

Menthol entsprechenden Ketons, aus dem synthetisch erhältlichen Methylcyklohexanon. Von der Magnesiumverbindung des Bromkampfers ausgehend, hat Signe Malmgren³⁷⁾ zahlreiche Synthesen ausgeführt, die aufs neue die hohe Reaktionsfähigkeit der Grignardschen Organomagnesiumkörper belegen. Geschwefelte Abkömmlinge des Kampfers sind durch Lowry und Donington³⁸⁾, sowie durch Wuyts³⁹⁾ bekannt geworden. Erstere stellten durch Reduktion der Kampfersulfosäure ein Kampferthiol der Formel $C_{10}H_{15}O \cdot SH$ dar, das durch die Bildung von Pb- und Hg-Salzen seine Mercaptanatur dokumentierte. Wuyts ließ auf Kampfer Schwefelammonium einwirken und gelangte zu einem Gemenge von Bornylpolysulfiden ($C_{10}H_{17}$)₂S_n mit Thiokanipfer $C_{10}H_{16}S$, und Thioborneol $C_{10}H_{17} \cdot SH$; letztere beiden Körper konnten bei vermindertem

³⁷⁾ Berl. Berichte 35, 3910 (1902); 36, 2608 (1903).

³⁸⁾ J. chem. soc. 83, 79 (1903).

³⁹⁾ Berl. Berichte 36, 863 (1903).

Druck destilliert und durch Fällung mit Bleiacetat getrennt werden. Der Geruch beider Thiokörper, die vielleicht pharmakologisches Interesse verdienen, wird merkwürdigerweise als nicht unangenehm bezeichnet.

Die oben erwähnte Grignardsche Synthese aus Halogenkörpern mittels Mg hat einer Reihe von Forschern gedient zur Darstellung von Carbonsäuren gewisser Terpenabkömmlinge. So stellte Zelinski⁴⁰⁾ Kampfocarbonsäure dar aus Bromkampfer, Mg und CO_2 ; die Ausbeute erreichte die des bekannten Verfahrens von Brühl jedoch nicht. Aus Menthylbromid und Bornyljodid erhielt er ebenso Menthan-, bzw. Kampfancarbonsäure⁴¹⁾ und Houben und Kesselkau⁴²⁾ gelangten, vom Pinenhydrochlorid ausgehend, ebenfalls zu einer kristallisierten Kampfan-carbonsäure.

⁴⁰⁾ Berl. Berichte 36, 208 (1903).

⁴¹⁾ Berl. Berichte 35, 441 (1902).

⁴²⁾ Berl. Berichte 35, 2519, 3695 (1902).

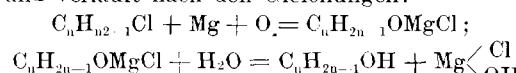
Sitzungsberichte.

✓ Sitzung der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg den 4. 17. 12. 1903.

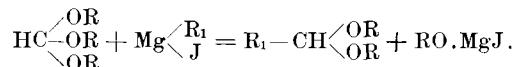
W. Markownikoff macht über Heptanaphtylene Mitteilung. Es werden die Darstellungsmethoden der Methylcyklohexene beschrieben und kritisch behandelt. Besonders eingehend berichtet der Verfasser über die Methylcyklohexene — 1,2 und 3,4. — W. Ipatieff berichtet über katalytische Zersetzung von Alkoholen bei hohen Temperaturen und unter Druck. Bei Erwärmung von Alkoholen in verschlossenem Kupfer- oder Eisenrohr mit geglühtem, aber in Salzsäure und Ätznatron löslichem Aluminiumoxyd, entstehen Äther und Äthylenkohlenwasserstoffe: so liefern Äthyl-, bzw. Methylalkohol bei 490—500° Äthyl-, bzw. Methyläther. Isobutyl- und Isoamylalkohol, sowie die beiden ersten bei höherer Temperatur, liefern mehr Äthylenkohlenwasserstoffe und weniger Äther. Mit Zinn oder Eisen als Katalysator bilden die Alkohole Aldehyde und Wasserstoff; bei Steigen der Temperatur entstehen in wachsender Menge Grenzkohlenwasserstoffe. Die Untersuchung solcher pyrogenetischer Vorgänge unter hohem Druck kann, nach dem Verfasser, auf die Bildung von Naphta in der Natur Licht werfen. — Sch. Jocitsch berichtet über zahlreiche Synthesen, die mittels den von ihm entdeckten (diese Z. 1902, S. 257) Magnesiumacetylenverbindungen ausgeführt wurden. Unter anderen beschreibt der Verfasser die Reaktion zwischen Magnesiumbromphenylacetylen und Äthylformiat: es entstehen ein Aldehyd (wenn 1 Molekül) oder ein Alkohol (wenn 2 Moleküle der magnesiumorganischen Verbindung auf 1 Molekül des Esters

