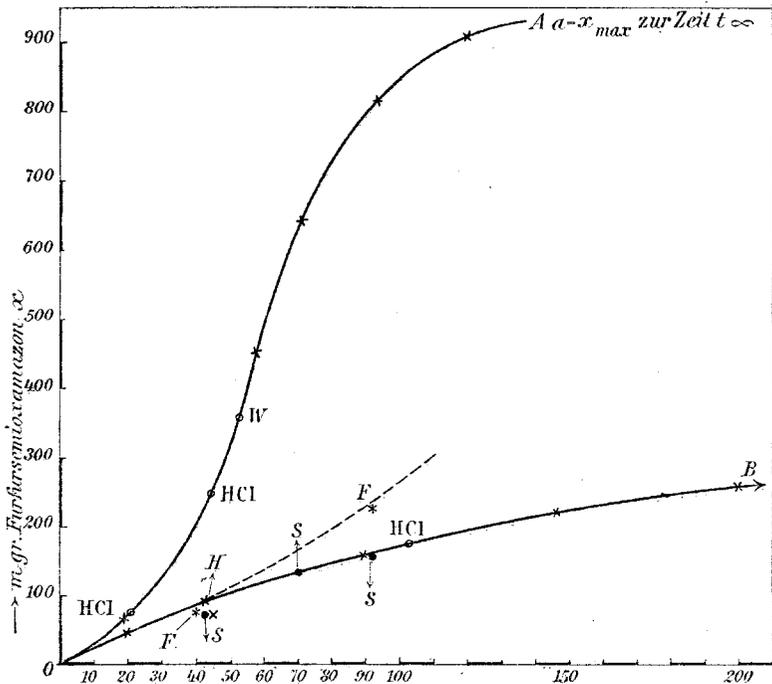


Fig. 1.

Die bei den Versuchen mit 3·13 norm. H_2SO_4 , beziehungsweise 2·9 norm. HCl — solche Säurekonzentrationen entsprechen ungefähr den bei der quantitativen Pentosebestimmung verwendeten Säurekonzentrationen (zirka 12 prozentige HCl) — zu verschiedenen Zeiten entstandenen Mengen Furfurol, ausgedrückt in Milligramm Furfursemioxamazon, sind in Fig. 1 in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer graphisch dargestellt.

Die Versuche mit 3·13 norm. H_2SO_4 sind in der Fig. 1 mit \times eingetragen (Versuche der Tabelle I). Für die weitere

Deutung der Versuchsergebnisse ist die Bemerkung nötig, daß die Glasphiolen, in welche die stets identische Lösung des Reaktionsgemisches eingeschlossen wurde, teils neue, teils zu unseren Versuchen bereits verwendete waren. Letztere wurden dann jedesmal vor dem neuen Gebrauch mit Chromatschwefelsäure von dem an den Gefäßwänden gebildeten braunschwarzen Belag reingewaschen.

Bei Betrachtung der in Fig. 1 dargestellten Versuchsergebnisse sieht man ein ganz überraschendes Resultat. Trotz gleicher Versuchsbedingungen ordnen sich die Versuche in zwei streng voneinander zu scheidende dx/dt -Kurven *A* und *B*, ohne daß man von vornherein sagen kann, aus welchen Gründen bei den einzelnen Versuchen die Punkte in die eine oder die andere Kurve fallen. Es handelt sich also hierbei nicht etwa um allgemein unreproduzierbare Versuche, sondern lediglich um zwei Reaktionsmöglichkeiten, von denen nach Umständen die eine oder die andere eintritt, ohne daß man es in der Hand hat, die eine oder die andere willkürlich zu erzwingen.

Das Bild der Erscheinungen ist ein ganz gleiches, wenn man die Versuche unter sonst gleichen Umständen in 2·9 norm. HCl statt in 3·13 norm. H₂SO₄ durchführt. Die Versuchsergebnisse fallen entweder in die Kurve *A* oder *B* (siehe die Punkte \circ in Fig. 1 und die Werte der Tabelle II des experimentellen Teiles).

