

Salzsaures Salz. In Wasser sehr leicht lösliche, mikroskopische, weisse Nadeln; schmilzt unter Aufschäumen bei ca. 320°. 0.138 g Subst.: 0.1058 g AgCl.

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber. Cl 19.10. Gef. Cl 19.88.

Nitrat. Lange, gelbe Spiesse. Zersetzt sich bei 210°. In Wasser löslich.

0.228 g Subst.: 27.4 ccm N (16°, 726 mm).

$C_{20}H_{16}N_2 \cdot 2HNO_3$ . Ber. N 13.68. Gef. N 13.38.

Lemberg, Januar 1905. Technische Hochschule. Laboratorium für allgemeine Chemie.

## 121. E. Pinoff: Studien über die Tollens'sche Phloroglucin-Salzsäure-Reaction auf Pentosen.

(Eingegangen am 7. Februar 1905.)

Diese bekannte und besonders bei Untersuchungen des Harns auf Pentosen viel angewandte Reaction besteht, um es kurz zu wiederholen, darin, dass man die Pentosen enthaltende Flüssigkeit mit Salzsäure und Phloroglucin erwärmt, worauf dieselbe eine kirschrothe Farbe annimmt und, vor den Spalt eines Spectralapparates gebracht, einen starken Absorptionsstreifen zwischen D und E rechts von der Natriumlinie zeigt.

Wünschenswerth schien eine noch genauere Festlegung des Ortes dieser Streifung, und so lag der Versuch nahe, ein photographisches, also objectives Bild des Spectrums mit dem Pentosenstreifen zu erlangen.

Diesen Bemühungen setzten sich viele technische Schwierigkeiten entgegen, über die ich in einer späteren Arbeit eingehende Mittheilungen machen werde. Sie haben mich jedoch zu einer Reihe von Untersuchungen geführt, welche die Spectralerscheinungen bei der Pentosenreaction betreffen, worüber ich hier kurz berichten möchte.

Da die Photographie eines Absorptionsspectrums eine sehr lange Belichtungszeit erfordert, besonders in demjenigen Theile des Spectrums, wo der Pentosenstreifen liegt, weil das gelbe Licht zwar physiologisch am stärksten, chemisch aber fast garnicht wirkt, so musste nach einem Mittel gesucht werden, um die Reaction auf lange Zeit haltbar zu machen.

Dies hat Tollens durch seine Absatzmethode<sup>1)</sup> zum Theil erreicht, indem er auf diese Weise eine Lösung erhielt, welche zwar den Pen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1202 [1896].

tosenstreifen deutlich zeigte und auch einigermaassen haltbar, aber stets etwas trübe war, wodurch sie sich für photographische Zwecke nicht eignete.

Auch Salkowski<sup>1)</sup> hat die Lösung haltbar zu machen gesucht, indem er die farbige, wässrige Lösung mit Amylalkohol extrahirte; aber auch der amyalkoholische Extract war für die Photographie unbrauchbar, da er sich leicht veränderte.

Deshalb führte ich die Pentosenreaction in alkoholischer Lösung aus und machte durch nachherigen Zusatz von Aether dieselbe nicht allein auf Wochen haltbar, sondern erhielt auch den Pentosenstreifen schärfer.

Bei diesen photographischen Versuchen bemerkte ich an einer Lösung, welche 14 Tage gestanden hatte, dass ausser dem Pentosenstreifen rechts von der Natriumlinie noch ein zweiter links von derselben im rothen Theile des Spectrums entstanden war.

Diese Beobachtung war die Veranlassung, nähere Untersuchungen über das Entstehen dieses Streifens anzustellen.

