

199. Adolf Baeyer: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

(VIII.)¹⁾ Mitth. a. d. chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. März 1905.)

Nachträge und Ergänzungen zur VII. Mittheilung.

Die Salze der Trihalogenderivate des Triphenylcarbinols.

Der Beweis, dass die gefärbten Salze des Triphenylcarbinols keine chinoide Gruppe enthalten, stützte sich nach der VII. Mittheilung darauf, dass die Sulfate der *p*-Trihalogenderivate in Eisessiglösung an Silbersalze kein Halogen abgeben. Eine genauere Untersuchung dieser Sulfate war daher nothwendig.

Die Ermittlung ihrer Zusammensetzung bot wegen der grossen Empfindlichkeit gegen Wasser einige Schwierigkeiten dar. Bringt man eine Chloroformlösung der Halogenderivate mit einer unzureichenden Menge concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln zusammen, so bilden sich zwar sehr schöne Krystalle der Sulfate; es ist aber nicht möglich, dieselben auf mechanischem Wege von anhaftender verdünnter Schwefelsäure zu befreien. Als einziges Lösungsmittel, welches die Salze nicht zersetzt, erwies sich das Chloral, das zugleich den Vortheil hat, alles Wasser zu binden, da das Chloralhydrat auffallender Weise nicht auf die Sulfate einwirkt. Zusatz von Chloroform scheidet dieselben in schönen, intensiv gelärbten Krystallen ab, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{12}Cl_3 \cdot SO_4H + SO_4H_2$ und ebenso $C_{19}H_{12}J_3 \cdot SO_4H + SO_4H_2$ besitzen. Da bei der Darstellung immer ein Ueberschuss des Carbinols angewendet wurde, ist die Bildung solcher übersauren Salze im ersten Augenblick befremdend, lässt sich aber folgendermaassen erklären. Die concentrirte Schwefelsäure enthält nach Analogie mit dem Wasser nicht einfache, sondern wahrscheinlich Doppelmoleküle im Associationszustand. Treffen nun so überaus schwach basische Körper wie die Trihalogentriphenylcarbinole mit dem Doppelmolekül zusammen, so vermag die schwache Base nicht den Associationszustand zu überwinden, und es bildet sich ein Salz des Doppelmoleküls Schwefelsäure. Der Grund der Bildung übersaurer Salze, welche man auch bei ähnlichen schwachen Basen, dem Dibenzalaceton, Oxoniumverbindungen u. s. w., beobachtet hat, liegt also nicht in der Natur der Base, sondern vielmehr in der Beschaffenheit der concentrirten Säure. Da es eine Nomenclatur für derartige Salze nicht giebt, schlage ich vor, die im zweiten Grade associirte Schwefelsäure »Dimolschwefelsäure« zu nennen, da

¹⁾ Die sieben ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]; 37, 597, 2818, 3191 [1904]; 38, 569 [1905].

der Name »Dischwefelsäure« schon vergeben ist. Die eben besprochenen Salze würde man daher als Trihalogentriphenylmethyldimolsulfate zu bezeichnen haben.

Mit überschüssiger Säure geben sowohl starke wie schwache Basen übersaure Salze, vergl. z. B. das Kleesalz, die Salze des Dibenzalacetons und verwandte Substanzen¹⁾, sowie die Oxoniumsalze von Mc Intosh und Archibald²⁾; das Charakteristische für ganz schwache Basen ist aber der Umstand, dass diese Erscheinung auch bei Ueberschuss an Base eintritt. Es ergibt sich hieraus der anscheinend paradoxe Satz, dass unter Umständen die schwache Base mehr Säure aufzunehmen im Stande ist, als die starke.

Da die Constitution der Sulfate der halogenhaltigen Triphenylcarbinole die Grundlage der Carboniumtheorie bildet, erscheint es zweckmässig, die Einwendungen zu discutiren, welche man gegen die Auffassung derselben als Substanzen von der Formel eines Esters und dem Charakter eines Salzes machen kann.