Da wir für beide Lösungen praktisch annähernd gleiche Wasserstoffionenkonzentration annehmen können, dürfen wir schließen, daß die spezifische Natur der Säure, also ihr Anion, für den gesamten Erscheinungskomplex ohne Bedeutung ist, sondern daß dieser vielmehr bedingt wird durch die Wasserstoffionen und deren Konzentration.

Betrachten wir nun den Typus der beiden Kurven *A* und *B*.

Nach dem eingangs Gesagten war anzunehmen, daß die Furfurolbildung aus Arabinose in wässriger Lösung, also einem starken Wasserüberschuß, den Gesetzen einer Reaktion erster Ordnung gehorchen würde, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wasserstoffionenkonzentration sein würde.

Die Kurve *A* zeigt einen für autokatalytische Vorgänge typischen Verlauf. Wir haben daher die dieser Kurve entsprechenden Versuche an der Formel

$$dx/dt = (k_1 + k_2 x)(a - x)$$

geprüft. In integrierter Form lautet diese:

$$\frac{1}{k_1 + k_2 a} \ln \frac{a(k_2 x + k_1)}{k_1(a - x)} = t.$$

Setzen wir für

$$k_2 = \frac{k_1}{a - 2x_m}$$

und für

$$a - 2x_m = R,$$

wo x_m die Menge des dem Wendepunkt der Kurve entsprechenden Umsatzes (Niederschlages) bedeutet, wird

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \frac{R}{2a - 2x_m} \cdot \ln \frac{a}{R} (x - R)(a - x). \quad (1)$$

Für die besprochenen Versuche hat x_m den Wert 360 mg (o Punkt *W* in Fig. 1).

Wie aus den Tabellen I und II zu sehen ist, lassen sich die Versuche der Kurve *A* — bis auf die kleinen Werte von t , die also dem Anfang der Reaktion entsprechenden — ziemlich befriedigend durch die Formel (1) ausdrücken. Es scheint also bezüglich der Versuche der Kurve *A* ein ziemlich reiner autokatalytischer Vorgang erster Ordnung vorzuliegen.

Bei Anwendung der Formel erster Ordnung auf die Kurve *B*

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x} \quad (2)$$

— wo a wie oben in Formel (1) die Anfangskonzentration der Arabinose bedeutet, die, ausgedrückt in Milligramm des Furfursemioxamäzonniederschlages, 955 beträgt — ergab sich, daß die Werte von k im Verlauf der Reaktion ziemlich stark abnehmen. Es kann sich also bezüglich der in die Kurve *B* fallenden Versuche keinesfalls um eine reine Reaktion erster Ordnung handeln. Die Abnahme der Konstanten ist wahr-

scheinlich auf den Verlauf einer Nebenreaktion zurückzuführen. Infolge der längeren Reaktionsdauer bei verhältnismäßig hoher Temperatur und gleichzeitiger hoher Säurekonzentration dürften eben Arabinose oder Furfurol oder beide gleichzeitig eine weitergehende Zersetzung in nicht faßbare Zersetzungsprodukte erleiden. Das Hervortreten solcher Nebenreaktionen, also damit das Eintreten des der Kurve *B* entsprechenden totalen Reaktionsverlaufes, dürfte der Wirkung eines sich während der Reaktion unter Umständen bildenden Katalysators bedingt sein (Katalysator *B*).

Was nun den Eintritt des der Kurve *A* entsprechenden Reaktionsverlaufes anlangt, war die Annahme naheliegend, daß hier, indem der erwähnte Katalysator *B* hier nicht in Wirksamkeit tritt (nicht oder nur in untergeordnetem Maße gebildet wird), das gebildete Furfurol selbst der Beschleuniger ist. Einschlägige Versuche (Tabelle III), bei denen dem Reaktionsgemisch von vornherein eine bestimmte Furfurolmenge zugesetzt war, ergaben jedoch, daß diese Vermutung nicht zutreffen kann. Denn die bei diesen Versuchen zu verschiedenen Zeiten neugebildeten Mengen Furfurol sind nicht größer als den Werten der Kurve *A* entspricht, sondern geradezu kleiner und entsprechen mehr oder minder den Punkten der Kurve *B*: (Versuche *F* der Fig. 1).

Es supponiert also bei diesen Versuchen wieder die Wirksamkeit des Katalysators *B*.

