

teristisch ist die Bestimmung 1 und 1a des bei 103—104° schmelzenden Körpers in Naphtalin als Lösungsmittel, welche den zeitlichen Verlauf dieser Dissociation erkennen liess. Zuerst erfolgte eine Einstellung des Thermometers, die einer Depression von 0.114° und dem einfachen Molekulargewicht entsprach. Dann nahm die Depression langsam zu und erreichte schliesslich den Werth 0.191, aus dem sich das wesentlich kleinere Molekulargewicht 186 und eine weitgehende Dissociation berechnet. Auch dieser Werth scheint indessen noch nicht dem Gleichgewichtszustande völlig zu entsprechen, da die folgenden Werthe noch niedriger liegen. Die Molekulargrössen des Körpers I wachsen mit steigender Concentration einem Rückgange der Dissociation zufolge.

Von allgemeinerem Interesse ist der Vergleich der in Naphtalinlösung und in Benzollösung erhaltenen Werthe. Da der Siedepunkt des Benzols (80.4°) mit dem Gefrierpunkt des Naphtalins (79°) nahezu zusammenfällt, so liefern die vorliegenden Messungen ein besonders brauchbares Kriterium für die »dissociirende Kraft« dieser Medien, da der Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad herausfällt. Es zeigt sich, dass die Dissociation in Benzol, dem typischen »associirenden« Lösungsmittel, durchweg geringer ist, als im Naphtalin.

Dieser Befund steht in Uebereinstimmung mit den bisherigen Messungen, die einen Vergleich der dissociirenden Kraft des Benzols und Naphtalins gestatten, den Unterschied aber nicht so einwandfrei zeigten, im Falle dass beiderseits Gefrierpunktsbestimmungen, also Messungen benutzt wurden, die bei Temperaturen liegen, welche um 74° verschieden sind.

Göttingen, Chemisches Institut der Universität.

727. Richard Jäger und Ernst Unger:  
Ueber Pentosanbestimmung.

[Mittheilung aus dem Laborat. für angew. Chemie der Universität München.  
(Eingegangen am 10. December 1902.)

Eingehende Studien über das Gebiet der Pentosanbestimmung, welche wir auf Veranlassung unseres Lehrers Hrn. Prof. Dr. Hilger durchführen, geben zu nachstehender Mittheilung Veranlassung.

Zuerst war es Tollens<sup>1)</sup> der auf die Wichtigkeit der Pentosen und pentosanhaltigen Substanzen in den verschiedensten Naturproducten aufmerksam machte und deren Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure studirte. Das hierbei entstehende Furfurol suchte man quantitativ zu

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsstat. 39, 425 ff.

bestimmen und auf diese Weise auf den Gehalt der verschiedensten Körper an Pentosen resp. an Pentosanen zu schliessen. In diesem Bestreben ist man auf die verschiedensten Methoden gekommen. Zuerst suchten Tollens und Flint<sup>1)</sup> aus dem saalzsäurehaltigen Destillat das Furfurol mit Phenylhydrazin abzuscheiden. Es stellten sich aber hierbei Ungenauigkeiten und Schwierigkeiten heraus, die Veranlassung zu einer neuen Methode gaben. So suchte Hetter<sup>2)</sup> das Reactionsproduct zwischen Furfurol und Pyrogallol zu verwenden, und Counciler<sup>3)</sup> endlich entschied sich für die Phloroglucinverbindung. Die Methode nun, Furfurol mit Phloroglucin zu bestimmen, ist verschiedentlich bearbeitet und zuletzt von Director Kröber<sup>4)</sup> zusammenfassend behandelt worden; hierbei sind die genauen Grenzzahlen für dieselben festgelegt worden.