Die Auffassung derselben als chinoide Verbindungen erscheint nach dem Verhalten gegen Silbersalze ausgeschlossen. Dagegen könnte man sie als Oxoniumsalze, oder nach Zincke³⁾ als Molekularverbindungen betrachten, da die Analyse bei dem hohen Molekulargewichte und der Empfindlichkeit der Substanz gegen Feuchtigkeit nicht entscheiden kann, ob sie ein Molekül Wasser mehr oder weniger enthält. Hiergegen spricht aber ganz entschieden das Verhalten der Sulfate gegen Alkohol, von dem sie augenblicklich und in der Kälte zum grössten Theil in die Carbinoläthyläther verwandelt werden.

Die Sulfate

des Triphenylcarbinols und der Trianisylcarbinole.

Das Sulfat des Triphenylcarbinols konnte nur als ein orange-farbenes Oel erhalten werden, welches nicht zum Krystallisiren zu bringen war; ebensowenig gelang dies bei dem blauviolettten Sulfat des *o*-Trianisylcarbinols, dagegen sind die schwefelsauren Salze des *p*- und *m*-Trianisylcarbinols sehr schöne Verbindungen. Das *p*-Trianisylcarbinol liefert zwei Salze. Mit Chloral und Essigester erhält man das in orangegelben Nadeln krystallisirende Salz $C_{22}H_{21}O_3 \cdot SO_4H + SO_4H_2$, mit Chloroform allein Nadeln von der Farbe der Chromsäure und der Zusammensetzung $2 [C_{22}H_{21}O_3 \cdot SO_4H] + SO_4H_2$. Das Erstere entspricht den Salzen der Trihalogenverbindungen, das Letztere ist

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, Chem. Centralblatt 1903, II, 284.

²⁾ Journ. chem. Soc. 85, 919, Chem. Centralblatt 1904, II, 535.

³⁾ Diese Berichte 38, 756 [1905].

wahrscheinlich ein Doppelsalz von der Formel $[C_{22}H_{21}O_3 \cdot SO_4H] + [C_{22}H_{21}O_3 \cdot SO_4H + SO_4H_2]$, da Baeyer und Villiger dasselbe Salz mit einem Gemisch von Eisessig und 28-proc. Schwefelsäure erhalten haben, und es daher nicht wahrscheinlich ist, dass es sich von einer Trimolschwefelsäure ableitet. Die Bildung eines Salzes von dieser Zusammensetzung hat nichts auffallendes, da Baeyer und Villiger¹⁾ schon beim Dianisalaceton ein solches beobachtet haben.

Von dem *m*-Trianisylcarbinol wurde mit Chloral und Essigester nur das aus 2 Mol. Carbinol und 3 Mol. Schwefelsäure gebildete Salz in bordeauxrothen Nadeln erhalten. Gegen Alkohol verhalten sich diese *p*- und *m*-Verbindungen verschieden, indem Ersteres davon ohne Veränderung aufgenommen, Letzteres dagegen entfärbt wird. Da die Anhänger der chinoiden Theorie hierin einen Beweis erblicken könnten, dass bei der Bildung des Sulfates der *p*-Verbindung eine chinoide Umlagerung eintritt, möchte ich auf die dem Potenzengesetz zu Grunde liegende Tabelle²⁾ hinweisen, aus der klar und deutlich hervorgeht, dass die starke Basicität der Tripara-Verbindung nicht auf die Entstehung einer chinoiden Gruppe zurückzuführen ist. Die Basicität der Monopara-, Dipara- und Tripara-Verbindungen verhält sich nämlich hiernach wie 6,3 : 34 : 286. Ein solches Verhältnis ist nur denkbar, wenn alle Anisylgruppen gleichmässig zur Basicität beitragen, was bei der Annahme einer chinoiden Gruppe unmöglich ist. Alle Salze der Anisylcarbinole sind daher nicht chinoid.