Da sich die der Kurve *A* entsprechenden Versuchsergebnisse aber in einiger Annäherung durch die Formel (1) ausdrücken lassen, ist anzunehmen, daß sich während der Reaktion proportional der gebildeten Menge Furfurol ein Beschleuniger bildet (Katalysator *A*), der den Kurvenverlauf *A* bedingt.

Zusammenfassend lassen sich also die bisher besprochenen Versuchsergebnisse etwa folgendermaßen deuten:

1. Bei 95° kann in Arabinoselösungen höherer Wasserstoffionenkonzentration sich je nach Umständen, die jedoch nicht regelbar sind, im Verlaufe der Reaktion entweder ein positiver Katalysator *A* bilden, der die Furfurolbildung also autokatalytisch beschleunigt, oder ein Katalysator *B*, der

Nebenreaktionen beschleunigt, die zur Zersetzung der reagierenden Stoffe führen, so daß im letzteren Falle schließlich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfurol gebildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Menge Arabinose entspricht.

Dieses Ergebnis steht natürlich durchaus nicht im Widerspruch mit der Tatsache der Durchführbarkeit einer exakten quantitativen Pentosebestimmung durch quantitative Überführung in Furfurol vermittels Destillation in zirka 12prozentiger Salzsäure. Denn bei diesem Vorgang wird das im ersten Moment gebildete Furfurol durch Abdestillieren entfernt, durch Gleichgewichtsstörung mit konstanter Anfangsgeschwindigkeit gearbeitet, der gesamte Vorgang beschleunigt und in verhältnismäßig kurzer Zeit zu Ende geführt. Bei unseren Versuchen dagegen bleibt das gebildete Furfurol im Reaktionsgemisch und die Reaktionszeiten sind enorm viel größere.

Um den einen oder den anderen der beiden erwähnten Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen, wurden einige Versuche angestellt, bei denen kleinere oder größere Mengen der bei den oben beschriebenen Versuchen sich bildenden braunen bis schwarzen, festen Reaktionsprodukte unter sonst gleichen Versuchsbedingungen anwesend waren, da in diesen das Vorhandensein der erwähnten Katalysatoren vermutet wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Rückstände der Abdestillation von Furfurol von mehreren Versuchen gesammelt, am Wasserbad eingedampft — in der Natur der Sache lag es, daß dieselben neutral waren, indem vor der Abdestillation des zur Zeit t gebildeten Furfurols die Reaktionsflüssigkeit neutralisiert werden mußte — und von dem gewonnenen Pulver dem Reaktionsgemisch etwas von vornherein zugesetzt (Tabelle IV und Fig. 1, Versuche S). Andererseits wurde zu einem neuen Versuch eine Glasphiole verwendet, die von einem früheren Versuche her mit einem braunen Belag an den Gefäßwänden behaftet war und statt der sonst angewendeten Reinigung mit Chromatschwefelsäure, mit Wasser ausgespült und getrocknet worden war (Tabelle IV und Fig. 1, Versuch H).

Von allen diesen Versuchen fiel aber keiner, wie aus Fig. 1 zu sehen ist, in die autokatalytische Kurve *A*, sondern alle nahe in die Kurve *B*.

Es war also auf diese Weise nicht möglich, die Katalysatoren in ihrer Wirksamkeit zu fassen. Möglicherweise sind sie saurer Natur und werden durch die oben erwähnte Neutralisation unwirksam gemacht.

Die analogen Versuche der Furfurolbildung aus Arabinose in wässriger Lösung bei 95° in 1·57norm., beziehungsweise