genommen werden). Weiter wurden aus Methyläthyl-, Methylpropylketon, Pinakolin, Methylcyklohexanon und Benzaldehyd durch Einwirken mit Dibromdimagnesiumacetylen und die entsprechenden γ -Glykole mit Acetylenbindung dargestellt und untersucht. Auch die Wirkung von Brom und Jod auf die Acetylenmagnesiumverbindungen wurde der Untersuchung unterworfen. Brom bildet mit Dibromdimagnesiumacetylen Tetrabromäthylen und eine schwere, sich auf der Luft entzündende Flüssigkeit — wahrscheinlich Dibromacetylen CBr_2CBr mit Magnesiumbromphenylacetylen — Bromphenylacetylen (flüssig, Siedep. 88—90° unter 13 mm Druck). Jod gibt mit der ersten Verbindung Dijodacetylen, mit der zweiten Kristalle (Schmelzp. 99—100°). — S. Przybytek teilt in seinem und J. Aparins Namen über das Fettöl der Erdbeeren (*Fragaria vesca*) mit. Dasselbe gehört zu den trocknenden Ölen; nach Verseifung des Öles wurden die erhaltenen Säuren untersucht. Der größte Teil derselben⁽⁴³⁾ besteht aus Leinölsäure; die Untersuchung der anderen wird fortgesetzt. In P. Melikoffs und P. Kasanetzkys Namen wird über die Struktur der Fluorvanadinverbindungen mitgeteilt. — S. Tanatar hat eine vorläufige Mitteilung über das Atomgewicht von Beryllium, das er auf Grund seiner, sowie Lacombes und Urbains Untersuchungen für $Be = 18,2$ (und Beryllium für vierwertig) hält, eingesandt. — E. Eltschaninoff berichtet über Oxydation der Legierungen von Kupfer und Zinn. Die Versuche wurden mit einer Legierung von 80% Cu und 20% Sn, die in eine 10prozentige Magnesiumchloridlösung gebracht und lang-

samer Oxydation entweder an der Luft oder im Kohlensäurestrom und Luft unterworfen wurde. Die Analysen des gebildeten Niederschlaiges, sowie des gebliebenen Metalles zeigten, daß sich Kupfer viel schneller als Zinn oxydierte: das kann man durch Bildung von Cu_3Sn , welches nach Le Chatelier und Charpy weniger angreifbar als Kupfer ist, erklären. Diese größere Beständigkeit von Zinn muß bei Analysen von archäologischen Bronzegegenständen berücksichtigt werden. In N. Zelinskys Namen wird über die Wirkung von Magnesium und Sauerstoff auf Chloride der Naphtakohlenwasserstoffe mitgeteilt. Die Reaktion ergibt Alkohole und verläuft nach den Gleichungen:



So wurde aus Chloreyklohexan der entsprechende Alkohol-Cyklohexanol, das sich mit dem vom Verf. früher (Berl. Berichte 34, 2800) beschriebenen als identisch erwiesen, erhalten. — Von demselben Forscher ist eine Mitteilung über die Isomerie der Methylcyklohexene eingesandt. — A. Tschitschibabin teilt über die Darstellung von Aldehyden (oder richtiger Acetalen) beim Einwirken mit magnesiumorganischen Verbindungen auf Orthoameisensäureester mit:



