

130. F. Penzoldt und Emil Fischer: Neue Reaktion der Aldehyde.

(Eingegangen am 16. März.)

Beim Vermischen von diabetischem Harn mit einer alkalischen Lösung von Diazobenzolsulfosäure (aus Sulfanilsäure) beobachtete der Eine von uns (P.)¹⁾ nach 10—15 Minuten das Auftreten einer rothen Farbe, welche allmählich einen violetten Ton annahm.

Da die gleiche Erscheinung in einer Lösung von reinem Traubenzucker sich zeigte, so haben wir dieselbe gemeinschaftlich genauer untersucht und darin eine allgemeine Reaktion der Aldehyde erkannt.

Ebenso wie der Traubenzucker verhält sich der leicht oxydable Acetaldehyd. Dagegen tritt die Färbung unter den zuvor erwähnten Bedingungen bei den beständigeren aromatischen Aldehyden nicht ein. Sie lässt sich jedoch auch hier rasch und sicher hervorrufen durch Zusatz von Natriumamalgam.

Durch letzteres wird beim Traubenzucker und Acetaldehyd die Farbstoffbildung ebenfalls sehr beschleunigt und verstärkt. Dass diese beiden Stoffe ohne Natriumamalgam die Reaktion überhaupt geben, scheint darauf zu beruhen, dass sie nicht allein als Aldehyde, sondern gleichzeitig als Reduktionsmittel wirken.

Die Reaktion ist so charakteristisch, dass sie zum Nachweis der Aldehyde sehr geeignet erscheint.

Für die praktische Ausführung der Probe wird am besten die reine krystallisirte Diazobenzolsulfosäure benutzt.

Man löst dieselbe jedesmal frisch in etwa 60 Theilen kaltem Wasser und wenig Natronlauge, fügt die mit verdünntem Alkali vermischte Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam zu und lässt die Lösung ruhig stehen. Bei Anwesenheit eines Aldehyds zeigt sich nach 10—20 Minuten die rothviolette, dem reinen Fuchsin ähnliche Farbe. Beim Bittermantelöl ist dieselbe noch in der Verdünnung von 1:3000 mit voller Sicherheit zu erkennen.

Die Probe ist viel empfindlicher, als die bekannte Reaktion mit Fuchsin-Schwefligsäure.²⁾

Sie trifft zu bei allen Aldehyden, welche in alkalischen Lösungen beständig sind. Geprüft wurde sie speciell beim Acet-, Valer-, Oenanth- und Benzaldehyd, beim Furfurol und Glyoxal. Chloral giebt die Reaktion nicht, ebensowenig das Benzoin.

Aceton und Acetessigäther liefern unter den gleichen Bedingungen eine dunkelrothe Färbung, ohne den charakteristischen violetten Ton.

¹⁾ Siehe Berliner klinische Wochenschrift 1883.

²⁾ V. Meyer. Diese Berichte XIII, 2343.

Dasselbe gilt für Phenol, Resorcin und Brenzcatechin, wenn man dafür sorgt, dass dieselben nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali mit der Diazoverbindung zusammentreffen und dadurch verhindert werden, die bekannten Azofarbstoffe zu bilden.

Ueber die Natur des rothvioletten Farbstoffes, der bei allen Aldehyden der gleiche zu sein scheint, können wir nichts Näheres angeben. Derselbe verschwindet beim langen Stehen der alkalischen Lösung an der Luft und wird schon beim blossen Ansäuern verändert.

Bemerkenswerth ist die Fähigkeit des Traubenzuckers, die beschriebene Aldehydreaktion in besonders schöner Weise zu geben, während er gegen Fuchsin-Schwefligsäure indifferent¹⁾ ist. Aus dieser Beobachtung einen bestimmten Schluss auf die Constitution des Zuckers zu ziehen, scheint uns jedoch nicht angezeigt. Ebensovienig aber können wir der anderen Ansicht, dass der Traubenzucker ein Ketonalkohol sei, den Vorzug geben. Die Gründe für die eine oder andere Anschauung halten sich ungefähr das Gleichgewicht.

131. Friedrich Jourdan: Zersetzung benzilartiger Körper durch Cyankalium.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. März.)

Verreibt man Benzil unter Alkohol mit etwas Cyankalium, so entsteht eine bräunlich rothe, klare Lösung, welche nach einiger Zeit breiig erstarrt. Wasserzusatz scheidet daraus ein mit einem festen Körper durchsetztes Oel ab. Der feste Körper erwies sich durch den Schmelzpunkt (137°) und die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung als Benzoin. Der flüssige Theil bestand aus Benzaldehyd und Benzoësäureäthyläther; letzterer wurde durch Siedepunkt, Elementaranalyse und die Verseifungsprodukte identificirt.

0.3362 g der Substanz lieferten 0.8859 g Kohlensäure und 0.2032 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}O_2$
C	71.86	72.00 pCt.
H	6.54	6.66 »
O	—	— »

Substituirt man in der zuvor beschriebenen Reaktion den Aethylalkohol durch Methylalkohol, so entsteht in gleicher Weise der Methyläther der Benzoësäure; die anderen Reaktionsprodukte sind dieselben.

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