Nach einigen Versuchen zeigte es sich, dass für das Zustandekommen dieser beiden Streifen bestimmte Mengenverhältnisse der angewandten Salzsäure und des Phloroglucins erforderlich sind, und so wurden von mir 20 systematische Versuche angestellt, in denen die Mengen der angewandten Pentose (hier Arabinose) und des Alkohols constant blieben, und nur die Quantitäten Salzsäure und Phloroglucin geändert wurden. Im Laufe dieser Versuche erhielt ich auch noch einen dritten Streifen im Blau, der zwar für das in spectroscopischen Arbeiten ungeübte Auge manchmal nur schwer sichtbar ist, jedoch, wie einige von mir ausgeführte Photographien erwiesen, vorhanden ist. Eine Versuchsanordnung, bei welcher man diesen Streifen scharf beobachten kann, wird weiter unten angeführt.

Die Versuche wurden folgendermaassen ausgeführt:

Ein hundertstel Gramm-Molekül Arabinose = 1.5 g wurden mit 75 cem absolutem Alkohol und wechselnden Mengen von Phloroglucin und concentrirter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 in einem Kölbchen eine Viertelstunde im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurden Proben des Reaction-productes mit absolutem Alkohol vorsichtig verdünnt, bis die Lösungen so durchsichtig waren, dass man die Absorptionsstreifen scharf im Spectralapparate sehen konnte.

Die Resultate der 20 Versuche seien kurz in folgendem Coordinatensystem verzeichnet.

Auf der Abscisse sind die Mengen des angewandten Phloroglucins in Grammen, auf der Ordinate diejenigen der concentrirten Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.19 in Cubikcentimetern abgetragen.

<sup>1)</sup> Centralblatt f. d. med. Wissenschaft 1892, No. 32.

Der Kürze halber seien folgende Bezeichnungen für die drei Streifen eingeführt.

Der bekannte Pentosenstreifen rechts von D sei mit P, derjenige im Roth links von D mit R, der Streifen im Blau mit B bezeichnet.

Die Grade der relativen Stärke der jedesmal sichtbaren Streifen seien mit stark und schwach bezeichnet und im Schema durch starken resp. schwachen Druck wiedergegeben.

Die fortlaufenden Zahlen bedeuten die Nummern der Versuche.

		Phloroglucin in				
		0.1	0.2	0.4	0.8	1.6
Salzsäure	3.1	1. RPB	2. RP	3. RP	4. RP	5. P
	6.25	6. RPB	7. RPB	8. RP	9. RP	10. P
	12.5	11. RPB	12. RPB	13. RPB	14. RPB	15. P
	25	16. RPB	17. RP	18. RP	19. RP	20. P

1. Wie diese Tabelle zeigt, entsteht der Pentosenstreifen allein, wenn molekulare Mengen von Arabinose (Molekulargewicht 150) mit der ihr molekular entsprechenden Menge Phloroglucin (Molekulargewicht +  $2\text{H}_2\text{O} = 160$ ) oder mehr des Letzteren bei Gegenwart von Salzsäure mit einander reagiren, wie die Versuche 5, 10, 15, 20 zeigen. Die Farbe dieser Lösungen ist kirschroth.

Bei geringeren Mengen Phloroglucin jedoch entstehen neben dem Pentosenstreifen auch die beiden anderen, und zwar je nach den angewandten Mengen Phloroglucin und Salzsäure bald der Streifen im Roth, bald der im Blau oder auch beide zugleich.

2. Die günstigsten Bedingungen für die Entstehung des Streifen P und R sind in Versuch 3 angegeben, woraus folgt, dass mit sehr wenig Salzsäure und etwas Phloroglucin, also bei Ueberschuss von Arabinose, zwei Streifen entstehen. Die Farbe der Lösung ist violett.

3. Alle drei Streifen schliesslich entstehen, wenn ziemlich viel Salzsäure und Phloroglucin, jedoch Letzteres gegenüber der Arabinose in geringerer Menge als dem Verhältniss  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3:\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  entspricht, vorhanden ist.

Der beste Versuch hierfür ist No. 13; die Farbe der Lösung ist röthlich violett.

### Einzeldarstellung der drei Streifen.

1. Die Verbindung mit dem bekannten Absorptionsstreifen P entsteht immer, wenn man molekulare Mengen von Arabinose und Phloroglucin mit viel Salzsäure erhitzt, wie in Versuch angegeben ist.

