

# Die Bestimmung des Furfurols bei der Destillation von Pentosen und Uronsäuren mit Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure.

Von  
**L. Fuchs.**

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Zur quantitativen Bestimmung des bei der Destillation nach *Tollens* aus Pentosen und Uronsäuren entstehenden Furfurols werden sowohl Fällungsmethoden (Bildung von Kondensationsprodukten), wie Titrations- und kolorimetrische Verfahren verwendet. Abgesehen von der Tatsache, daß die „*Tollens*-Destillation“ keine quantitativen Furfurolausbeuten liefert und es auch durch verschiedene Abänderungen der Methode nur in vereinzelt Fällen gelang, der Theorie entsprechende Furfurolmengen zu erhalten, können die bisher üblichen Bestimmungsverfahren, besonders wenn es sich um sehr verdünnte Furfurollösungen handelt, nicht voll befriedigen, ja sie können überhaupt versagen.

Erhöhte Furfurolausbeuten wurden von *Pervier* und *Gortner*<sup>1</sup> durch Destillation im Dampfstrom erhalten, doch wirken sich die dabei anfallenden großen Flüssigkeitsmengen (2 bis 3 l) nachteilig aus. Immerhin wurde dieses Verfahren später auch noch von *Hughes* und *Acree*<sup>2</sup> bei gleichzeitiger Verwendung einer mit Kochsalz gesättigten 12%igen Salzsäure vorgeschlagen. *Jayne* und *Sarten*<sup>3</sup> erzielten mit 23 gew.-%iger Bromwasserstoffsäure bei Xylose und Arabinose Furfurolausbeuten, die den theoretischen Werten entsprachen, während *Reeves* und *Munroe*<sup>4</sup> das Furfurol überhaupt nicht abdestillieren, sondern durch einfaches Erhitzen der Pentosen mit 13%iger

<sup>1</sup> *N. C. Pervier* und *R. A. Gortner*, Ind. Engng. Chem. **15**, 1167, 1255 (1923).

<sup>2</sup> *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*, J. Res. nat. Bur. Standards **21**, 327 (1938).

<sup>3</sup> *G. Jayne* und *P. Sarten*, Naturwiss. **28**, 822 (1940); Biochem. Z. **308**, 109 (1941).

<sup>4</sup> *R. E. Reeves* und *J. Munroe*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 551 (1940).

Salzsäure und Xylol am Rückflußkühler die Hauptmenge des Furfurols, das vom Xylol aufgenommen wird, der zersetzenden Einwirkung der Salzsäure entziehen.

Unter den Furfurolbestimmungsmethoden stehen heute die Fällung mit Barbitursäure<sup>5</sup> oder Thiobarbitursäure<sup>6</sup> und die Titration mit Bromid-Bromatlösung<sup>1, 7</sup> im Vordergrund. *Jaymes* und *Sarten*<sup>8</sup> haben diese Verfahren einer kritischen Prüfung unterzogen und die jeder Methode anhaftenden Fehlerquellen aufgezeigt. Die Fällung des Furfurols mit Barbitursäure ist nur innerhalb des Konzentrationsbereiches von 0,01 bis 0,1% Furfurol nahezu quantitativ (90 bis 100%), die gelöst bleibende Menge Furfuryliden-barbitursäure ist jedoch nicht konstant. Man kann daher nicht das Analysenergebnis mittels eines konstanten Löslichkeitsfaktors für den Niederschlag korrigieren, sondern muß empirische Korrekturfaktoren anwenden, wie sie *Jayme* und *Sarten* für Fällungsvolumina von 500 ml in einer Tabelle<sup>9</sup> zusammenstellten. Für die Fällung des Furfurols mit Thiobarbitursäure gilt prinzipiell das gleiche, nur ist die Löslichkeit der Furfuryliden-thiobarbitursäure geringer. Nach den Untersuchungen von *Jayme* und *Sarten*<sup>8</sup>, die auch für diese Bestimmungsgleichung die empirischen Korrekturfaktoren ermittelten, wird Furfurol nur innerhalb des Konzentrationsbereiches von etwa 0,005 bis 0,01% durch Thiobarbitursäure annähernd quantitativ (89,0 bis 99,9%) gefällt, während bereits bei etwas größeren Furfurolkonzentrationen durch Adsorption des Fällungsmittels zu hohe Werte erhalten werden.