In dieser Weise wurden aus Magnesiumjodmethyl, -jodpropyl, -bromphenyl, -chlorbenzyl die entsprechenden Acetale dargestellt. A. Nastjukoff berichtet über die Einwirkung von Formalin auf die Fraktionen des kaukasischen Erdöles in Gegenwart von konz. Schwefelsäure. Alle höher als 100° siedenden Fraktionen bilden dabei feste gelbbräunliche Körper; der flüssig gebliebene Teil reagiert nicht mehr mit Formalin. Die Ausbeute an den festen Körper beträgt in einigen Fällen etwa 60—70% (z. B. für die Fraktion 200—250°). — H. Charitschkoff teilt über kalte Fraktionierung von Naphta mit. Die Methode beruht auf Lösen von Naphta in Amylalkohol und fraktioniertem Fällen mit Äthylalkohol. Durch wiederholtes Bearbeiten wurden in dieser Weise aus Naphta (aus Grosny) reine Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{19}\text{H}_{36}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{40}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{46}$ und $\text{C}_{35}\text{H}_{68}$ (Schmelzp. 6°) dargestellt. Die Methode kann auch zur Lösung von chemisch-technischen Fragen (wie Bestimmung der Quantität von Schmierölen, die man aus der gegebenen Sorte von Erdöl darstellen kann) benutzt werden.

St. Petersburg, den 18. 31. Dezember 1903.
Salkind.

Referate.

I. 1. Analytische Chemie.

Fr. Auerbach. Zur Härtebestimmung in Wässern. (Chem.-Ztg. 28, 16. 6./1.)

P. Drawe (Chem.-Ztg. 27, 1219) hatte bei Befprechung des Härtebestimmungsverfahrens nach Wartha-Pfeifer vorgeschlagen, in jedem Wasser einen gewissen Sodagehalt vorauszusetzen, dessen Höhe gleich der nach längerem Kochen im Filtrat gefundenen Alkalinität ist, während Pfeifer diese bleibende Alkalinität der Löslichkeit des Magnesiumcarbonates zuschreibt. Verfasser hält es für gleichgültig, welcher dieser beiden Ansichten man sich zuneige, da die geringen Carbonatmengen als nahezu völlig dissoziert anzunehmen sind. Gegenüber Drawe, der die Löslichkeit von MgCO_3 in CO_2 freiem Wasser bezweifelt, stellt Verfasser fest, daß diese Löslichkeit vorhanden und sicher größer als die von CaCO_3 sei. C. Mai.

E. Basch. Zur Härtebestimmung in Wässern.

(Chem.-Ztg. 28, 31. 9./1.)

Auf Grund einiger Beispiele seiner Praxis stellt Verfasser fest, daß die Ansicht von Drawe (vergl. vorstehendes Referat) richtig und MgCO_3 unlöslich ist. Andererseits spricht die Erfahrung, daß bei der Speisewasserreinigung die Mg-Salze durch Soda allein nicht ausfällbar sind, für die Löslichkeit des MgCO_3 . Verfasser schlägt vor, MgCO_3 als löslich und die Lösung als neutral reagierend anzunehmen; mit Pfeifer ist dann anzunehmen, daß auch nach dem Kochen des Wassers MgCO_3 in Lösung bleibt, und Drawe ist darin beizupflichten, daß die Alkalinität nach dem Kochen und Filtrieren von Soda herrührt.

C. Mai.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.

A. Zoffmann. Die Pilze in der Margarine. (Chem. Revue 11, 7. 1./1. Kopenhagen.)

Die Pilze, die hauptsächlich die Margarine zerstören, sind Penicillium und verschiedene Varietäten von Saccharomyces. Während Butter nur selten von Schimmel angegriffen wird, ist Margarine, besonders in warmer Jahreszeit, dafür sehr empfänglich; die Tatsache dafür liegt in dem großen Kaseingehalt der Margarine. Es ist daher bei der Herstellung darauf zu achten, die Margarine zu einem möglichst schlechten Nährboden für Schimmel zu machen; Aufmerksamkeit bei der Emulgierung der Milch ist von großer Bedeutung. Hefenpilze kommen meist im Herbst vor; sie können durch Kohlensäureentwicklung zur Sprengung der Verpackung führen. Da Rohrzucker und Glykose gute Nährböden für Hefen sind, ist es gefährlich, diese Stoffe der Margarine zuzusetzen. Die Pilze und Bakterien werden bei den Temperaturen, bis zu denen die Fette bei der Margarinefabrikation erwärmt werden, nicht abgetötet. C. Mai.

II. 7. Gärungsgewerbe.

Arminius Bau. Das Enzym Melibiase, sowie vergleichende Studien über Maltase, Invertase und Zymase. (Wochenschr. f. Brauerei 20, 560.)

Die Melibiase ist nach der Definition von Bau