2. Der Körper mit dem Absorptionsstreifen im Roth wurde aus der Lösung isolirt, die bei Versuch 3 erhalten wurde.

Zu diesem Zwecke versetzte ich dieselbe mit  $\frac{1}{4}$  ihres Volumens Wasser und fügte soviel Aether hinzu, bis sich zwei Schichten, eine untere, gefärbte, wässrig-alkoholische und eine obere, farblose, ätherische gebildet hatte. Beim Hinzufügen von soviel Chlorcalcium als sich löste und Umschütteln entstand eine obere, violett blau gefärbte, die den Streifen R sehr stark und P kaum angedeutet zeigte, während die untere rothe Lösung den Pentosenstreifen P allein erkennen liess.

Die obere äther-alkoholische Lösung wurde von der unteren getrennt und zeigte nach längerem Stehen nur noch den Streifen im Roth, der dann stärker geworden war. Die Farbe dieser Lösung war in der Durchsicht blaugrün und in der Aufsicht roth, fast ähnlich einer alkoholischen Chlorophylllösung.

3. Ein Körper, dessen Lösung nur den Streifen im Blau zeigt, entsteht nach folgender Vorschrift:

In einem Probierrohre wurden 0.05 g Arabinose mit 10 ccm einer Lösung von gleichen Volumina concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol übergossen und eine Minute gekocht. Hierauf wird die Lösung abgekühlt und ihr einige Körnchen Phloroglucin zugefügt. Die Lösung färbt sich sofort gelb und wird nach kurzer Zeit grünlich. Beobachtet man nun ihr Absorptionsspectrum, so ist der Streifen im Blau scharf zu sehen. Sollte die Lösung jedoch zu stark gefärbt sein, sodass der ganze blaue und violette Theil des Spektrums abgedeckt erscheint, so verdünnt man vorsichtig mit etwas Alkohol.

### Ueberführung der drei Streifen in einander.

Zu diesem Zweck benutzt man die Lösung des Versuches No. 13, welche die 3 Streifen gleichmässig stark zeigt.

Man verdünne dieselbe mit Alkohol bis sie so schwach gefärbt ist, dass sie eine Spektralprobe gestattet, und die 3 Streifen genau sichtbar sind. Man koche nun, bis die röthlich violette Farbe nach dem Hinzufügen von etwas Phloroglucin in eine blaue übergegangen ist. Hierbei verschwindet der Streifen R, und es bleiben nur noch P und B übrig, welche an Intensität zunehmen; versetzt man nun das erhaltene blaue Liquidum mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Salzsäure und kocht abermals, so geht die Farbe der Lösung in kirschroth über, und es bleibt nur der Pentosenstreifen rechts von der Natriumlinie übrig.

Beim Aufkochen sämtlicher, erhebliche Mengen Phloroglucin und Salzsäure enthaltender Lösungen tritt unter Ver-

schwinden der Streifen im Roth oder Blau schliesslich nur der Pentosenstreifen im Gelb auf, welcher bisher allein beobachtet wurde und für die Pentosen charakteristisch ist.

Es ist folglich klar, dass man bei der gewöhnlichen Art der Anstellung der Pentosen-Reaction, d. h. bei Anwendung einer, gegenüber der geringen Menge Arabinose, erheblichen Menge Phloroglucin und beim Erhitzen mit viel Salzsäure (gleiche Volumina conc. Salzsäure und Pentoselösung), stets nur den einen Streifen im Gelb erhält.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Streifen R und P bei Zusatz von einigen Tropfen einer conc. Ferrosulfatlösung beim Erwärmen fast vollständig zu einem breiten verschwimmen und beim Abkühlen der Lösung sich wieder trennen.

