

Veränderung von Furfurol durch Elektrolyse

Von K. VOSS

Furfurol und andere Heterocyclen werden seit längerer Zeit als glanz-erzeugende Zusätze in alkalischen Zink-Bädern verwendet¹⁾. Ferner werden Furfurol und andere aromatische Aldehyde neuerdings als Glättungs- und Glanzmittel auch in sauren Zink-Bädern überall da benutzt²⁾, wo mit hohen Stromdichten, z. B. 10–20 A/dm², gearbeitet werden soll, ohne daß sich an Kanten und Erhebungen der zu galvanisierenden Gegenstände die bekannten Knospen oder fadenförmigen Auswüchse entwickeln³⁾. Da Furfurol in sauren Elektrolyten nach einiger Elektrolysedauer seine glättende Wirkung auf den galvanischen Niederschlag verliert, war von Interesse, wie es sich durch die Elektrolyse verändert.

Die Angaben im Schrifttum über dieses Gebiet sind recht spärlich. *Deribas Schwarzberg* u. *Ilinski*⁴⁾ gewannen aus Furfurol in wässriger, schwefelsaurer Lösung durch Elektrolyse Maleinsäure, ebenso *Zaidan Hojin Rikagaku Kenkyujo*⁵⁾ neben Bernsteinsäure. *Albert* u. *Lowy*⁶⁾ erhielten aus Furfurol in KH₂PO₄-gepufferter, wässriger Lösung bei pH 4,5–6,5 durch Elektrolyse hauptsächlich Hydrofuroin und Isohydrofuroin, daneben Furfurylalkohol und einen harzartigen Rückstand.

Im sauren Zink-Bad (pH 3,8–4) wird Furfurol in der geringen Konzentration von etwa nur 0,1 g/l verwendet. Seine anfangs stark hemmende Wirkung auf das Wachstum von Zink-Krystallen geht nach einer Belastung von 20–25 Ah/l bei einer Elektrolytemperatur von etwa 40° vollkommen zurück, so daß die dann an den Kanten der Kathode entstehenden Auswüchse sich mehr und mehr in Richtung zur Anode hin ausbreiten. In diesem Stadium läßt sich Furfurol auch mit der bekannten Anilinacetat-Reaktion nicht mehr nachweisen, deren Empfindlichkeit durch folgende Modifikation gesteigert wurde: 10 g Anilinsulfat werden mit 10 g Natriumacetat und 60 cm³ Eisessig versetzt, mit Wasser auf 100 cm³ verdünnt, erwärmt und nach dem Erkalten filtriert. 1 cm³ Elektrolyt, der in frischem Zustand 0,0001 g Furfurol enthält, gibt mit 2 cm³ dieses Reagenzes nach gelindem Erwärmen eine tiefrote Färbung. Noch bei einer Verdünnung von 1:10⁴ läßt sich auf diese Weise Furfurol als deutliche Rosafärbung nachweisen. Die Sichtbarkeitsgrenze dieser Reaktion scheint bei noch größerer Verdünnung zu liegen.

Welcher Körper nun aus dem Furfurol durch die Elektrolyse im Stadium des Versagens der Anilinacetat-Reaktion entstanden ist, konnte noch nicht geklärt werden, da eine Isolierung dieses in nur geringer Konzentration vorhandenen Stoffes aus verbrauchtem Elektrolyten bisher nicht durchgeführt werden konnte. Der Versuch, diesen Körper durch Elektrolyse von schwefelsauren Lösungen mit einem höheren Gehalt an Furfurol, z. B. von 1%, in größerer Konzentration zu gewinnen, mißlang, da sich nach kurzer Elektrolysedauer bei etwa 10 A/dm² Stromdichte ein brauner, harzartiger Körper abschied, der mit dem bei einer Furfurol-Verdünnung von 1:10⁴ erhaltenen