Wir hatten uns nun zur Aufgabe gestellt, verschiedene Materialien auf ihren Pentosengehalt zu untersuchen, um eventuell aus den gewonnenen Zahlen Schlüsse auf die Güte und Reinheit dieser Producte zu ziehen. In erster Linie kam hier die Pfefferfrucht in Betracht, Im Verlauf dieser Arbeit wurden wir auf Körper aufmerksam, die sich neben Furfurol bei der Destillation mit Salzsäure bilden und die auch durch Phloroglucin gefällt werden. Auch Fraps<sup>5)</sup> hat die Anwesenheit dieser Körper constatirt, er nannte sie Furaloïd und schied sie derart vom Furfurol, dass er das Destillat von den pentosanhaltigen Körpern nochmals destillirte, und aus den Differenzen der Phloroglucidmengen, die er aus der nur ein Mal und aus der zwei Mal destillirten Flüssigkeit bekam, auf die vorhandene Furaloïdmenge schloss. Er nahm dabei an, dass sich die Furaloïdkörper bei nochmaliger Destillation derart zersetzen, dass sie nicht mehr auf Phloroglucin reagiren. Er giebt aber schon selbst zu, dass es nicht rathsam sei, vor der Hand die Körper getrennt zu bestimmen, ehe man dieselben nicht näher identificirt hätte.

Ferner lag für uns ein Anlass, der Zusammensetzung des Phloroglucinniederschlages näher zu treten, darin, dass die Angaben über den sich bei der Bildung des Niederschlages abspielenden chemischen Vorgang und über die Zusammensetzung des Körpers selbst sehr getheilt sind.

So findet Counciler<sup>6)</sup> bei der Elementaranalyse seines im Ueberschuss mit Phloroglucin aus reinem Furfurol dargestellten Körpers einen Kohlenstoffgehalt von 62.85—63.29 pCt.

<sup>1)</sup> Landwirthschaftl. Versuchsstat. 42, 381.

<sup>2)</sup> Chemiker-Zeitung 17, 1743 [1893]. <sup>3)</sup> Chemiker-Zeitung 18, 966 [1894].

<sup>4)</sup> Journ. für Landw. 48, 357.

<sup>5)</sup> Amer. Chem. Soc. 25, 201 [1901].

<sup>6)</sup> Chem.-Zeitung 18, 966 [1894].

Waltel und Zeisel <sup>1)</sup> finden 62.4—62.54 pCt. Kohlenstoff und nach der vom Director Kröber <sup>2)</sup> aufgestellten Formel, die durch den Zusammentritt von je einem Molekül Furfurol und Phloroglucin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu Stande kommt, sollen sogar 70.97 pCt. Kohlenstoff gefunden werden.

Schon aus diesen Angaben geht hervor, wie wenig constant der Niederschlag zusammengesetzt ist, selbst wenn man mit reinem Furfurol arbeitet. Um wieviel mehr muss dies der Fall sein, wenn man die eingangs bemerkten Verhältnisse in Betracht zieht, dass bei der Destillation von Pentosen oder pentosanhaltigen Körpern mit Salzsäure kein einheitliches Product entsteht.

Diese Erwägungen veranlassten uns, aus verschiedenen Körpern das Phloroglucid herzustellen und dasselbe der Elementaranalyse zu unterwerfen. Wir gingen in der von Tollens angegebenen Weise vor, dass wir die betreffenden Substanzen mit 12-procentiger Salzsäure bei 160° destillirten, genau die Bedingungen beachtend, die in der Kröber'schen Arbeit zusammengefasst sind. Nebenbei sei noch bemerkt, dass es uns nur in den seltensten Fällen gelungen ist, nachdem wir 400 ccm abdestillirt hatten, im Destillat kein Furfurol mehr nachzuweisen, sondern dass dieser Punkt fast immer erst zwischen 500—600 ccm Destillationsflüssigkeit eintritt. Unserer Ansicht nach ist es kaum angezeigt, eine conventionelle Flüssigkeitsmenge abzu-destilliren, sondern es muss so lange mit Salzsäure destillirt werden, bis im Destillat kein Furfurol mehr nachzuweisen ist, da sich nicht alle Körper bei der Destillation mit Salzsäure gleich schnell zersetzen.