Von den maßanalytischen Bestimmungsmethoden konnten sich bisher die von *Gorocholinskaja*<sup>10</sup>, *Dunlop* und *Trimble*<sup>11</sup> und *Meißner*<sup>12</sup> vorgeschlagenen jodometrischen Verfahren (Bindung des Furfurols mit Bisulfit und Rücktitration des Überschusses mit Jod bzw. nach *Bionda*<sup>13</sup> direkte Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung und Rücktitration des Überschusses) nicht durchsetzen. Sie sind auch kaum verlässlicher als die keineswegs einem eindeutigen Reaktionsmechanismus folgende Bromid-Bromatmethode. Die Titrationsergebnisse der Bromatmethode sind nach *Jayme* und *Sarten*<sup>8</sup> vom Bromatüberschuß, von der Temperatur und der Reaktionsdauer abhängig und entsprechen bei 0° bis 5°, einem Überschuß von 5 bis 10 ml n/20 Bromatlösung und einer Reaktionsdauer von 4 Min. 2 Atomen Brom pro 1 Mol Furfurol, während bei einer Reaktionstemperatur von 20° unter sonst gleichen Bedingungen (0,213 n HCl) Furfurolwerte zwischen 103,2 und 103,8% d. Th. erhalten wurden. Neuerdings fand *Kleinert*<sup>14</sup>, daß bei der sonst in üblicher

<sup>5</sup> *E. Unger* und *R. Jäger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1222 (1903).

<sup>6</sup> *A. W. Dox* und *G. P. Plaisance*, J. Amer. chem. Soc. **38**, 2156 (1916); Ref. Chem. Zbl. **1917 I**, 172.

<sup>7</sup> *W. J. Powell* und *H. Whittaker*, J. Soc. chem. Ind. **43**, 35 (1924). — *C. Kullgren* und *J. Tydén*, Svenska Ing. Akad. Handlingar **1929**, Nr. 94; Ref. Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

<sup>8</sup> *G. Jayme* und *P. Sarten*, Biochem. Z. **310**, 1 (1941).

<sup>9</sup> *G. Jayme* und *P. Sarten*, Biochem. Z. **308**, 114 (1941).

<sup>10</sup> *M. S. Gorocholinskaja*, Sawodskaja Lab. **6**, 188 (1937); Ref. Chem. Zbl. **1938 II**, 1284.

<sup>11</sup> *A. P. Dunlop* und *F. Trimble*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 602 (1939).

<sup>12</sup> *R. Meißner*, Biochem. Z. **317**, 17 (1944).

<sup>13</sup> *G. Bionda*, Ann. Chim. applicata **31**, 31 (1941); Ref. Chem. Zbl. **1942 II**, 2002.

<sup>14</sup> *Th. Kleinert*, Mh. Chem. **80**, 346 (1948).

Weise vorgenommenen Titration von Furfurollösungen in 13%iger Salzsäure mit  $n/10$  Bromid-Bromatlösung bei Zimmertemperatur 2,28 Atome Brom pro Mol Furfurol verbraucht werden. Die Säurekonzentration spielt demnach bei der Titration keine unwesentliche Rolle, wie überhaupt bei der maßanalytischen Bestimmung des Furfurols die Versuchsbedingungen sehr genau eingehalten werden müssen, um reproduzierbare Werte zu erhalten.