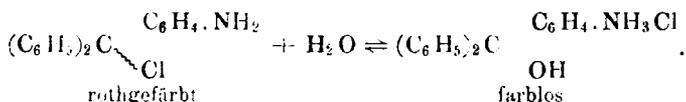
An diese Betrachtungen habe ich noch folgende Berichtigungen anzuknüpfen. Baeyer und Villiger haben in der I. Mittheilung S. 1192 gesagt, dass sich aus der Zusammensetzung des Sulfates des Dianisalacetons $2 C_{19}H_{18}O_3 + SO_4H_2$ ergebe, dass bei der Salzbildung auch die Sauerstoffatome der Anisylgruppe betheiligt seien. Diese Annahme ist nicht mehr zutreffend, seitdem gezeigt worden ist, dass auch die sauerstofffreien Halogenderivate des Triphenylcarbinols übersaure Salze bilden. Was die Bildung von Salzen mit verschiedenem Säuregehalt betrifft, so wird dies vermuthlich eine Folge der Krystallisationskraft sein, welche wie aus dem Obigen hervorgeht, in dieser Gruppe ganz ausserordentlich verschieden ist. Ein Versuch, in dieser Richtung weiter vorzugehen, erscheint daher vorläufig aussichtslos.

Ferner haben Dieselben in der VI. Mittheilung S. 3192 die Ansicht ausgesprochen, dass die vorübergehende Blaufärbung, welche bei der Salzbildung des *o*-Aminotriphenylcarbinols beobachtet wird, auf der Bildung einer *o*-chinoïden Gruppe beruhe. Dieser Schluss

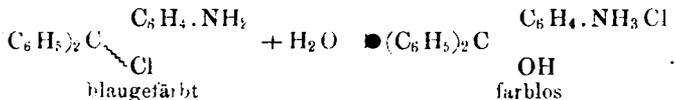
¹⁾ Diese Berichte 35, 1192 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 3021 [1901].

ist jetzt auch nicht mehr anfechtbar, da die Carboniumtheorie das Verhalten des *o*-Aminotriphenylcarbinols viel besser erklärt.

Dem Potenzengesetz liegt nämlich die Annahme zu Grunde, dass positive Gruppen, welche in die Phenylreste des Triphenylcarbinols eingeführt werden, ihre Positivität auf die vierte Valenz des Methylkohlenstoffs übertragen. Betrachtet man nun das Verhalten des *p*-Aminotriphenylcarbinols gegen Säuren, welches in der III. Mittheilung S. 600 geschildert ist, so ergibt sich, dass die Basicität der Aminogruppe einerseits, und die durch chemische Induction erregte Basicität der Methylgruppe andererseits sich gerade die Waage halten. Das salzsaure Salz, welches eigentlich farblos sein sollte, ist orange gefärbt, weil ihm das orange gefärbte Carbinolsalz beigemischt ist, das seine Färbung dem Umstande verdankt, dass die stark positive Aminogruppe die vierte Valenz des Methylkohlenstoffs in eine Carboniumvalenz verwandelt. Andererseits wird das rothe Carbinolchlorid durch Wasser in dieses selbe Gemenge übergeführt. Es liegt hier also ein umkehrbarer Process vor:



Da nun die Methoxylgruppe in der Orthostellung ungefähr dreimal schwächer wirkt als in der Parastellung, so wird dies auch bei der Aminogruppe der Fall sein. Folglich wird die Aminogruppe des *o*-Aminotriphenylcarbinols sehr viel positiver sein, als die durch ihre inducirende Wirkung erregte Valenz des Methylkohlenstoffs, woraus hervorgeht, dass ein blaues Carboniumsalz nur vorübergehend existiren kann, weil die Salzsäure mit der Aminogruppe verbunden bleibt. Die Reaction ist also in der Orthoreihe nicht umkehrbar, sondern vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Die Anwendung dieser Betrachtungen auf die Fuchsinfarbstoffe liegt so nahe, dass ich an dieser Stelle nicht darauf einzugehen brauche.