offenbar nicht identisch ist. Jedenfalls zeigte der Elektrolyt nach Versagen der Anilinacetat-Reaktion noch eine Reduktionswirkung auf Permanganat in saurer Lösung; ferner gab er mit konz. Schwefelsäure eine schwache Gelbfärbung. Bei Zusatz von Vanillin oder Heliotropin zur Schwefelsäure trat nach Verdünnen mit wenig Wasser Rosafärbung auf. Bei Ersatz der Schwefelsäure durch rauchende Salzsäure wurde die Farbreaktion noch deutlicher. Man verfährt am besten so, daß 1 cm des Elektrolyten mit 2 cm³ einer 1%igen Lösung von Vanillin oder Heliotropin in rauchender Salzsäure versetzt wird. Es tritt dann eine karminrote Färbung auf, die sich nach kurzem Erhitzen erst schmutzig violett verfärbt und dann in Grün übergeht. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß Furfurol, das die Vanillin-Salzsäure-Reaktion selbst nicht gibt, gegebenenfalls über mehrere Zwischenstufen in einen anderen, organischen Stoff übergegangen sein muß.

Bei einem frischen Elektrolyten läßt sich diese Farbreaktion bereits nach kurzer Elektrolysedauer mit intensiver Färbung durchführen. Nach einer Strombelastung von etwa 25 Ah/l ist Furfurol, wie bereits erwähnt, mit Anilinacetat nicht mehr nachweisbar, wohl aber die offenbar durch die Elektrolyse aus Furfurol entstandene Verbindung mit Vanillin-Salzsäure, allerdings mit geringerer Farbtiefe als am Anfang. Der Elektrolyt weist dann schwachen Geruch nach Milchsäure auf und gibt mit Anilinacetat beim Erhitzen eine Gelbfärbung.

Um einen Überblick über die Art der Veränderung des Furfurols zu gewinnen, wurde an Stoffen, die mit ihm in genetischem Zusammenhang stehen, die Vanillin-Salzsäure-Reaktion vorgenommen, u. zw. in einer Verdünnung von 1:10⁴, wie oben angegeben. Furfurylalkohol und Brenzschleimsäure geben die Reaktion nicht, wohl aber Brenzschleimsäure nach einem nicht weiter verfolgten Versuch, wenn man sie in saurer Lösung mit Magnesium-Pulver behandelt hat. Möglicherweise wird das Furfurol bei der Elektrolyse in saurer Lösung hydriert und gleichzeitig sein Furan-Ring aufgesprengt. So geben einige aliphatische Verbindungen mit fünf Kohlenstoff-Atomen, wie Lävulinsäure, γ -Valerolacton und δ -Oxylävulinaldehyd⁷⁾, die Vanillin-Salzsäure-Reaktion, allerdings mit anderer Farbtönung als Furfurol nach Elektrolyse. Lävulinsäure und γ -Valerolacton geben zunächst mit diesem Reagens keine Rotfärbung, sondern nach dem Erhitzen nur eine kräftige Blaugrünfärbung, während δ -Oxylävulinaldehyd zwar eine intensive Rotfärbung, nach dem Erhitzen aber keine Grünfärbung zeigt. Aus der Ähnlichkeit der Farbreaktionen dieser Körper mit der des Furfurol-Elektrolyts darf vielleicht geschlossen werden, daß letzteres in seiner Konstitution zu den drei genannten Stoffen in nahen Beziehungen steht. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Vanillin-Salzsäure-Reaktion auch von vielen organischen Stoffen⁸⁾, die Keton- bzw. Aldehyd-Gruppen besitzen, gezeigt wird.

¹⁾ E. I. Du Pont de Nemours, Franz. Pat. 826935 u. Amer. Pat. 2196588.
²⁾ Hoesch A.-G., Erfinder: Th. Dingmann, D.R.P. 731835.

³⁾ Budiloff, Kühl u. Kriszai, Korros. u. Metallschutz 20, 197 [1944].

⁴⁾ Chem. Ztbl. 1935 I, 3581; Russ. Pat. 40972.

⁵⁾ Trans. electrochem. Soc. 75, Preprint 20, 245.

⁶⁾ Brit. Pat. Nr. 253877; Chem. Zbl. 1927 I, 1889.

⁷⁾ Für die Synthese dieser Präparate danke ich Herrn v. Have vom W.-Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G.

⁸⁾ L. Rosenthaler, Z. analyt. Chem. 44, 292 [1905].

Eingeg. am 15. Januar 1945. [A 49].