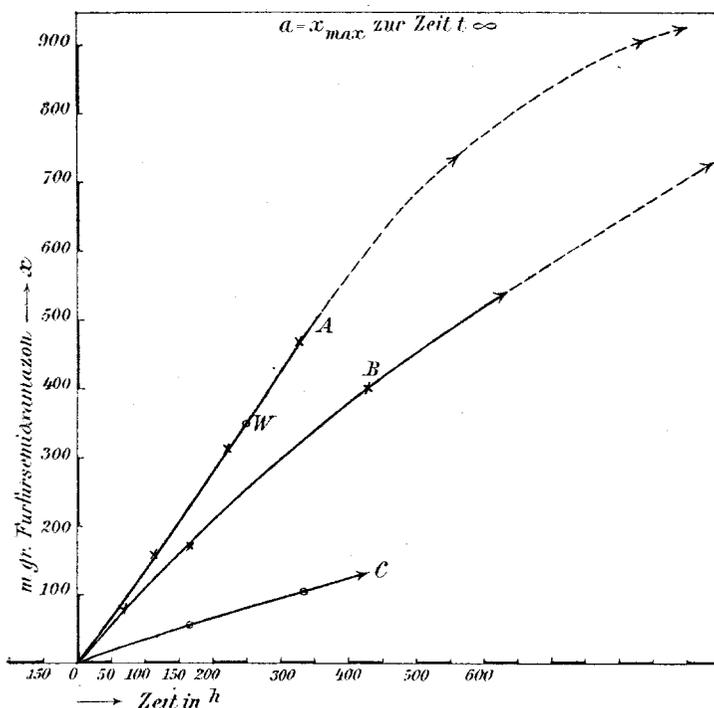


Fig. 2.

0·313norm. Schwefelsäure (Tabellen V und VI) sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Man sieht, daß auch bei den Versuchen in 1·57norm. H_2SO_4 sich die einzelnen Werte von x sich in zwei scharf voneinander getrennte Kurven *A* und *B* ordnen lassen, von denen die obere *A* wieder dem Charakter einer autokatalytischen Reaktion zu entsprechen scheint. Doch sind, wie Tabelle V zeigt, die Werte von k , berechnet nach Formel (1),

durchaus nicht konstant. Dagegen lassen sich die der Kurve *B* angehörigen Versuche gut durch die Formel (2) für eine Reaktion erster Ordnung darstellen.

Während bei den Versuchen mit 3·13 norm. Säure die Kurve *B* einem Endumsatz zustrebt, der nur etwa einem Drittel der maximal bildbaren Menge Furfurol entspricht (infolge der oben erwähnten, weitgehende Zersetzung bedingenden Nebenreaktionen), deutet der Verlauf der Kurve *B* in 1·57 norm. Säure die Möglichkeit der Erreichung eines Endzustandes an, bei dem praktisch die gesamte mögliche Menge Furfurol gebildet wird, ebenso wie es der Fall ist beim Eintreten des Reaktionsverlaufes nach Kurve *A*, sowohl in 3·13 norm. als 1·57 norm. Schwefelsäure. Das heißt: Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hälfte drückt die erwähnten Nebenreaktionen, beziehungsweise die Bildung des dieselben bedingenden Katalysators *B* auf ein Minimum herab, wenigstens innerhalb des von uns untersuchten Umsatzbereiches.¹

Eine weitere Folge dieser Erscheinung ist das Näherrücken der Kurve *B* an die Kurve *A*. Es macht uns aber den Eindruck, als ob auch andererseits die Kurve *A* herabgedrückt erscheint, d. h. im Sinne obiger Darlegungen, als wenn auch die Bildung des katalytischen Beschleunigers *A* der Furfurolbildung in schwächer saurer Lösung nicht so stark in den Vordergrund treten würde.

Auch die Tatsache, daß sich die Werte der Kurve *A* für 1·57 norm. Säure nicht durch die Formel (1) gut ausdrücken lassen, sprechen dafür, daß die Kurve *A* keine rein autokatalytische mehr ist.

Es scheint also bei der geringeren Säurekonzentration auch die Neigung zur Bildung des Katalysators *A* eine geringere zu sein und auch wenn er gebildet wird, sich der durch ihn beschleunigten Reaktion die einfache Reaktion erster Ordnung merkbar nebenzulagern.

¹ Eine zeitlich weitergehende Verfolgung der Reaktion in 1·57 norm. H_2SO_4 unterblieb wegen der hierzu nötigen allzu langen Reaktionszeiten über 500^h.

Zusammenfassend darf über diese Versuche also gesagt werden, daß

2. mit sinkender Säurekonzentration die beiden verschiedenen Kurven *A* und *B* immer näher aneinanderzurücken scheinen, um schließlich in eine einzige, einer Reaktion erster Ordnung entsprechende Kurve zusammenzufallen.

