

625. E. Börnstein: Erwiderung, betreffend die Fluorescein-reaction zur Erkennung des Benzoëssäuresulfinids.

(Eingegangen am 15. November.)

Die ungünstigen Erfahrungen, die Hr. Hooker nach der vorigen Mittheilung mit der von mir empfohlenen Methode zur Erkennung des Benzoëssäuresulfinids gemacht hat, sind nicht sowohl auf Rechnung ihr anhaftender Fehler zu schreiben, als vielmehr dadurch veranlasst, dass er der besonders grossen Schärfe der zu Grunde liegenden Reaction nicht genügende Würdigung zu Theil werden liess. Dass man bei geeigneter Behandlung, besonders nach Einwirkung hoher Temperaturen, aus einer Unzahl von organischen Verbindungen Flüssigkeiten mit grünlichem Oberflächenschimmer erhalten kann, ist ja für die mit Kohlenstoffverbindungen arbeitenden Chemiker schon lange kein Geheimniss mehr, doch stehen diese Erscheinungen sämmtlich an Intensität hinter der durch das Sulfinid hervorgerufenen Fluorescenz so weit zurück, dass man letztere bei entsprechender Ausführung des Versuches sehr wohl dazu benutzen kann, die Anwesenheit dieses Süssmittels festzustellen. In meiner ersten Mittheilung darüber gab ich an, wie wenig Substanz zum Gelingen des Versuches ausreichend sei; dass auch nicht viel mehr anzuwenden sich empfehle, betonte ich dabei vielleicht nicht so sehr, wie nöthig, in der Erwägung, dass bei seiner so stark versüssenden Kraft das besprochene Mittel bei Prüfungen darauf an sich in so kleinen Mengen sich vorfinden würde, um die Verführung zur Anwendung von zu viel auszuschliessen.

Wie früher erwähnt, kann man selbst schon mit 1 mg reinen Sulfinids einigen Litern Lösung deutliche Fluorescenz ertheilen; bei Untersuchung von Nahrungsmitteln genügt ein halbes Centigramm des trockenen Aetherrückstandes mit dem doppelten Gewicht Resorcin und nur 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure für eine unzweifelhafte Reaction, während Resorcin allein mit Schwefelsäure erhitzt erst in mehreren Decigrammen angewandt werden muss, um an der filtrirten Lösung einen grünlichen Schimmer vermuthen zu lassen.

Zur Ausführung der Reaction macht man es sich am besten zur Regel, die gesammten Operationen der Erhitzung mit Schwefelsäure, der Verdünnung mit Wasser und der Uebersättigung mit Alkali in demselben Reagenrohr von circa 25 ccm Inhalt auszuführen. Dabei verräth sich dann die Anwesenheit des gesuchten Körpers auch schon durch die plötzlich auftretende Grünfärbung der wenig verdünnten, unfiltrirten und im auffallenden Lichte zu betrachtenden Flüssigkeit im Augenblick des Umschlages aus der sauren in die alkalische Reaction, eine Erscheinung, die man bei Benutzung reinen Sulfinids bei einiger Aufmerksamkeit schon mit einem, in jedem Falle aber mit zwei Milli-

grammen deutlich beobachten kann. Diese Farbenwandlungen zeigten von allen in der Richtung untersuchten Verbindungen ausser dem Sulfid nur noch Phtalsäureanhydrid und Phtalimid.

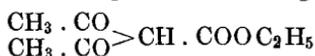
Vielleicht empfiehlt es sich zu noch grösserer Sicherung gegen alle Irrthümer, auch noch auf Beobachtung dieses Farbenwechsels hinzuweisen. Immerhin aber ist die Reaction eine solche, die bei Einhaltung der nothwendigen Versuchsbedingungen sicher zum Ziele führt.

626. L. Claisen und W. Zedel: Notiz über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindungen des Acetylacetons, des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers.

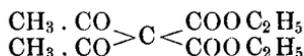
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

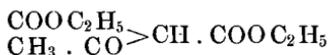
Als wir, in der Erwartung den Diacetessigäther



zu erhalten, Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindung des Acetylacetons¹⁾ einwirken liessen, zeigte sich, dass statt des erhofften Acetylaceton-Monocarbonsäureäthers ein Körper von viel höherem Siedepunkte entstanden war, welcher sich bei der Analyse als der Dicarbonsäureäther des Acetylacetons



zu erkennen gab. Wir haben daraufhin nochmals die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Natriumacetessigester studirt, welche nach den Angaben von Ehrlich²⁾, Conrad und Guthzeit³⁾ und neuerdings von Michael⁴⁾ zu dem sogenannten Acetmalonsäureäther



¹⁾ Das Acetylaceton kann, nach Versuchen des Hrn. Erhardt, ziemlich leicht aus Essigäther, Aceton und Natriumäthylat erhalten werden.

²⁾ Diese Berichte VII, 892.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 35.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 474.