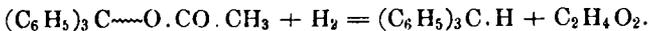
Ueber Halochromie und Idiochromie.

Baeyer und Villiger haben in der zweiten Mittheilung S. 3014 die früher gegebene Definition der Halochromie umgeändert, indem sie die farberzeugende Eigenschaft nicht mehr dem ganzen Molekül Triphenylmethan, sondern dem durch Ablösung des Methankohlenstoffs

entstehenden Ion — dem Triphenylmethyl — zugeschrieben haben. Da sie sich seitdem über den Begriff »Halochromie« nicht mehr geäußert haben, ist es an der Zeit darauf hinzuweisen, dass der Ausdruck »Halochromie« in dem neuen Sinne ein ausserordentlich zweckmässiger ist. Die Färbung wird durch die Salzbildung hervorgerufen und verschwindet, wenn die Verbindung aufhört, ein Salz zu sein. Man kann nach den Auseinandersetzungen in der VII. Mittheilung die gefärbten Kohlenstoffverbindungen in zwei Klassen theilen, nämlich in halochrome, wie die Salze des Triphenylcarbinols und seiner Derivate, und in idiochrome, welche an und für sich gefärbt sind, wie das Fuchson, Aurin, Homolka's Base u. s. w. Die Anwendung dieser Ausdrücke ist sehr bequem. Anstatt zu sagen, es ist zweifelhaft, ob die Rosanilinfarbstoffe die Rosenstiehl'sche oder die chinoïde Formel besitzen, würde man die Wahl zwischen der halochromen oder idiochromen Formel frei lassen.

Ueber die Activität des Hydroxyls im Triphenylcarbinol.

Ueber diesen Gegenstand haben Baeyer und Villiger in der II. Mittheilung eine ausführliche Untersuchung angestellt, ohne dass sie im Stande gewesen wären, eine genügende Erklärung beizubringen. Von dem jetzt gewonnenen Standpunkt ist dies aber ein Leichtes. Das Triphenylcarbinol ist nur in saurer Lösung activ, es liegt also nahe, dass die Activität einer Carboniumvalenz zukommt. Sowie sich in Folge der Wirkung einer Säure eine solche bildet, zeigt sie ihre eigenthümliche Fähigkeit, Wasserstoff, Bisulfit und andere Substanzen zu addiren. Sie verhält sich darin also wie eine Doppelbindung, obgleich sie eine einfache Bindung ist. Man kann also sagen: »Die Carboniumbindung ist eine einfache Bindung vom Charakter einer Doppelbindung.« Das einfachste Beispiel ist dafür die Reduction des Triphenylcarbinols zu Triphenylmethan in Eisessiglösung:



Experimentelles.

Reinigung des rohen *p*-Trijod-triphenylcarbinols. Das nach der VII. Mittheilung gewonnene Rohproduct enthält zwei Verunreinigungen, eine von harziger Beschaffenheit und krystallisirende, gelbe Azoverbindungen. Von dem Harze wird das Rohproduct befreit durch Auflösen in Benzol und fractionirtes Fällen mit Ligroïn, welches das Harz zuerst ausfällt. Das durch Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïn gereinigte Product wird durch Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-ätherischer Lösung bei gelinder Wärme von

den Azoverbindungen befreit, welche hierbei in Amidverbindungen übergehen. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Substanz fast farblos aus und braucht nur noch in der beschriebenen Weise mit Aether und Ameisensäure behandelt zu werden, um vollständig rein zu sein. Ein Kriterium für die Reinheit ist die Farblosigkeit und die regelmässige Krystallform der aus Ameisensäure abgetrennten Substanz, ferner der Schmp. 162—163°. Die Ausbeute beträgt das gleiche Gewicht von dem angewendeten Rosanilin.