Sowohl die gravimetrische wie die maßanalytische Bestimmung des Furfurols werden zu ungenau, wenn in je 100 ml Destillat weniger als etwa 5 mg Furfurol (im Gesamtdestillat etwa 25 mg Furfurol) enthalten sind. Die mit noch kleineren Furfurolkonzentrationen ausführbaren kolorimetrischen Bestimmungen<sup>15</sup> erfordern unbedingt die Festlegung von Eichkurven unter genau definierten Bedingungen, da die Reaktionszeit, Temperatur und andere Einflüsse die Resultate beeinträchtigen können. Besondere Vorteile bieten diese kolorimetrischen Methoden jedoch nicht, weshalb sie auch die anderen Furfurolbestimmungsmethoden, wenn etwas größere Mengen vorliegen, nicht verdrängen konnten.

Um in speziellen Fällen kleine Furfurolmengen ohne Verwendung empirischer Faktoren mit befriedigender Genauigkeit bestimmen zu können, mußte daher ein anderer Weg beschritten werden. Hierzu eignet sich besonders das UV-Absorptionsspektrum des Furfurols. Es besitzt eine stark ausgeprägte Bande mit dem Maximum bei 277  $m\mu$  ( $\log \epsilon_{\text{mol}} = 4,16$ ;  $\log \epsilon_{\%} = \log \epsilon_{\text{mol}} - \log \frac{\text{Mol. Gew.}}{10} = 3,18$ ) und eine schwächere Bande mit dem Maximum bei 229  $m\mu$ . Dazwischen liegt ein Minimum bei 243  $m\mu$ . Die rein wäßrige Lösung des Furfurols wie die Lösung in 1,3%iger Salzsäure zeigen einen vollkommen identischen, auch bezüglich der Höhe der Absorptionskoeffizienten gleichen Kurvenverlauf (Abb. 1). In 13%iger Salzsäure bleibt der Extinktionskoeffizient beim Maximum 277  $m\mu$  ebenfalls unverändert und nur das kurzwellige Maximum wird der Höhe nach geringfügig verlagert. Von Bedeutung ist nun, ob durch Erhitzen des Furfurols mit 13%iger Salzsäure Zersetzungsprodukte entstehen, die selbst im Wellenlängenbereich von etwa 220 bis 300  $m\mu$  eine merkliche Lichtabsorption besitzen und dadurch das Furfurolspektrum verändern können. Obwohl für die Destillation nur die flüchtigen Zersetzungsprodukte in Frage kommen, wurden 4,696 mg frisch destilliertes Furfurol mit 25 ml 13%iger Salzsäure eine Stunde unter Rückflußkühlung (Glasschliff) gekocht und nach gründlichem Durchspülen des Kühlers die Lösung mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Da die Absorptionskurve des Furfurols nach dem einstündigen Erhitzen (Abb. 1) nur parallel zur Kurve des nicht erhitzten Furfurols verschoben ist, und zwar in allen Teilen vollkommen gleichmäßig, können somit überhaupt keine die

<sup>15</sup> R. A. Stillings und B. L. Browning, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 12, 499 (1940). — E. Haupt, Th. Kleinert und E. Stach, Mitt. Chem. Forschungsinst. Ind. Österr. 1, 97 (1947).

Absorption störende Zersetzungsprodukte entstanden sein. Die durch das einstündige Erhitzen eingetretene Abnahme der Absorption entspricht einem Verlust von 24% Furfurol.