Aus dem Einzelauftreten der drei verschiedenen Streifen und folglich verschieden gefärbter Stoffe kann man schliessen, dass beim Einwirken von Salzsäure auf Gemenge von Arabinose und Phloroglucin drei verschiedene Verbindungen entstehen, welche sich ineinander umwandeln lassen aus dem Umstande aber, dass beim Vorhandensein von wenig Phloroglucin, d. h. einem Ueberschuss von Arabinose, die Streifen im Roth und Blau auftreten, während bei dem Verhältniss  $C_6H_3(OH)_3 : C_5H_{10}O_5$  sich nur der Pentosenstreifen zeigt, kann man vielleicht schliessen, dass beim Zustandekommen an den Streifen im Roth und Blau mehrere Moleküle Arabinose sich mit einem Molekül Phloroglucin verbinden, und zwar, da diese Flüssigkeiten zwei verschiedene optische Eigenschaften zeigen, in zwei verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen werden beim Erhitzen mit Salzsäure dann in die dritte übergehen, welche den bekannten Pentosenstreifen im Gelb zeigt.

Hieraus folgt, dass diese Körper sehr labil sind. Selbst der relativ stabilste von ihnen, welcher den Pentosenstreifen zeigt, und in den die anderen übergehen, ist leicht zersetzlich; denn sobald er mit viel Salzsäure erhitzt wird, zerfällt er unter Bildung brauner huminartiger Stoffe, die zunächst das Spectralbild verschleiern und schliesslich jede Beobachtung verhindern.

An eine Isolierung und Reindarstellung der verschiedenen Verbindungen ist in Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit einstweilen nicht zu denken.

#### Zusammenfassung.

Die Resultate sind folgende:

1. Führt man die Phloroglucin-Salzsäure-Reaction auf Pentosen nicht in wässriger, sondern in alkoholischer Lösung aus, so ist dieselbe nach Zusatz von Aether beim Aufbewahren im zerstreuten Licht wochenlang haltbar.

2. Bei dieser Reaction entstehen je nach den angewandten Mengen der drei Componenten Pentose, Phloroglucin und Salzsäure, 1, 2 oder 3 Absorptionsstreifen nebeneinander.

3. Den drei Streifen entsprechen höchstwahrscheinlich drei Verbindungen, von denen jede durch einen Absorptionsstreifen charakterisiert ist. Dies wird dadurch bewiesen, dass man drei Lösungen darstellen kann, von denen jede nur einen der drei Streifen zeigt.

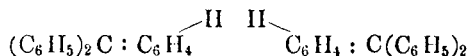
4. Beim Erhitzen mit Salzsäure gehen die andere Streifen zeigenden Lösungen in solche über, die allein den Streifen im Gelb, d. h. den Pentosenstreifen, besitzen.

Mittheilung aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.

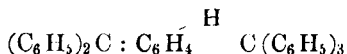
## 122. A. E. Tschitschibabin: Zur Frage nach der Structurformel des Triphenylmethyls.

(Eingegangen am 2. Februar 1905.)

In meiner Abhandlung<sup>1)</sup>, welche die Structur des bekannten Gomberg'schen »Triphenylmethyls« betrifft, habe ich die Gründe angeführt, die nach meiner Meinung dafür sprechen, dass dieser Kohlenwasserstoff die Constitution des Hexaphenyläthans,  $(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3$ , besitzt. Ausser dieser Formel und der Triphenylmethylformel  $(C_6H_5)_3C.$ , war noch von Heintschel<sup>2)</sup> die chinoide Formel:



vorgeschlagen; ausgehend von meiner Arbeit, welche für den Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum die Structur als Benzhydryltetraphenylmethan festsetzt, hat Jacobson<sup>3)</sup> nunmehr eine mittlere Formel zwischen Heintschel's chinoïder Formel und der Formel des Hexaphenyläthans aufgestellt. Diese Formel:



kann monochinoïd genannt werden im Gegensatz zur bichinoïden Formel von Heintschel und zur nichtchinoïden Hexaphenyläthan-Formel.

Man muss zugeben, dass die Isomerisation des Kw. G. zum Kw. U. + B. bei Annahme einer von den beiden chinoïden Formeln eine gute Erklärung in der Analogie mit den Umlagerungen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 4709 [1904].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 320, 579 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 38, 196 [1905].