

Unterzieht man die Formeln der bei der Kondensation entstehenden Endprodukte einer Prüfung, so findet man folgendes: Jedes Molekül Carbinolchlorid, verliert  $\frac{1}{2}$  Atom Brom beim Monobrom-triphenylcarbinolchlorid,  $\frac{3}{4}$  Atom bei den Dibromderivaten und  $\frac{1}{3}$  Atom bei den Tribromtriphenylmethylchloriden. Ein Vergleich der sich so berechnenden Zahlen mit den tatsächlich gefundenen<sup>1)</sup> läßt eine überraschende Übereinstimmung erkennen. Hierzu kommt dann noch, daß auch der ganze chemische Charakter dieser komplexen Körper durchaus im Einklang steht mit den ihnen zugeschriebenen hohen Molekulargewichten.

Ich beabsichtige, diese ganze Arbeit zu wiederholen, unter spezieller Berücksichtigung sowohl der analytischen wie auch der physikochemischen Verhältnisse. Von ersterem Standpunkt aus soll die Menge des abspaltbaren Halogens nochmals bestimmt werden, von letzterem aus soll die Zunahme des Molekulargewichts mit dem Fortschreiten der Reaktion experimentell kontrolliert werden. Eine weitere Diskussion erscheint daher zurzeit als unnötig.

Ann Arbor, Mich., Februar 1907.

## 255. Alvin S. Wheeler: Eine neue Farbenreaktion der Lignocellulosen.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Die Lignocellulosen geben eine Reihe von Farbenreaktionen, unter welchen die mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung bisher die wertvollste war. Die schön rötlichviolette Färbung, die bei dieser Reaktion auftritt, ist sehr intensiv. Anilinsalze rufen eine goldgelbe Färbung hervor; diese ist jedoch nicht kräftig genug, um mit der Phloroglucinreaktion konkurrieren zu können. — Ich habe nun gefunden, daß die Salze der Nitro-aniline mit den Lignocellulosen eine blutrote Färbung geben, die sehr stark und charakteristisch ist. — Da Phloroglucinlösungen sich beim Aufbewahren langsam zersetzen sollen, habe ich zunächst vergleichsweise ein ganzes Jahr hindurch Lösungen von Phloroglucin in Salzsäure und auch solche von *p*-Nitro-anilin dem vollen Tageslicht ausgesetzt. Hierbei wurde die Lösung des Phenols braun und zeigte auch einige Anzeichen von Zersetzung: als aber etwas Fichtenholz-Sägemehl damit befeuchtet wurde, dauerte es nur einige Minuten, bis sich die erwartete Färbung ebenso intensiv ent-

<sup>1)</sup> Gomberg und Cone, diese Berichte **39**, 3294 [1906].

wickelte, wie bei Anwendung von frischem Reagens. — Die Nitroanilinlösung war völlig unverändert geblieben und gab ihre Reaktion ebenso rasch wie eine frisch bereitete Lösung. Soweit als der Zeitraum eines Jahres in Betracht kommt, bietet daher das neue Reagens bezüglich der Haltbarkeit vor dem alten keine Vorteile.

Die oben erwähnte rote Färbung wird ebensowohl von *p*-, wie auch von *o*- und *m*-Nitroanilin hervorgerufen; die *m*-Verbindung ist jedoch weniger geeignet, da die von ihr erzeugte Färbung im Vergleich zu den anderen etwas blaß erscheint. Die *o*- und die *p*-Verbindung geben die gleiche intensive Färbung; das *p*-Nitroanilin ist aber vorzuziehen, da es leichter erhältlich ist. Ich habe dann auch verschiedene Salze des *p*-Nitroanilins, wie das Sulfat, Nitrat, Hydrobromid und Hydrochlorid, auf ihr Verhalten gegen die Lignocellulose geprüft und keine Unterschiede in den eintretenden Farbenreaktionen feststellen können. Für den praktischen Gebrauch ist die Verwendung des Hydrochlorids empfehlenswert. Eine wäßrige Lösung desselben ruft auf der zu prüfenden Materialprobe, falls diese Lignocellulose enthält, zwar zunächst nur eine gelbe Färbung hervor, innerhalb weniger Stunden entwickelt sich dann aber die charakteristische, tief rote Nuance. — Da die besten Resultate bei Gegenwart von freier Säure erhalten werden, so habe ich weiterhin ermittelt, welchen Einfluß die verschiedene Stärke der Salzsäure auf die Reaktion ausübt; obwohl ich jedoch bei diesen Versuchen die Konzentration der Säure von  $\frac{1}{2}$  bis zu 12 % variierte, habe ich keine Unterschiede auffinden können. Am zweckmäßigsten benutzt man eine Säure vom spez. Gewicht 1.06. Auch bezüglich der Menge des in der Säure gelösten *p*-Nitroanilins habe ich keinen erheblichen Einfluß auf die Reaktion nachweisen können. Dagegen wurde bemerkt, daß in allen Fällen heiße Lösungen weit schneller einwirken als kalte; bei Anwendung der heißen Lösungen wird die volle Intensität der Färbung sogar gewissermaßen momentan erreicht.

