

Chloraddition an dem zur Methylgruppe in *p*-Stellung stehenden Jodatome vollzogen haben.

Trotz der grossen Unbeständigkeit des Jodidchlorids des *m, p*-Dijodtoluols wurde doch eine gute Titrationsanalyse erhalten.

$C_7H_6J_2Cl_2$. Ber. Cl 17.1. Gef. Cl 17.3.

III. Versuche, das Monojodidchlorid in die Jodoso- und Jodo-Verbindung überzuführen.

Alle Versuche, die darauf abzielten, durch Behandlung des Monojodidchlorides mit Lauge eine Jodosoverbindung herzustellen, verliefen trotz aller Variirung der Bedingungen resultatlos. Ebenso wenig wie die Jodoso-, konnte die entsprechende Jodo-Verbindung erhalten werden. Weder beim Verrühren des Jodidchlorids mit Alkali und unterchlorigsaurem Natrium, noch beim Oxydiren mit dem Caroschen Reagens entsteht ein Jodjodotoluol.

Freiburg i. B., den 10. Januar 1906.

50 N. Schoorl und P. C. J. van Kalmthout: Ueber einige Farbenreactionen der wichtigsten Zuckerarten.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Laboratorium der Universität Amsterdam.]

(Eingegangen am 30. December 1905.)

In No. 13 des vorangehenden Jahrganges dieser Berichte (Seite 3308—3318) sind von E. Pinoff einige Farbenreactionen beschrieben worden, mit deren Hülfe es angeblich gelingen soll, nicht nur die wichtigsten Zuckerarten von einander zu unterscheiden, sondern auch die verschiedenen Kohlenhydrate in Gemischen nachzuweisen.

Da die von Pinoff angeführten Unterscheidungsmerkmale einen sehr zuverlässigen Eindruck machten und in uns hohe Erwartungen erweckten, haben wir die Reactionen genau nachgeprüft. Von dem Resultat dieser Nachprüfung sind wir indess wenig befriedigt, namentlich soweit es sich um die Erkennung von Zuckerarten in Gemischen handelt. Und doch hätten diese Reactionen gerade in dieser Hinsicht ihre eigentliche Bedeutung erlangen können, da wir für die Unterscheidung der reinen Zuckerarten bereits hinreichende Anhaltspunkte in den Osazonen (Schmelzpunkt und Krystallform)¹⁾ und den sub-

stituirten Phenylhydrazonen²⁾, speciell den *p*-Nitrophenylhydrazonen³⁾, besitzen.

Um die Bedeutung der Farbenreactionen von Pinoff auf ihren wirklichen Werth zurückzuführen, veröffentlichen wir hier die Resultate unserer Nachprüfungen. Auf die spectroscopische Untersuchung ist dabei wenig Gewicht gelegt, weil ja die eigentliche Unterscheidung nach Pinoff mehr in dem Auftreten einer bestimmten Farbe innerhalb einer angegebenen Zeitdauer beruhen soll. Wir führten die Reactionen, ebenso wie Pinoff, in Reagensgläsern aus, die in das siedende Wasserbad gestellt wurden (die Temperatur des Röhreninhalts überschritt dabei niemals 98°); damit das Auftreten einer Farbe besser beobachtet werden konnte, wurde als Wasserbad ein hohes Becherglas gewählt. Nur die vier allerwichtigsten der von Pinoff studirten Zuckerarten, nämlich Dextrose, Lävulose, Rohrzucker und Milchzucker, sind von uns in die Untersuchung hineingezogen worden.

Reaction A. I. Erwärmen von 0.05 g des Zuckers mit 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch (750 : 200) und 0.2 ccm einer 5-procentigen alkoholischen α -Naphthollösung. Lävulose und Rohrzucker [der letztere, weil »bei der Inversion Lävulose entsteht« (Seite 3310), obgleich Pinoff (Seite 3313) es für bewiesen hält, dass beim Erwärmen des Rohrzuckers mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung nicht einmal in geringem Maasse Inversion stattfindet!] sollen dabei schon nach 1 Minute eine intensive Rothviolett-färbung⁴⁾ geben, während Dextrose und Milchzucker erst nach einer halben Stunde reagiren sollen. Diese letztere Zeitdauer darf freilich auf eine Viertelstunde verringert werden.