Die furfurolbaltige 12-procentige Salzsäure wurde also im Ueberschuss mit reinstem Phloroglucin versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, nachdem kein Furfurol mehr in der überstehenden Flüssigkeit nachzuweisen war, und mit kaltem Wasser gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Chlorreaction mehr gab. Sodann wurde bei 105° getrocknet und das Product der Analyse unterzogen.

Als Ausgangsmaterialien dienten uns folgende Körper:

1. Reines Furfurol, welches vor dem Versuch einer Fractionirung unterworfen war.
2. Reine Arabinose.
3. Schleim aus Leinsamen, welcher nach den Untersuchungen von Rothenfusser bedeutende Mengen Pentosam enthält.
4. Fichtenholzspähne.
5. Ein Gemisch aus schwarzem und weissem Pfeffer.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 1895, 283.

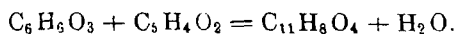
<sup>2)</sup> Journ. für Landwirthsch. 48, 337.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Phloroglucid aus	Procent Kohlenstoff	Procent Wasserstoff	Im Mittel	
			Procent Kohlenstoff	Procent Wasserstoff
1. Furfurol . . . .	64.40, 64.17	3.85, 4.09	64.28	3.98
2. Arabinose . . . .	61.73, 61.40	4.33, 4.58	61.57	4.45
3. Schleim . . . .	62.83, 63.13	4.74, 4.57	62.98	4.65
4. Holz . . . .	62.18, 62.15	4.34, 4.5	62.16	4.42
5. Pfeffer . . . .	60.62, 60.27	4.63, 4.45	60.45	4.54

Diese Werthe beweisen sofort die Ungleichartigkeit der Zusammensetzung der verschiedenen Niederschläge.

Der erste Werth für das Phloroglucid aus Furfurol lässt darauf schliessen, dass die eigentliche Reaction nach folgender Gleichung vor sich geht:



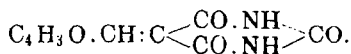
$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4$ . Ber. C 64.70, H 3.95.

Gef. » 64.28, » 3.98.

Ob nun diese Verbindung nur bei den relativ grossen Mengen, wie wir sie in Arbeit genommen haben, entsteht, haben wir nicht zu beweisen gesucht. Sicher scheint allerdings durch die Untersuchungen von Kröber zu sein, dass bei kleinen Mengen bis zu 0.15 g Furfurol der Quantität des Niederschlages nach obige Verbindung kaum entsteht.

Es ist wohl kaum zu erwähnen, dass diese Verschiedenheit der Zusammensetzung der Niederschläge natürlich auch eine bedenkliche Fehlerquelle birgt, wenn man aus ihnen quantitativ auf Pentosae schliessen will. Es hat sich auch gezeigt, dass die auf diese Weise erhaltenen Werthe zu hoch sind.

Es musste die Aufgabe entstehen, nach einer Methode zu suchen, die diese Fehler ausschliesst und möglichst nur das Furfurol bestimmen lässt. Als ein in dieser Richtung brauchbarer Körper erschien uns das zuerst von Conrad und Reinbach<sup>1)</sup> dargestellte Condensationsproduct zwischen Furfurol und Barbitursäure:



Dasselbe stellt ein helles, gegen alle Lösungsmittel sehr widerstandsfähiges, amorphes Pulver dar, das sich auch in 12-procentiger Salzsäure nur sehr wenig löst und dessen Brauchbarkeit sich in dieser Richtung erwiesen hat.

Unsere Untersuchungen über seine Anwendungsfähigkeit sind noch im Gange, und wir hoffen, bald weitere Mittheilungen machen zu können.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, I, 1339 [1901].