

dem specifischen Gewicht der Lösung von 0.886 ergibt sich für diese Substanz $[\alpha]_D^{20} = -369^\circ$.

Das optische Verhalten dieser Verbindung ermöglicht also eine leichte und sichere Erkennung der Glucuronsäure.

500. L. Lewin: Ueber eine Reaction des Acroleins und einiger anderer Aldehyde.

(Eingegangen am 27. November.)

Bei Gelegenheit der toxikologischen Untersuchung des Acroleins war es erforderlich, den Nachweis dieses Stoffes, besonders in der ausgeathmeten Luft der Thiere, zu führen. Versuche mit der von Tollens angegebenen ammoniakalischen Silberlösung gaben kein befriedigendes Resultat. Die von Simon¹⁾ für den Nachweis des Acetaldehyds gefundene Farbreaction lässt sich nicht für das Acrolein gebrauchen. Ueberdies tritt nach dem Zusammenbringen von Acetaldehyd, reinem Trimethylamin und Nitroprussidnatrium-Lösung, nicht wie Simon angab, eine blaue, sondern eine rosaviolette Farbe auf, während viel Acrolein eine Rothfärbung erzeugt. Auch die Reaction mit Meta-Diaminen, sowie die von Schiff mit fuchsin-schwefeliger Säure erwies sich als nicht fein genug für meine Zwecke.

Schliesslich leistete mir den gewünschten Dienst folgende Reaction:

Mischt man Piperidin mit einer Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht auf Zusatz von Acrolein in Substanz oder Lösung eine enzianblaue Färbung. In einer Verdünnung des Acroleins von 1:100 Wasser ist die Färbung noch intensiv, von 1:1000 rein blau, 1:2000 deutlich erkennbar, 1:2500 anfangs grünlich, dann allmählich

mal erhält man sie in den bekannten feinen Osazonnadeln; bisweilen, und zwar besonders leicht aus verdünntem Pyridin, krystallisiren sie auch in wohlausgebildeten sechseckigen Plättchen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, erhöht der Eintritt des *p*-Bromphenylhydrazinrestes die optische Drehung nicht; sie ist bei den drei untersuchten Verbindungen, dem *d*-Glucose-*p*-bromphenylosazon, Xylose-*p*-bromphenylosazon und *l*-Arabinose-*p*-bromphenylosazon im Gegentheil geringer, als die der einfachen Phenylsazone. Die aussergewöhnlich grosse Linksdrehung der Verbindung von Glucuronsäure mit *p*-Bromphenylhydrazin bleibt daher um so merkwürdiger, als die specifische Drehung der Glucuronsäure selbst nur gering ist. (Nach Fischer und Piloty $[\alpha]_D^{20} = +19.1^\circ$)

¹⁾ L. Simon, Comptes rend. de l'Académie des sciences. T. CXXV, 1897, S. 1105.

grünlich-blau und bei 1 : 3000 Wasser ist die Reaktionsgrenze erreicht, die Farbe ist hierbei nur grünlich. Auch der sehr verdünnte Acroleindampf in der atmosphärischen Luft, liefert die Reaction, wenn man einen mit dem Reagens versehenen Tiegeldeckel in dem Raume liegen lässt.

Die blaue Farbe wird durch Ammoniak violett, durch Natronlauge erst rosaviolett, dann rostfarbig, durch Eisessig blaugrün, durch Mineralsäuren rostbraun — auf Zusatz von Wasser kehrt aber die blaue Farbe wieder — und Wasserstoffsuperoxyd wandelt die blaue Farbe in eine schmutzigebraune um.

Dimethylamin lässt sich für das Piperidin in dem Reagens ersetzen. Es reagirt auf dieselben Aldehyde wie Piperidin, aber die Reaction wird sehr viel weniger empfindlich.

Bei weiterem Nachforschen hat sich herausgestellt, dass diese Reaction auch einigen anderen Aldehyden zukommt.

Der Acetaldehyd zeigt von allen daraufhin untersuchten Aldehyden die feinste Reactionsfähigkeit. In einer Verdünnung von 1 : 5000 Wasser entsteht noch eine anfangs grünblaue, später tief und rein blaue Färbung. Bei 1 : 10 000 Wasser ist die Färbung noch sehr deutlich, verblasst aber nach ca. 10 Minuten. Bei 1 : 12 000 Wasser ist die Reaktionsgrenze noch nicht erreicht.

Paraldehyd liefert dieselbe Reaction. Schon bei einer Verdünnung von 1 : 100 tritt hier nicht sofort die Blaufärbung, sondern zuerst eine grüne Farbe ein, die dann erst in Blau übergeht. Die Reaktionsgrenze liegt bei einer Verdünnung von etwa 1 : 1000 Wasser.

Propionaldehyd reagirt in ähnlicher Weise, doch sehr viel schwächer. Die Reaktionsgrenze liegt bei 1 : 1000 Wasser.

Zimmtaldehyd liefert, auch wenn man die Reaction der alkoholischen Lösung anstellt, eine grüne Färbung, die ganz allmählich in ein schmutziges Blau sich umwandelt. Die Empfindlichkeit der Reaction für diesen Stoff ist sehr gering.

Die Reaction tritt nicht ein durch Formaldehyd, Trichloraldehyd, Isobutyraldehyd, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Phenylacetaldehyd¹⁾, Oenanthol und Furfurol.

¹⁾ Ich verdanke das benutzte Präparat der Güte des Hrn. E. Fischer.