Für die Destillation mit Bromwasserstoffsäure war schließlich noch festzustellen, ob kleinste Mengen von HBr, die in das Destillat übergehen, die Absorptionskurve des Furfurols beeinflussen können. Konzentrierte Bromwasserstoffsäure zeigt zwar nur eine relativ schwache Endabsorption, doch reicht diese vom kurzwelligen UV bis etwa 255 m $\mu$ , wodurch auch in verdünnten Lösungen das schwächere Absorptionsmaximum des Furfurols bei 229 m $\mu$  verwischt werden kann. Versuche mit Destillaten von reiner, entsprechend den Bedingungen der Furfuroldestillation mit Wasser verdünnter Bromwasserstoffsäure weisen nicht auf eine derartige Beeinflussung hin, doch tritt sie tatsächlich bei der Destillation von Pentosen oder Uronsäuren häufig ein, wenn Mengen über etwa 15 mg destilliert werden. Für quantitative Furfurolbestimmungen ist dies aber bedeutungslos, da nicht einmal mehr die Absorption bei 243 m $\mu$  (Minimum) und ebensowenig die Absorption bei 277 m $\mu$  (Hauptmaximum des Furfurols) beeinflusst wird (Abb. 2). Die Berechnung des Furfurolgehaltes der Destillate erfolgt jedenfalls ausschließlich auf Grund der Absorption bei 277 m $\mu$ .

Bereits aus Abb. 2 ist zu ersehen, daß mittels der spektrographischen Methode noch Furfurolmengen quantitativ erfaßt werden können, die weder der gravimetrischen noch der maßanalytischen Methode zugänglich sind. Tatsächlich lassen sich auf diese Weise noch weit kleinere Furfurolmengen bestimmen. Bei einer Furfurolkonzentration von 0,0004% erhält man noch die vollständige Absorptionskurve mit Minimum und Maximum, begnügt man sich aber mit dem für die Berechnung maß-

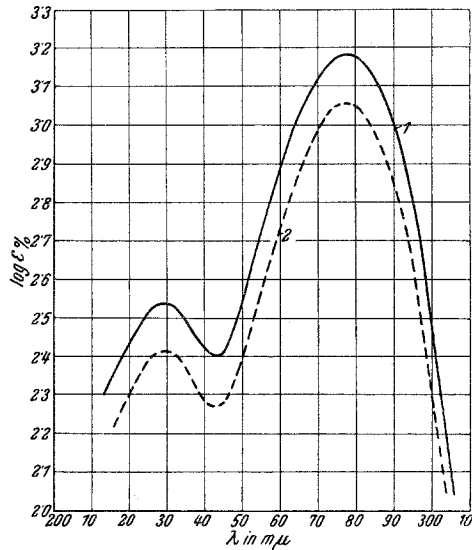


Abb. 1.

Kurve 1: Furfurol in H<sub>2</sub>O oder 1,3%iger HCl.  
 Kurve 2: Furfurol nach einstündigem Kochen mit 13%iger HCl (Aufnahme in 1,3%iger HCl).  $\epsilon_0\%$  ist der auf 1 g Substanz pro 100 ml Lösung und 1 cm Schichtdicke bezogene Absorptionskoeffizient.  $\log \epsilon_0\% = \log \frac{1}{c} + \log \frac{1}{d} + \log \log \frac{I_0}{I}$  ( $c$  = Konzentration in g pro 100 ml,  $d$  = Schichtdicke in cm).

gebenden Hauptmaximum (277 m $\mu$ ), dann reicht eine Furfurolkonzentration von rund 0,0001% aus.

Die spektrographische Methode zeigte uns aber auch, mit welcher Vorsicht empirische Berechnungsfaktoren unter Umständen zu gebrauchen sind. In der Tabelle der Umrechnungsfaktoren für Furfurylidenbarbitursäure-Fällungen in 13%iger Salzsäure geben *Jayme und Sarten*<sup>9</sup> als letzten Wert für eine Auswaage von 0,03 g den Korrekturfaktor 1,5038 an, da — wie die Autoren selbst sagen — für noch kleinere Niederschlagsmengen die Unsicherheit bezüglich der Höhe der dazugehörigen Faktoren zu groß wird. Folgendes Beispiel veranschaulicht, mit welcher Unsicherheit auch eine Auswaage von rund 0,03 g Furfurylidenbarbitursäure behaftet ist.