Sulfate des *p*-Trichlor- und *p*-Trijod-Triphenylcarbinols.

Trichlorverbindung: Die durch Eintragen von concentrirter Schwefelsäure in die Chloroformlösung des Trichlortriphenylcarbinols erhaltenen Krystalle können wegen ihrer ausserordentlich grossen Empfindlichkeit gegen die Feuchtigkeit der Luft nicht durch Auftragen auf Thonplatten von anhaftender, mehr oder weniger mit Wasser verdünnter Schwefelsäure befreit werden. Zur Entfernung der unverbundenen Schwefelsäure bedient man sich am besten des Chlorals, welches bei Ueberschuss des Carbinols das vorhandene Wasser unter Bildung von Chloralhydrat aufnimmt, das, einmal gebildet, nicht wieder Wasser an das Sulfat abgibt. Da das Chloral ausserdem das Sulfat auflöst, hat man den Vortheil, die Bildung des Sulfates bei einem Ueberschuss von Carbinol vornehmen zu können, was nach den obigen Auseinandersetzungen von theoretischem Interesse ist.

Zur Darstellung des Sulfates wurde folgendermaassen verfahren:

2 g Trichlortriphenylcarbinol wurden in wenig Chloral gelöst und zu einer Mischung von 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure mit wenig Chloral hinzugesetzt. Dieser Menge Schwefelsäure entspricht ungefähr 0.75 g Carbinol, berechnet für die gefundene Zusammensetzung des Sulfates. In der Chloral-Lösung war also beinahe die dreifache Menge des erforderlichen Carbinols enthalten. Die Schwefelsäure löst sich nun beim Umschütteln vollkommen auf; Zusatz des gleichen Volumens Chloroform zu der tieforangefarbenen Flüssigkeit bewirkt nach einiger Zeit die Ausscheidung des Sulfates in Form von prachtvollen braunen Prismen oder Nadeln mit schwach grünlich-blauer Oberflächenfarbe.

Von Wasser werden die Krystalle augenblicklich zersetzt unter Rückbildung des Carbinols. Alkohol entfärbt augenblicklich, aber unter Bildung des Carbinoläthyläthers.

Zur Analyse wurden die Krystalle mit Chloroform gewaschen und im Vacuumexsiccator über Natronkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Etwa beigemengtes Chloralhydrat verflüchtigt sich hierbei mit Leichtigkeit. Da Wasser das Sulfat schlecht benetzt, wurde Letzteres mit Alkohol übergossen, Wasser hinzugesetzt und filtrirt. Im Filtrat wurde dann die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt.

0.6572 g Sbst.: 0.5573 g BaSO₄.

C₁₇H₁₂Cl₃.SO₄H + SO₄H₂. Ber. SO₄H₂ 36.24. Gef. SO₄H₂ 35.49.

Trijodverbindung: Das Sulfat wird ebenso dargestellt wie das der Trichlorverbindung, nur ist dabei zu beachten, dass es im Chloral schwer löslich ist und deshalb bei Anwendung von wenig Chloral schon ohne Chloroformzusatz theilweise auskrystallisirt. Das Sulfat scheidet sich aus der Flüssigkeit in salmiakähnlichen, unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte braunen Krystallen aus, die einen sehr starken, grünen Metallglanz besitzen. Die Lösung ist violett gefärbt, etwas bläulicher als Fuchsin. Im übrigen verhält sich das Sulfat genau wie das vorige. Die Analyse ergab ebenfalls dieselbe Zusammensetzung.

0.3757 g Sbst.: 0.2185 g BaSO₄.

C₁₉H₁₂J₃.SO₄H + SO₄H₂. Ber. SO₄H₂ 24.06. Gef. SO₄H₂ 24.43.

Die Zinnchloriddoppelsalze des *p*-Trichlor- und *p*-Trijod-Triphenylcarbinols.