Die Wirksamkeit des neuen Reagens wurde an einer ganzen Reihe von Hölzern, ferner bei Jute, Haferstroh und verschiedenen Papiersorten erprobt. Ein Druckpapier Nr. 1 zeigte nach dem Befechten mit der *p*-Nitroanilinlösung zahlreiche dünne, rote Äderchen und ließ hierdurch erkennen, daß es verfälscht war, bezw. daß bei seiner Herstellung die Lignocellulose nur unvollkommen in Cellulose umgewandelt wurden. Ein gelbes Papier, das 5 % Holz enthielt, färbte sich mit dem Reagens intensiv dunkelrot, und ebenso verhielt sich ein lachsrotes Papier. Ein sehr tief blaues, aus Sulfitecellulose hergestelltes Papier zeigte zerstreute rote Fasern, die leicht zu erkennen waren. Ein weißes, aus gebleichter Sulfitecellulose be-

reitetes Papier gab mit dem *p*-Nitroanilinreagens auch nicht einmal Spuren einer Färbung.

Ein recht instruktives Vorlesungsexperiment zum Nachweis von Lignocellulosen läßt sich in der Weise ausführen, daß man eine gewisse Menge der heißen Lösung gegen einen langen Streifen holzhaltigen Papiers, etwa eines solchen, wie es die Zeitungen verwenden, spritzt.

Zum Schluß möchte ich für die Herstellung des neuen Reagens empfehlen, 2 g *p*-Nitro-anilin in 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.06 zu lösen; wendet man diese Lösung heiß an, so erhält man beim Vorhandensein von Lignocellulosen sofort eine blutrote Färbung.

Universität von Nord-Carolina, U. S. A., 21. Februar 1907.

## 256. Katsuji Inouye: Über die Einwirkung von Zinkoxyd-Ammoniak auf *d*-Galaktose und *l*-Arabinose.

[Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität zu Kyoto.]

(Eingegangen am 15. April 1907.)

Fr. Knoop und Ad. Windaus<sup>1)</sup> erhielten durch Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf Traubenzucker im Sonnenlicht bei Zimmertemperatur einen Körper, der bei näherer Untersuchung als Methylimidazol erkannt wurde. Die Entstehung dieser Base versuchten sie in der Weise zu erklären, daß der Traubenzucker zunächst in Glycerinaldehyd zerfällt und dann Methylglyoxal erzeugt, das sich mit Formaldehyd und Ammoniak zu Methylimidazol kondensiert. Diese Erklärung gewinnt um so mehr an Wahrscheinlichkeit, als Windaus<sup>2)</sup> festgestellt hat, daß beim Zusatz von Acetaldehyd zu einer Lösung von Traubenzucker in Zinkoxydammoniak Dimethylimidazol entsteht.

Wie weit aber die Einwirkung von Zinkoxydammoniak auf Zuckerarten zur Entstehung von Methylimidazol führt, ob überhaupt diejenigen Zuckerarten, welchen eine ganz andere Konfiguration zukommt als dem Traubenzucker, unter den erwähnten Bedingungen die Bildung von Methylimidazol veranlassen, ist noch nicht ermittelt<sup>3)</sup>. Zur Auf-

<sup>1)</sup> Fr. Knoop und Ad. Windaus, diese Berichte **38**, 1166 [1905]. Hofmeisters Beiträge zur Physiol. u. Pathol. **6**, 392.

<sup>2)</sup> Ad. Windaus, diese Berichte **39**, 3886 [1906].

<sup>3)</sup> Eine diesen Punkt behandelnde Abhandlung von A. Windaus (diese Berichte **40**, 799 [1907]) konnte dem Verfasser bei Absendung seines Manuskripts noch nicht bekannt sein.