1) Eine sehr gute, aber noch wenig bekannte Methode zur Darstellung der Osazone für die mikrochemische Untersuchung ist von W. C. de Graaff (Pharmac. Weekblad 1905, 346) angegeben worden. Man mischt 1 Tropfen Phenylhydrazin mit 2 Tropfen Eisessig und kocht damit einige Milligramme des Zuckers während 2 Minuten. Die Osazonbildung geht hier, da man das Wasser ganz vermeidet und dadurch den Siedepunkt der Mischung sehr erhöht, ausserordentlich schnell vor sich. Wenn man jetzt tropfenweise mit Wasser verdünnt, und zwar gerade bis zu dem Punkt, wo eine deutliche Trübung eintritt, so giebt ein Tropfen dieser Flüssigkeit auf dem Objectglase nach kurzer Zeit eine Krystallisation des Osazons.

2) Lobry de Bruyn und Alberda van Ekenstein, Recueil d. Trav. chim. 15, 225 [1896].

3) Alberda van Ekenstein und Blanksma, Recueil d. Trav. chim. 22, 434 [1903] und 24, 33 [1905].

4) Die objective Beurtheilung dieser Farbe gelingt leicht mit der bekannten internationalen Farbenskala von Radde.

Reaction A. I. a. Erwärmen von 0.05 g des Zuckers mit 10 ccm Alkohol, 10 ccm Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch und 0.2 ccm α -Naphthollösung. Jetzt sollte der Unterschied viel schärfer sein, da nur Lävulose und Rohrzucker die oben erwähnte violette Farbe annehmen, und zwar innerhalb 13 resp. 15 Minuten, während Dextrose und Milchzucker nach einer halben Stunde überhaupt keine Reaction zeigen. Pinoff empfiehlt deswegen diese Probe, wenn es darauf ankommt, die erstgenannten Zuckerarten auch in Gemischen zu erkennen. Nach unserer Erfahrung ist aber der Unterschied hier gerade weniger scharf als bei der ersten Probe, da Lävulose und Rohrzucker schon nach 5 Minuten eine Färbung zeigten, Dextrose und Milchzucker sich aber schon nach einer halben Stunde ebenfalls deutlich zu färben begannen.

Reaction B. II. Erwärmen von 0.05 g des Zuckers ebenso wie bei A. I. a, nur mit β -Naphthol. Jetzt sollte nur Lävulose nach 25 Minuten eine Rothbraunfärbung zeigen, während nicht nur Dextrose und Milchzucker, sondern auch Rohrzucker selbst nach 45 Minuten keine Reaction geben sollten, weil jetzt auch nicht die geringste Inversion des Rohrzuckers stattfindet. Diese auffallende Differenz im Verhalten will Pinoff benutzt haben, um Lävulose auch in Gemischen nachzuweisen. Wir konnten aber diesen scharfen Unterschied in keinem Falle bestätigen. Die Färbung des Rohrzuckers ist allerdings mit β -Naphthol weniger intensiv als mit α -Naphthol: während Rohrzucker erst nach einer Erhitzungsdauer von 20 Minuten eine deutliche Gelbfärbung gab, war bei Lävulose nach dieser Zeit die Färbung schon mehr bräunlich-gelb. Dextrose und Milchzucker waren dann noch farblos, zeigten aber nach 30 Minuten ebenfalls eine Gelbfärbung und zwar der erstere sehr deutlich, der zweite etwas weniger auffällig.

Für die Erkennung von Lävulose neben Rohrzucker ist diese Reaction also zweifellos ungeeignet.

Reaction C. III ist eine nicht sehr glückliche Abänderung der bekannten Seliwanoff'schen Probe. 0.05 g jeder Zuckerart werden mit 5 ccm Alkohol-Schwefelsäure Gemisch, 5 ccm Alkohol und 0.2 ccm einer 5-procentigen Resorcin-Lösung erwärmt. Dabei geben Lävulose und Rohrzucker ebenso wie bei der Seliwanoff'schen Probe schon nach einer Minute eine dunkelrothe Färbung. Die Unvollkommenheit der Seliwanoff'schen Probe soll hier angeblich überwunden sein, da Dextrose und Milchzucker erst nach halbstündigem Erhitzen eine Reaction zeigen. Die Ausführung der Reaction in alkoholischer Lösung wird deshalb von Pinoff sehr empfohlen, wenn es sich darum handelt, Lävulose und Rohrzucker auch in Gemischen zu unterscheiden. Unsere Erfahrungen sind aber ganz anderer Art. Auch Dextrose und Milchzucker zeigten schon nach einer Erhitzungsdauer von zwei Minuten eine unzweideutige Rothfärbung, die man schwer-