Während das Sulfat des Triphenylcarbinols bisher nicht im krystallinen Zustande erhalten werden konnte, haben **Kehrmann** und **Wentzel** (diese Berichte 34, 3818 [1901]) eine prächtig krystallisirende, gelbe Zinntetrachloridverbindung des Triphenylmethylchlorids erhalten und dafür die Zusammensetzung (C₆H₅)₃C.Cl + SnCl₄ gefunden. Die Halogenverbindungen des Triphenylmethylchlorids liefern ebenso zusammengesetzte Doppelsalze, die sich nur durch intensivere Farbe unterscheiden.

p-Trichlorverbindung: 0.7 g von dem in der VII. Mittheilung beschriebenen Chlorid des Trichlortriphenylcarbinols wurden in einem Scheidetrichter in trockenem Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von 0.3 g Zinntetrachlorid in Chloroform hinzugesetzt. Es scheidet sich die Verbindung in rothen, salmiakähnlichen Krystallen aus, die eine blaue Oberflächenfarbe besitzen. Man liess nun die Flüssigkeit durch eine vor dem Luftzutritt geschützte Nutsche fließen, saugte ab und wusch mit Chloroform aus. Die Krystalle werden von Wasser augenblicklich zersetzt. Zur Analyse wurden dieselben bis zur Gewichtskonstanz in einem Vacuumexsiccator aufbewahrt, mit Alkohol und Aether zersetzt, darauf wurde Wasser und wenig Salzsäure zugesetzt, filtrirt und im Filtrat das Zinn als Dioxyd nach Löwendahl bestimmt.

0.7102 g Sbst.: 0.1640 g SnO₂.

C₁₉H₁₂Cl₄ + SnCl₄. Ber. Sn 18.45. Gef. Sn 18.24.

Trijodverbindung: Die Darstellung und Analyse erfolgte in derselben Weise. Carmoisinrothes Krystallpulver mit grünem Metallglanz.

0.8190 g Sbst.: 0.1312 g SnO₂.

C₁₉H₁₂J₃Cl + SnCl₄. Ber. Sn 12.93. Gef. Sn 12.61.

Aethyläther des Trichlor- und Trijod-Triphenylcarbinols.

Man erhält diese Aether in der gewöhnlichen Weise durch Erwärmen der Chloride mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat.

Aethyläther der Chlorverbindung: Krystallisirt am besten durch Fällen einer Chloroformlösung mit Aethylalkohol, in welchem er beinahe unlöslich ist. Kleine, diamantglänzende Prismen mit schiefen Endflächen. Schmp. 182° . Leicht löslich in Chloroform und Benzol.

0.2255 g Sbst. gaben, mit Soda im Rohr geglüht¹⁾ 0.2465 g AgCl.

$C_{21}H_{17}OCl_3$. Ber. Cl 27.18. Gef. Cl 27.03.

Aethyläther der Jodverbindung: Löslichkeit wie bei der vorigen Substanz. Kleine, weisse Prismen, die an den Enden zugespitzt sind. Schmp. 223° .

0.2176 g Sbst.: 0.2305 g AgJ.

$C_{21}H_{17}OJ_3$. Ber. J 57.18. Gef. J 57.24.

Auffällig ist, dass der Schmelzpunkt der halogenhaltigen Aether soviel höher liegt als der der Carbinole, während beim Triphenylcarbinol das Umgekehrte der Fall ist.

	Triphenylcarbinol	Trichlorcarbinol	Trijodcarbinol
Carbinol	159°	$98-99^{\circ}$	$162-163^{\circ}$
Aethyläther	83°	182°	223°

Der physikalische Charakter der *p*-Verbindungen kommt daher in den Aethern zum Ausdruck, während dies in den Carbinolen nicht der Fall ist.

Schliesslich ist noch die reichliche Bildung der Aetherarten bei dem Behandeln der Sulfate mit Alkohol hervorzuheben. Die Sulfate der Trichlorverbindung und der Trijodverbindung liefern beim Uebergiessen mit Alkohol sofort in der Kälte unter vollständiger Entfärbung die Aether, welche mit den oben beschriebenen in jeder Beziehung identisch waren.