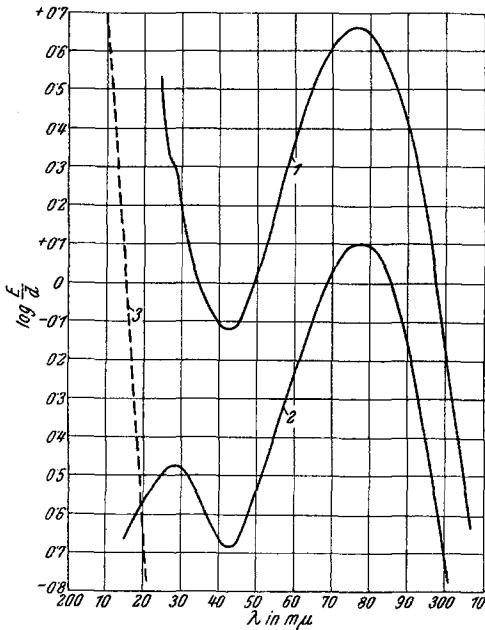


Abb. 2. Destillationen mit Bromwasserstoffsäure.  
Kurve 1: 28,1 mg Arabinose, 500 ml Destillat (0,00295% Furfurol).

Kurve 2: 3,255 mg Arabinose, 200 ml Destillat (0,000832% Furfurol).

Kurve 3: Destillationsleerversuch mit Bromwasserstoffsäure.

$$E = \log \frac{I_0}{I} \quad \text{und } d = \text{Schichtdicke in cm.}$$

0,0429 g Arabinose wurden in üblicher Weise mit 13%iger Salzsäure destilliert. Von den 500 ml Destillat wurde ein Teil spektrographisch auf den Furfurolgehalt geprüft, so daß noch 400 ml (= 0,0343 g Arabinose) zur Fällung mit Barbitursäure verwendet werden konnten.

*Spektrographische Daten.*  
Vollständige Furfurolkurve. log

$\frac{E}{d}$  des Destillats = 0,81 entsprechend 0,00427% Furfurol = 0,02135 g im Gesamtdestillat = 49,8% Furfurol bezogen auf die Einwaage (77,7% d. Th.).

*Fällung mit Barbitursäure.* Auswaage 0,0312 g (Fällungsvolumen 500 ml). Ohne Berücksichtigung der in Lösung gebliebenen Furfurylidenbarbitursäure würde dies 42,4% Furfurol, bezogen auf die Einwaage, ergeben (66,2% d. Th.). Bei Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 1,48 (ber. durch Interpolation) hingegen erhält man einen scheinbaren Furfurolgehalt des Destillats von 0,00538%, also wesentlich mehr als nach der spektrographischen Bestimmung vorhanden sein konnte, bzw. 62,75% Furfurol bezogen auf die Einwaage (0,0343 g) oder 98% d. Th. Tatsächlich müßte man hier einen Korrekturfaktor von nur 1,17 anwenden. Kleinste Änderungen in der Lös-

lichkeit der Furfuryliden-barbitursäure wirken sich in diesem Konzentrationsbereich eben schon sehr stark aus.

Gravimetrische Bestimmungen des Furfurols durch Fällung mit Barbitursäure sind nach unseren Beobachtungen, wenn die Auswaage weniger als 0,05 g beträgt, wegen der Unsicherheit der Höhe des Korrekturfaktors nicht mehr verlässlich. Welch großen Einfluß andere Substanzen in derartigen Fällen auf die Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure ausüben können, wies erst kürzlich *Kleinert*<sup>16</sup> bei Gemischen von Furfurol und Oxymethylfurfurol nach. Es hat jedoch den Anschein, als ob auch andere, nicht immer in gleicher Menge aus dem jeweiligen Untersuchungsmaterial bei der Destillation entstehende Zersetzungsprodukte die Löslichkeit der Barbitursäurefällung beeinflussen. Die Gegenüberstellung einiger Untersuchungsergebnisse mit kleinen Furfurolmengen in Tabelle 1 deutet jedenfalls darauf hin. Im Gegensatz zu den üblichen gravimetrischen Furfurolbestimmungen wurden die Fällungsvolumina variiert. Ein Teil der Destillate diente immer zur spektrographischen Bestimmung. Auf die Angabe weiterer Daten (Substanzeinwaagen usw.) konnte hier verzichtet werden.