Zwei bei der geringeren Säurekonzentration von 0·313-norm. angestellte Versuche zeigen denn in der Tat auch gute Konstanz für einen Reaktionsverlauf erster Ordnung (Tabelle VI). Weitere Versuche in dieser Reihe unterblieben wegen der hierzu nötigen allzu langen Versuchsdauer. Denn mit sinkender Säurekonzentration nimmt die Geschwindigkeit der Furfurolbildung ganz allgemein ab. Vergleicht man beispielsweise die der Kurve *B* bei 3·13 norm. und 1·57 norm. Säure und der Kurve *C* bei 0·313 norm. Säure, beziehungsweise die der Kurven *A* bei 3·13 norm. und 1·57 norm. Säure gleichen Zeiten, z. B. 100 Stunden, entsprechenden Umsätze x

	Kurve <i>B</i>	Kurve <i>A</i>
	x	
Säure 3·13 norm.....	170 mg	855 mg
» 1·57 norm.....	110 »	130
» 0·313 norm.....	33 mg	
	Kurve <i>C</i>	

so sieht man deutlich, daß für beide Kurventypen die Herabminderung der Wasserstoffionenkonzentration eine symbathgehende Herabminderung der Menge gebildeten Furfurols zur Folge hat.

Es dürfte also aller Wahrscheinlichkeit nach die von vornherein vermutete Proportionalität zwischen der Wasserstoffionenkonzentration und der Geschwindigkeit der Furfurolbildung vorliegen, die aber durch die oben beschriebenen, gleichfalls von der Wasserstoffionenkonzentration abhängigen Nebenreaktionen, ihrerseits bedingt durch die Bildung der Katalysatoren *A* oder *B*, mit steigender Konzentration der Wasserstoffionen in steigendem Maße verwischt wird.

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der beschriebenen Versuche wurden je 5 cm^3 einer $1\cdot054$ molekularen Arabinoselösung, enthaltend 790 mg Arabinose, in Glasphiolen mit ausgezogener Spitze gebracht und dann je 10 cm^3 $4\cdot7$ norm. H_2SO_4 , beziehungsweise $4\cdot43$ norm. HCl , beziehungsweise je 5 cm^3 $4\cdot70$ norm. H_2SO_4 und 5 cm^3 Wasser, beziehungsweise je 1 cm^3 $4\cdot70$ norm. H_2SO_4 und 9 cm^3 Wasser zugegeben und die Glasphiolen zugeschmolzen. Man erhält so Reaktionsflüssigkeiten, die in bezug auf Arabinose $0\cdot35$ molekular waren, in bezug auf Schwefelsäure $3\cdot13$, $1\cdot57$, beziehungsweise $0\cdot313$ normal, in bezug auf Salzsäure $2\cdot9$ normal.

Die so vorbereiteten Glasphiolen wurden nun in Thermostaten bei 95° verschieden lange Zeiten erwärmt und dann etwa eine Viertelstunde an der Luft abkühlen gelassen. Nach dem Ab Sprengen der Spitze wurde die Reaktionsflüssigkeit in Rundkolben gespült und nun mit NaOH neutralisiert, um eine nachträgliche Bildung von Furfurol aus Arabinose während der nun folgenden Destillation zu verhindern.

Vorversuche hatten ergeben, daß alles Furfurol bei der Destillation übergeht, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit überdestilliert wurden. Es wurde also stets auf ein so kleines Volumen eingeengt, bis der Rest im Kolben stark zu stoßen anfang. Man konnte dann sicher sein, daß alles Furfurol in der Tat übergegangen war. In der überdestillierten Furfurolösung und den Spülwässern aus dem Kühler wurde das Furfurol nun nach Kerp und Unger¹ mit Semioxamazid $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NHNH}_2$ in ungefähr $0\cdot5$ molarer Lösung bei 30° bis 40° gefällt. Nach 24 stündigem Stehen (bei stark verdünnten Furfurollösungen nach zwei- bis dreitägigem Stehen) wurde das gefällte Furfursemioamazon auf ein gewogenes Filter gebracht, erst mit kaltem Wasser, sodann mit Alkohol und Äther gewaschen. Die alkoholischen und ätherischen Waschflüssigkeiten wurden in einer gewogenen Platinschale zur Trockene eingedunstet, der Niederschlag mit dem Filter dazu-

¹ Ber., 30, 585, 1897.

gegeben und nach Trocknung bei 110° durch 20 Minuten zur Wägung gebracht.