lich übersehen kann, und nach einer Viertelstunde eine intensive Rothfärbung. Ein Gemisch von Dextrose mit 20 pCt. Lävulose war zwar nach 5 Minuten langem Erwärmen deutlich roth gefärbt und leicht von reiner Dextrose zu unterscheiden, doch ist bei nur wenigen Procenten Lävulose die Erkennung nicht mehr möglich. Der Gebrauch des Alkohols bei der Seliwanoff'schen Probe scheint uns dann auch ganz unwesentlich. Vielmehr sollte eine Verbesserung der Ausführung in einer Verringerung des Säuregrades gesucht werden. Die ursprüngliche Seliwanoff'sche Vorschrift¹⁾ verwendet eine ungefähr 2-fach normale Salzsäure. Nimmt man dagegen Essigsäure oder eine sehr verdünnte Salzsäure, so tritt auch bei Lävulose die Färbung garnicht oder doch nur sehr langsam ein. Man kann aber, ohne die Intensität der Lävulose- (und Rohrzucker-)Färbung zu stören, die Stärke der Säure bis auf nahezu 1-fach normal herabsetzen. Arbeitet man dann in wässriger Lösung, so tritt bei Dextrose nach viertelstündigem Erwärmen nur eine geringe Gelbfärbung ein, während Milchzucker eine kaum wahrnehmbare Gelbfärbung zeigt. In dieser Modification ist die Seliwanoff'sche Probe am brauchbarsten und jedenfalls sämtlichen Farbenreactionen von Pinoff an Genauigkeit bei Ausführung der Reactionen mit Gemischen überlegen.

Reaction IV. Erwärmen von 0.1 g des Zuckers mit 5 ccm 5 procentiger Kaliumbichromatlösung und 5 ccm Ammoniumchloridlösung während einer halben Stunde. Nur die Ketone (hier Lävulose) sollen einen gelben Niederschlag geben, die anderen Zuckerarten (also Dextrose, Rohrzucker und Milchzucker) nicht. Diese Reaction sollte also, ebenso wie die Reaction B. II, dazu dienen können, um »ganz einwandfrei« Lävulose in Gemischen nachzuweisen. Wir erhielten aber wieder ein ganz anderes Resultat. Auch hier wirkt hauptsächlich der Rohrzucker störend, weil dieser nach der erwähnten Erhitzungsdauer ebenfalls einen deutlichen (allerdings geringeren), gelben Niederschlag giebt. Der Versuch einer Erkennung von Lävulose neben Rohrzucker erschien also aussichtslos. Auch ein Gemisch von einigen Procenten Lävulose mit Dextrose war nicht mehr von reiner Dextrose zu unterscheiden. Die Grenze der Genauigkeit lag hier bei nahezu 10 pCt.

Reaction V mit Ammoniummolybdat ist offenbar eine Abänderung der Cotton'schen Probe²⁾. Mit der Pinoff'schen Modifi-

¹⁾ Diese Berichte 20, 181 [1887].

²⁾ Cotton, Die Erkennung von Rohrzucker in Milch mittels Ammoniummolybdat (Chem. Centralbl. 1898, I, 130; vergl. auch de Koningh, Chem. Centralbl. 1899, II, 230). Die untersuchte Lösung wird mit 2 ccm gesättigter Ammoniummolybdatlösung und 8 ccm verdünnter Salzsäure (1:8) 5 Minuten auf 80° erwärmt.

cation, wobei 0.1 g des Zuckers mit 10 ccm 4-procentiger Ammonium-molybdatlösung, 10 ccm Wasser und 0.2 ccm Eisessig erwärmt wird, soll nach 3 Minuten nur Lävulose eine Blaufärbung geben; erwärmt man dagegen 10—25 Minuten bei Anwendung von 0.05 g, so soll Lävulose durch eine starke Blaufärbung auch in Gemischen mit anderen Zuckerarten zu unterscheiden sein, und man darf »bei Eintreten einer Blaufärbung mit Sicherheit auf Lävulose schliessen«.

Indess erhielten wir auch mit 0.05 g Dextrose schon nach 10 Minuten eine deutliche Blaufärbung. Rohrzucker färbte sich nach 10 Minuten grün und zeigte nach 20 Minuten ebenfalls eine Blaufärbung, was ja auch selbstverständlich ist, da der Rohrzucker durch 1-procentige, wässrige Essigsäure beim Erwärmen im Wasserbade allmählich invertirt wird. Nur Milchzuckerlösung war auch nach 20 Minuten erst schwach grün gefärbt. Die ganze Reaction kommt also auf dasselbe Resultat wie die ursprüngliche Cotton'sche Probe hinaus, mit dem Unterschied, dass bei Benutzung der verdünnteren Säure die Blaufärbung sich weniger schnell einstellt. Wir haben die Pinoff'sche Reaction noch durch Erwärmen auf 80°, statt auf 98°, während einer halben Stunde, zu verbessern versucht, erzielten aber auch auf diesem Wege kein besseres Resultat.

