

sich gehen konnte, so dass stickstoffärmere Körper entstünden. Es zeigte sich indessen, dass die gleichen Erscheinungen auftraten, wie bei der Destillation von Methylglyoxalinmethoxydhydrat. Kohle schied sich ab, während trimethylaminartig riechende Gase entwichen, und ein Oel überdestillirte, aus dem eine Base vom Siedepunkt 195° C. und sonst allen Eigenschaften der zuerst erhaltenen abgeschieden werden konnte. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte die gleiche Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_6N_2, HCl)_2PtCl_4$
Platin	33.55	33.74 pCt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auf dem eingeschlagenen Wege kein Stickstoff aus dem Glyoxalin abgespalten wird, sondern nur methylreichere Abkömmlinge des Glyoxalins gewonnen werden können.

Zürich. Laboratorium von Prof. V. Meyer.

349. J. Gustav Schmidt: Ueber das Verhalten einiger organischen Verbindungen zu Fuchsin-schweflige Säure.

(Eingegangen am 12. August.)

H. Schiff¹⁾ beobachtete im Jahre 1867, dass Aldehyde eine durch Schweflige Säureanhydrid entfärbte Fuchsinlösung intensiv violett-roth zu färben im Stande sind, auch stellte er so einige Farbstoffe in isolirtem Zustande dar. Caro studirte die Reaktion näher und fand, dass sie als für die Aldehyde charakteristisch gelten kann. Hiervon erhielt ich durch gefällige Privatmittheilung Kenntniss; veröffentlicht hat Hr. Caro über diese Versuche nichts.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der Reaktion kennen zu lernen, habe ich auf Rath des Hrn. Prof. V. Meyer eine Reihe Körper auf ihr Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure geprüft.

Um sich das als „fuchsin-schweflige Säure“ bezeichnete Reagens darzustellen, kann man eine nicht zu concentrirte Lösung von einem Rosanilinsalz mit saurem, schwefligsauren Natron und Schwefelsäure behandeln.

Besser stellt man sich das Reagens dar durch Einleiten von Schweflige Säureanhydrid in eine verdünnte Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. In verschlossenen Flaschen lässt sich die Flüssigkeit lange unverändert aufbewahren.

¹⁾ Compt. rend. 64, 482.

Um zu entscheiden, ob die Reaktion für alle Aldehyde charakteristisch ist, untersuchte ich eine Reihe, namentlich höhere Glieder derselben, auf ihr Verhalten gegen Fuchsinchwefligsäure.

Acetaldehyd, CH_3CHO , gibt schon in Spuren mit dem Reagens eine intensive violettrote Färbung.

Paraldehyd, $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$, verhält sich wie gewöhnlicher Acetaldehyd.

Propionaldehyd, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, verhält sich ebenfalls wie Acetaldehyd.

Isovaleraldehyd, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}---\text{CH}_2\text{CHO}$, gibt etwas weniger leicht die violettrote Färbung als Acetaldehyd.

Oenanthaldehyd, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$, verhält sich wie Vorhergehender.

Chloral, CCl_3CHO , gibt mit dem Reagens sofort eine schön violettrote Färbung.

Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, gibt keine Reaktion.

Dieses verschiedene Verhalten von Chloral und Chloralhydrat gegen fuchsinchweflige Säure ist zuerst von Caro beobachtet worden. Man kann in dieser Thatsache einen Beweis für die Glycolnatur des Chloralhydrats, und gegen die Annahme, dass es ein mit Wasser molekular verbundener Aldehyd sei, erblicken¹⁾.

Die angeführte Reaktion des Chlorals wird dadurch ermöglicht, dass dasselbe auf die Schwefligsäure Fuchsinlösung einwirkt, ehe es Zeit hat, sich mit dem Wasser derselben zu Chloralhydrat zu vereinigen.

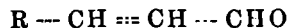
Butylchloral, $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{H}_4\text{O}$, gibt nach einigem Schütteln Violett-färbung.

Acrolein, $\text{CH}_2=\text{CH}---\text{CHO}$, gibt nach einigem Schütteln Violettfärbung.

Furfural, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}---\text{CHO}$, gibt mit Leichtigkeit eine schön violettrote Färbung.

Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5---\text{CHO}$, verhält sich wie Furfural.

Zimmtaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5---\text{CH}=\text{CH}---\text{CHO}$, gibt zuerst eine intensiv gelbe Färbung, die bald in violettroth übergeht. Ganz gleich verhalten sich die von mir neu dargestellten Aldehyde, Furfuracrolein und Furfuracronaldehyd. (Cfr. meine früheren Mittheilungen in diesen Berichten.) Es scheint daher diese Art der Färbung für die Körper



charakteristisch zu sein.

Salicylaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$, gibt eine schön rothviolette Färbung.

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XIII, 2343.

Cuminaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\begin{smallmatrix} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$, gibt nach einigem Schütteln die charakteristische violettrothe Färbung.

Ameisensäure, $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ | \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$, welche ja ebenfalls als eine Art von

Aldehyd aufzufassen ist, gibt die Reaktion nicht.

Als nächste Verwandte der Aldehyde prüfte ich eine Reihe von Ketonen auf ihr Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure. Ich erhielt folgende Resultate:

Aceton $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_3$ gibt mit fuchsinschweflicher Säure nach einigem Schütteln schon in geringer Menge violettrothe Färbung. Um der Annahme zu begegnen, die Färbung könnte durch einen geringen Gehalt an Aldehyd hervorgerufen werden, wurde das Aceton mit einer ammoniakalischen Silberlösung gekocht. Es fand aber keine Silberausscheidung statt, und das Destillat gab mit derselben Leichtigkeit, wie das ursprüngliche Produkt, die Reaktion.

Acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, und

Benzophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$, riefen keine Färbung hervor.

Von den Zuckerarten gab keine der geprüften eine Reaktion mit fuchsinschweflicher Säure.

Geprüft wurden:

Traubenzucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,

Lävulose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,

Lactose, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,

Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Bei der Prüfung von Alkoholen und Glycolen auf ihr Verhalten gegen Schwefligsäurefuchsinlösung erhielt ich folgende Resultate:

Methylalkohol, CH_3OH , gab beim Schütteln mit dem Reagens eine Violettfärbung, die jedoch lange nicht so intensiv ist, wie die durch Aldehyde hervorgerufene. Die Annahme, dass diese schwache Färbung etwa durch Spuren von Aldehyd hervorgerufen sei, wurde wiederum dadurch widerlegt, dass der Methylalkohol mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht und dann abdestillirt wurde. Aber auch in diesem Falle gab das Destillat eine deutlich wahrnehmbare Violettfärbung.

In gleicher Weise verhielt sich:

Aethylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Auch in diesem Falle wurde allfällig anwesender Aldehyd durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung zerstört.

Propylalkohol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, liess, mit fuchsinschweflicher Säure geschüttelt, kaum mehr eine Färbung wahrnehmen.

Isopropylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, verhielt sich, wie Vorhergehender.

Primärer Isobutylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdots \text{CH}_2\text{OH}$, gab keine Färbung mehr.

Trimethylcarbinol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})$, gab ebenfalls keine Reaktion mehr.

Gährungsamylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, ist ebenfalls ohne Reaktion.

Hexylalkohol, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, verhielt sich wie Vorhergehender.

Heptylalkohol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$, gibt ebenfalls keine Reaktion.

Oktylalkohol, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (aus Heracleumöl), verhält sich wie Vorhergehender.

Pinakon, $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \\ | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \end{array}$, gibt keine Reaktion.

Glycol, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OO} \end{array}$, verhält sich ebenso.

Von Phenolen wurden auf ihr Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure geprüft:

Phenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, gibt keine Reaktion.

Brenzcatechin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ebenfalls ohne Einwirkung.

Guajacol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{OCH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ohne Einwirkung.

Hydrochinon, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ohne Einwirkung.

Resorcin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ohne Einwirkung.

Pyrogallol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, ohne Einwirkung.

Para-Cresol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ohne Einwirkung.

Orcin, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, ohne Einwirkung.

Chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, ist ebenfalls ohne Einwirkung.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass die Reaktion: Färbung einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung, für die Aldehyde allgemein charakteristisch ist.

Die Färbung wird aber nicht bloss durch Aldehyde allein hervorgerufen, sondern auch durch gewisse, allerdings wenige, einfach zusammengesetzte, den Aldehyden nahe stehende Verbindungen der Fettreihe.

Zu ähnlichen Resultaten ist auch Herr Tiemann, nach einer kurzen Notiz Desselben, gelangt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.