Tabelle 1. Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure.

Substanz	Fällungsvolumen ml	mg Furfuryliden-barbitursäure		
		Auswaage	nach spektrographischer Bestimmung berechnet	in je 100 ml in Lösung geblieben
Glycyrrhizinsäure	440	24,9	29,1	0,95
„	460	15,9	21,4	1,20
„	585	22,8	30,6	1,33
„	585	29,6	40,4	1,85
„	610	22,5	30,2	1,26
„	675	29,2	41,1	1,76
Arabinose	475	31,7	36,6	1,03
„	500	31,2	36,7	1,01
Glucuronsäure (85%ig)	425	36,4	57,7	5,01
„	425	37,3	50,2	3,04
„	475	13,8	30,6	3,54
Galacturonsäure	420	19,7	29,0	2,21
„	500	29,6	41,4	2,36

Enthalten die Destillate außer Furfurol noch Oxymethylfurfurol oder Methylfurfurol, dann stehen der getrennten Bestimmung dieser Aldehyde allerdings beträchtliche Schwierigkeiten entgegen. Spektrographisch verhält sich Oxymethylfurfurol (aus Lävulose dargestellt)

<sup>16</sup> *Th. Kleinert, Mh. Chem.* 80, 356 (1949).

dem Furfurol sehr ähnlich. Nur das Maximum der starken Absorptionsbande ist gegen  $280\text{ m}\mu$  und das Maximum der schwächeren Bande geringfügig gegen das kurzwellige nach  $228\text{ m}\mu$  verschoben. Wesentlich deutlicher unterscheidet sich Methylfurfurol (aus Rhamnose durch Destillation gewonnen) vom Furfurol, da das Hauptmaximum bei  $292\text{ m}\mu$  liegt. In geringerem Ausmaß zeigt auch das Minimum eine Rotverschiebung nach  $247\text{ m}\mu$ , während das Maximum der schwächeren Bande wie beim Oxymethylfurfurol nach  $228\text{ m}\mu$  verschoben ist. Die Anwesenheit von Methylfurfurol neben Furfurol kann daher durch das Absorptionsspektrum erkannt werden, auch besteht die Möglichkeit, auf diesem Wege den Gehalt an beiden Aldehyden zu ermitteln. Für die Bestimmung des Oxymethylfurfurols neben Furfurol reicht hingegen die einfache spektrographische oder spektralphotometrische Untersuchung der Destillate nicht aus. Hier wird man entweder den Umweg über die Bildung geeigneter Kondensationsverbindungen gehen oder durch entsprechende Versuchsanordnung die Bildung und Destillation von Oxymethylfurfurol verhindern müssen.

#### Zusammenfassung.

Durch Vergleichsuntersuchungen wird gezeigt, daß die gravimetrische Bestimmung des Furfurols durch Fällung mit Barbitursäure bei geringen Furfurolkonzentrationen trotz Verwendung empirischer Umrechnungsfaktoren wegen der wechselnden Löslichkeit der Furfuryliden-barbitursäure unzuverlässig ist. Spektrographisch (UV) können hingegen noch Mengen von  $0,4\text{ mg}$  bis  $0,1\text{ mg}$  Furfurol pro  $100\text{ ml}$  Destillat quantitativ bestimmt werden.

Oxymethylfurfurol besitzt ein dem Furfurol sehr ähnliches Absorptionsspektrum, während beim Methylfurfurol vor allem das Maximum der Hauptbande gegenüber dem Furfurol eine deutliche Rotverschiebung um  $15\text{ m}\mu$  aufweist.