Wir dürfen also aus unseren Nachprüfungen den Schluss ziehen, dass von Pinoff auch nicht eine brauchbare Reaction auf Lävulose in Gemischen mit anderen Zuckerarten aufgefunden worden ist. Für die unzweideutige Erkennung dieses Zuckers ist man nach wie vor auf die Trennung von den anderen Zuckerarten angewiesen, indem man entweder seine leichte Löslichkeit in absolutem Alkohol (± 20 pCt.) sowie in einem Aether-Alkohol-Gemisch benutzt, oder die von Barfoed (Lehrb. der organ. qual. Analyse, S. 211) angegebene Isolirung als Calciumfructosat anwendet.

Für die gemeinschaftliche Unterscheidung von Lävulose und Rohrzucker von den sämtlichen anderen Zuckerarten sind von Pinoff zwar brauchbare Proben angegeben worden, doch ist keine derselben der Seliwanoff'schen Reaction überlegen, speciell in der Modification, die weiter oben vorgeschlagen worden ist.

Eine von A. Berg (Bull. soc. chim. [3] 31, 1216; cf. Chem. Centralbl. 1905, I, 122) angegebene Reaction, welche die Aldehydzucker von den anderen Zuckerarten zu unterscheiden bezweckt, soll im Zusammenhang hiermit besprochen werden. Durch Erwärmen mit frisch bereitetem, ganz säurefreiem Bromwasser, und zwar 10 Minuten auf 60—70°, werden nur die Aldosen in Oxysäuren verwandelt, während Ketosen und nicht reducirenden Polyosen hierbei unverändert bleiben. Durch die intensive Gelbfärbung, welche die gebildeten Oxysäuren

mit einer verdünnten, schwach sauren Ferrichloridlösung erzeugen, werden dann die Aldehydzucker nachgewiesen.

Bei der Nachprüfung erkannten wir diese Probe als sehr werthvoll, wenn es darauf ankommt, einen Zucker, der rein vorliegt, als einfachen Aldehydzucker zu identificiren. Indess empfiehlt Berg die erwähnte Reaction auch als eine Probe auf die Reinheit der Ketosen. In dieser Hinsicht können wir ihm nicht beistimmen, denn auch mit allerreinster, schön krystallisirter Lävulose, sowie mit reiner Dextrose, wird eine allerdings sehr viel schwächere, aber doch noch deutliche Gelbfärbung erhalten. Dieses Resultat kann nicht überraschen, wenn man erwägt, dass gerade die Eisenchloridlösung ein ganz allgemeines Reagens auf alle hydroxylhaltigen Substanzen ist¹⁾, und ferner berücksichtigt, dass zwar die Oxysäuren eine relativ viel stärkere Gelbfärbung geben, dass aber die Kohlenhydrate selbst immerhin auch eine gewisse Gelbfärbung erzeugen.

Im allgemeinen wird man sich also bei der Prüfung der Zuckerarten auf Reinheit niemals auf die bis jetzt bekannten Farbenreactionen verlassen dürfen.

51. E. Erlenmeyer jun.: Ueber räumlich isomere Zimmtsäuren.

(Eingeg. am 30. December 1905; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. O. Diels).

In meiner ersten Mittheilung²⁾ über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, dass die synthetische Zimmtsäure mit Brucin in Benzollösung quantitativ ein Salz der Zusammensetzung $C_9H_8O_2$, $C_{23}H_{26}N_2O_4$ + C_6H_6 giebt, welches frisch dargestellt bei 92–93° schmilzt, während in alkoholischer Lösung drei Salze erhalten wurden von den Schmp. 135°, 113° und 107°.

Nachdem nun in Gemeinschaft mit den HHrn. Allen und Barkow eine genügend grosse Anzahl von Versuchen durchgeführt ist, will ich zur Ergänzung des früher Mitgetheilten heute weitere Angaben über die gewonnenen Resultate folgen lassen.

Wie l. c. erwähnt, verlaufen unter scheinbar gleichen Bedingungen die Trennungen sehr verschieden, und es war sehr wahrscheinlich, dass dabei die Temperatur eine wichtige Rolle spiele. Wenn es auch öfter gelang, zu gleichen Theilen die in ihren Eigenschaften sehr verschiedenen Salze von den Schmp. 135° und 107° zu erhalten, so wurde

¹⁾ Landwehr, diese Berichte 19, 2726 [1886].

²⁾ Diese Berichte 38, 3499 [1905].