Sulfate des *p*-Trianisyl-carbinols.

p-Trianisylmethyl-dimolsulfat. 1 g *p*-Trianisylcarbinol wurde in wenig Chloral gelöst und zu einer Mischung von 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und ungefähr ebensoviel Chloral, die durch Umschütteln hergestellt war, hinzugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich hierbei orange unter Abscheidung von öligen Tropfen, die sich auf Zusatz von Essigester lösen.

¹⁾ Diese Methode ist der üblichen Kalkmethode zur Bestimmung der Halogene weit vorzuziehen.

Fügt man nun mehr Essigester hinzu, so scheidet sich das Sulfat nach einiger Zeit in orangegelben Nadeln aus, die abfiltrirt, mit Essigester gewaschen und im Vacuum über Natronkalk getrocknet wurden. Zur Analyse löst man die Krystalle in Alkohol auf, setzt Wasser hinzu, filtrirt von dem ausgeschiedenen Carbinol und bestimmt die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise.

0.2739 g Sbst.: 0.2358 g BaSO₄.

C₂₂H₂₁O₃.SO₄H + SO₄H₂. Ber. SO₄H₂ 37.15. Gef. SO₄H₂ 36.02.

Alkohol löst das Salz mit orangegelber Farbe, welche auf Wasserzusatz in Folge von Hydrolyse verschwindet. An der Luft färbt sich das Salz sofort roth, wahrscheinlich unter Bildung des folgenden schwefelsäureärmeren Salzes. Salz: (C₂₂H₂₁O₃.SO₄H)₂ + SO₄H₂.

Eine Lösung von 0.5 g Sbst. in Chloroform wird zu einer Mischung von 3 Tropfen Schwefelsäure mit Chloroform hinzugefügt, das Salz scheidet sich augenblicklich in carmoisinrothen Krystallen ab, die luftbeständig sind. Zur Analyse wurden sie wie oben behandelt.

0.3535 g Sbst.: 0.2625 g BaSO₄.

(C₂₂H₂₁O₃.SO₄H)₂ + SO₄H₂. Ber. SO₄H₂ 30.72. Gef. SO₄H₂ 31.08.

Sulfat des *m*-Trianisylcarbinols.

Von der *m*-Verbindung wurde nur das Salz (C₂₂H₂₁O₃.SO₄H)₂ + SO₄H₂ beobachtet. Darstellung mit Chloral und Essigester wie oben beschrieben. Bordeauxrothe Nadeln, ziemlich beständig an der Luft, von Alkohol augenblicklich entfärbt.

0.3100 g Sbst.: 0.2278 g BaSO₄.

(C₂₂H₂₁O₄.SO₄H)₂ + SO₄H₂. Ber. SO₄H₂ 30.72. Gef. SO₄H₂ 30.75.

Hr. Dr. Richard Hallensleben hat mich auch bei dieser Arbeit auf das trefflichste unterstützt.

200. Rudolf Adler und Oscar Adler: Die Fällbarkeit des Fruchtzuckers durch Bleiessig im Harn.

(Eingegangen am 9. März 1905.)

Gorup-Besanez¹⁾, Zimmer²⁾, Seegen³⁾ u. A. hatten Beobachtungen über eine linksdrehende Substanz im Harn mitgeteilt, die sie als Lävulose ansprachen. Külz⁴⁾, der insbesondere den Fall von Seegen einer Nachprüfung unterzog, gelangte zu dem Schlusse, dass

¹⁾ Gorup-Besanez, Anleitung zur qual. u. quantit. zoochem. Analyse. 1871.

²⁾ Zimmer, Deutsche med. Wochenschr. 1876.

³⁾ Seegen, Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1884.

⁴⁾ Külz, Zeitschr. f. Biol. 27, 235 [1890].