Versamlungsberichte

Biophysikalische Konferenz im Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen, Januar 1947*)

Vorbemerkung von K. Wirtz, Göttingen

Die Konferenz fand auf Einladung von Prof. Heisenberg statt. Im folgenden sind die Inhaltsangaben einiger Referate zusammengestellt. Sie sollte für das Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik die Diskussion wieder aufnehmen, die während des Krieges Biologen, Chemiker und Physiker im biophysikalischen Kolloquium, Berlin-Dahlem, beginnend mit dem Sommersemester 1941, gelegentlich zusammengeführt hatte. Dies ist in einem bescheidenen Rahmen geschehen. Die Referate sind für die Teilnehmer gedacht. Für Fernerstehende könnten sie vielleicht andeuten, welche biologischen und biochemischen Probleme die Interessengebiete der Physiker berühren.

Die in dem Dahlemer Kolloquium behandelten Probleme waren auf den ersten Blick ziemlich vielfältig. Ausgangspunkt war die Strahlengenetik. Hier stellte die Forderung der Treffertheorie der strahleninduzierten Mutation, daß die Nucleoproteide die Fähigkeit zur Energieleitung besitzen sollen, der Physik die Aufgabe nach einem Modell für diesen Vorgang zu suchen. Für die weitere Diskussion ergab sich die Notwendigkeit einer möglichst genauen Kenntnis der molekularen Verhältnisse bei den Eiweißstoffen. Eine Reihe von Vorträgen behandelte deshalb die Biochemie der Proteine. Für die Svedbergschen bzw. Bergmann-Niemannschen Gesetzmäßigkeiten der Molekulargewichte bzw. der Anzahlen der Aminosäure-Reste bot die Cyclol-Hypothese von Winch ein physikalisches Modell, gegen das in der bisherigen Form zwar entscheidende Einwände vom Standpunkt der Theorie der chemischen Bindung gemacht werden können (Pauling), das aber doch das Verdienst hat, gezeigt zu haben, daß durch rein geo-

metrische Forderungen für die räumliche Struktur der Proteine Zahlen wie die Svedbergschen Einheiten ausgezeichnet werden können. Die Reduplikation der Chromosomen-Eiweißstoffe und die dabei wirksamen Kräfte versuchte Freksa auf elektrostatischer Grundlage durch die zwischenmolekulare Anziehung polarer Gruppen zu erklären. Die Schrammschen Versuche über die Spaltungseinheiten des Tabakmosaikvirus beleuchteten die Spaltungs- und Assoziationsvorgänge der Kerneiwießstoffe von einer anderen Seite. Andere damals behandelte Themen waren unter anderem die Assimilation und die Nervenleitung.

Die folgenden Referate knüpfen im ganzen wieder an diese alten Probleme an. Dies gilt speziell von den beiden Vorträgen Freksas über „Theorie der Selbstvermehrung“ und die „Strukturforschungen am Tabakmosaikvirus“. Ersterer gibt eine Erweiterung der seinerzeit versuchten Theorie der elektrostatischen Attraktion, letzterer berichtet über die Fortschritte, die inzwischen von Schramm und anderen erzielt wurden. Die merkwürdigen Gesetzmäßigkeiten, die gefunden werden, scheinen mit den Svedbergschen Regeln in engem Zusammenhang zu stehen. Der Vortrag von Wirtz schlägt ein Energieleitungsmodell vor, das für die Eiweißstoffe speziell charakteristisch ist und mit den zwischenmolekularen Wasserstoffbindungen zusammenhängt, die ja wahrscheinlich auch für die geordnete räumliche Struktur der Proteine verantwortlich sind. Ohne den bisherigen Nervenleitungsmodellen voreilig ein Neues hinzuzufügen zu wollen, sei doch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das Leitervermögen der Nervenfasern vielleicht auch mit diese spezifischen Protein-Eigenschaft zusammenhängt. Das zwischenmolekulare Verschieben von Protonen, wie es das Modell vorschlägt, ist übrigens äquivalent dem systematischen Umlappen von Dipolen in sukzessiven Schritten. Der Vortrag von Förster behandelt ein anderes Energieleitungsmodell, in dem sich die Anregung von Elektronenzuständen aromatischer Gruppen nur durch Vermittlung des Coulomb-Feldes auf die Nachbargruppen überträgt. Dieser Leitungsvorgang spielt, wie

*) Wiedergabe eines für die Teilnehmer hektographierten Berichtes.