181 Teilen Furfursemioxamazon entsprechen 96 Teile Furfurol. Da, wie erwähnt, jeder in Verwendung gebrachten Reaktionsflüssigkeit von 15 cm³ ein Gehalt von 790 mg Arabinose entspricht, so würde im Falle vollständigen Umsatzes der Arabinose 955 mg Furfursemioxamazon erhalten werden. Dieser Zahl entspricht also die Anfangskonzentration a der Arabinose, beziehungsweise der Umsatz zur Zeit t_{∞} , im Falle vollständiger Reaktion.

Wir lassen nunmehr unsere Versuchsergebnisse tabellarisch folgen. Die näheren Versuchsbedingungen sind dem Kopf jeder Tabelle ohne weiteres zu entnehmen.

Tabelle I.

Temperatur 95°.

Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1·054 molar + 10 cm³ H₂SO₄ 4·70 normal =
15 cm³ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungsweise 3·13 norm.
H₂SO₄.

Zeit in Stunden	x 1	k nach Formel (2)	k nach Formel (1)
19·5	68	—	—
20·5	50	0·00114	—
43·1	90	0·00100	—
45·6	76	0·00097	—
56·8	447	—	0·0196
71·8	647	—	0·0157
93·0	160	0·00086	—
96·8	826	—	0·0112
120·0	925	—	0·0151
146·25	223	0·00083	—
200·25	255	0·00068	—

1 Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

Tabelle II.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1·054 molar + 10 cm³ HCl 4·43 normal =
 15 cm³ 0·35 molarer Arabinoselösung, beziehungsweise 2·9 norm. HCl.

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)	k_1 nach Formel (1)
21·1	90	—	—
45·8	255	—	0·0161
103·0	172	0·00084	—

Tabelle III.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

Lösung von 0·79 g Arabinose in 5 cm³ einer Furfurolösung vom
 Gehalt von 0·0313 g Furfurol + 10 cm³ H₂SO₄ 4·70 normal.

Die Lösung ist bezüglich Arabinose 0·35 molar, bezüglich Schwefel-
 säure 3·13 normal und enthält Furfurol, das einer Menge von
 $f = 59$ mg Furfursemioxamazon entspricht.

Zeit in Stunden	$x+f$	x^1
41·3	144 mg	85
91·3	276	217

Tabelle IV.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ 1·054 molarer Arabinoselösung + 10 cm³ 4·70 norm. H₂SO₄

a) in einer Phiole mit einem Beschlag brauner Reaktionsprodukte
 (Versuch H);

b) unter Zugabe braunschwarzer Zersetzungsprodukte (Versuche S).

Versuch	Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)
a) H	42·0	73·5	0·00082
b) {	S ₁	70·5	0·00076
	S ₂	135·0	0·00095
b) {	S ₃	160·0	0·00085

¹ Umsatz in Milligramm Furfursemioxamazon.

Tabelle V.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1·054 molar + 5 cm³ H₂SO₄ 4·70 normal +
 5 cm³ Wasser = 15 cm³ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungs-
 weise 1·57 norm. H₂SO₄.

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)	k_1 nach Formel (1)
71·8	77	0·00051	—
117·3	152	—	0·0092
163	177	0·00050	—
328·2	314	—	0·0044
232·8	471	—	0·0035
415	392	0·00055	—

Tabelle VI.

Temperatur 95°. Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit:

5 cm³ Arabinoselösung 1·054 molar + 1 cm³ H₂SO₄ 4·70 normal +
 9 cm³ Wasser = 15 cm³ 0·35 molare Arabinoselösung, beziehungs-
 weise 0·313 norm. H₂SO₄.

Zeit in Stunden	x^1	k nach Formel (2)
167·3	55	0·00015
334·1	110	0·00016

¹ Umsatz in Milligramm Furfursemioamazon.