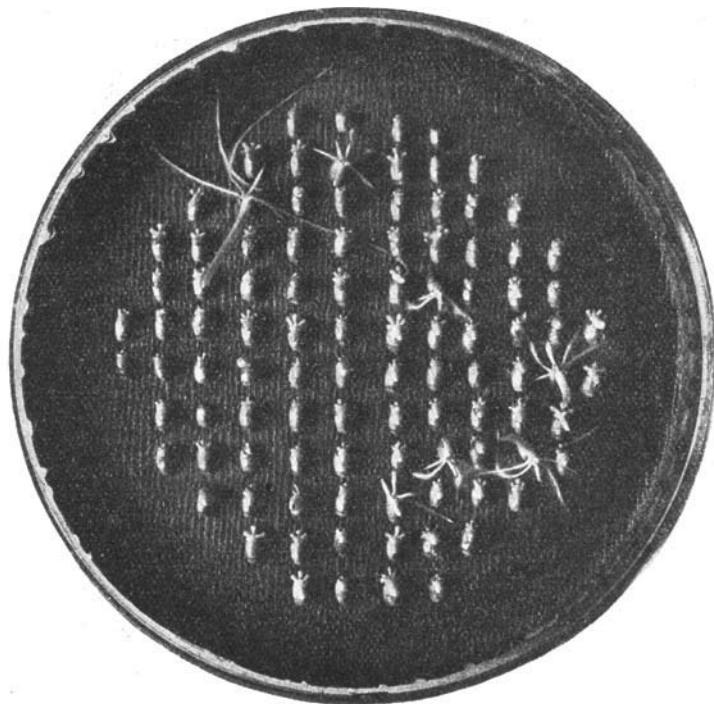


II.



$\frac{1}{20000}$ Mol. Hg in Form von $\text{Hg}-\text{CH}_3$, behandelt 1 Stunde, $\frac{1}{2}$ Stunde nachgewaschen. Winterweizen „General v. Stocken“. Keimung nach 4 Tagen.

Aus den Untersuchungen [Tabelle Nr. 1] ergibt sich, daß die Halogenverbindungen des Quecksilbers bei gleichem Quecksilbergehalt in ihrer abtötenden Wirkung gegen Gerstenhartbrand vom Quecksilberchlorid über das Bromid zum Jodid steigen, mithin, daß das Jodquecksilber in Form seines Jodkaliddoppelsalzes, das Wirksamste ist.

Die entsprechenden komplexen Quecksilberverbindungen, in denen ein Halogenatom durch eine Alkylgruppe ersetzt ist, sind entsprechend der Zunahme der Lipoidlöslichkeit bedeutend wirksamer als die rein anorganischen Quecksilbersalze.

Während z. B. beim Quecksilberchlorid noch bei $\frac{1}{100000}$ Mol. Hg eine Keimung der Sporen bis zu 50 % auftritt, ist die Abtötung derselben beim Quecksilbermethylchlorid bereits vollständig. Das Quecksilbermethylbromid und das Quecksilbermethyljodid sind noch wirksamer, so daß auch in dieser Reihe die fungizide Wirkung von Chlor zum Jod zunimmt.

Führt man dagegen statt der Methylgruppe eine Äthyl- oder Isopropylgruppe ein, so tritt die verstärkte fungizide Wirkung der Halogene in den Hintergrund.

Auf die keimschädigende Wirkung der Quecksilberhalogenalkyle ist schon hingewiesen, auch in dieser Reihe zeigen sich zwischen Chloriden, Bromiden und Jodiden Unterschiede.

Sind beide Valenzen des Quecksilbers durch Alkyle gesättigt, wie dies beim Quecksilberdiäthyl der Fall ist, so ist die sporentötende und die keimschädigende Wirkung geringer, sie ist aber noch erheblich höher als die des Quecksilbersublimats.

[A. 22.]

Auf der Suche nach den Manganhomologen Nr. 43 und 75. II.¹⁾

Von WILHELM PRANDTL, München.

(Eingeg. am 18. März 1927.)

Die Redaktion der Zeitschrift für angewandte Chemie hat mir in dankenswerter Weise Gelegenheit gegeben, zu den Abhandlungen von W. und I. Noddack sowie von O. Berg²⁾ über den Nachweis der Ekamangane Stellung zu nehmen. Ein Teil der auf mich bezüglichen Äußerungen der Genaunten ist bereits im September vergangenen Jahres, allerdings an schwer zugänglicher Stelle³⁾, erschienen; meine Erwiderung darauf ist in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft⁴⁾ zu finden, so daß ich mich hier in dieser Beziehung kurz fassen kann. Im übrigen mache ich aber von der gebotenen Gelegenheit zur Aussprache gerne Gebrauch. Der Umstand, daß mein Aufsatz seines Umfanges wegen nicht in unmittelbarem Anschluß an die Abhandlungen von Noddack und Berg erscheinen konnte, ermöglicht mir, auch die inzwischen in der Zeitschrift für physikalische Chemie⁵⁾ erschienene Abhandlung von Ida und Walter Noddack, „Darstellung und einige chemische Eigenschaften des Rheniums“, zu berücksichtigen.

I. Zum Aufsatz von W. und I. Noddack.

Was zunächst mein persönliches Verhalten gegen die Verfasser, das anscheinend von ihnen unangenehm empfunden wurde, betrifft, so möchte ich folgendes feststellen. Nachdem wir in der zweiten Hälfte des Jahres 1925 die Angaben von Noddack und Tacke nachgeprüft und die Ekamangane in unseren Mineralien nicht aufgefunden hatten, ebensowenig in dem uns von den Verfassern über-

sandten Präparat, machte ich W. und I. Noddack brieflich den Vorschlag, zur Aufklärung des widersprechenden Befundes zu gestatten, daß mein (inzwischen in die Technik übergetretener) Mitarbeiter A. Grimm sie besuche und durch persönliche Aussprache und Besichtigung ihrer Einrichtungen in die Lage versetzt werde, ihre Arbeitsweise möglichst genau kennenzulernen. Gleichzeitig lud ich sie ein, ihrerseits mein Laboratorium zu besuchen und mit unserer Apparatur spektroskopische Aufnahmen ihrer Präparate zu machen. Sie haben von dieser Einladung leider keinen Gebrauch gemacht. A. Grimm besuchte dagegen W. und I. Noddack sowie O. Berg und richtete an sie eine Reihe von Fragen, deren Beantwortung zur Aufklärung beitragen konnte. Die Auskünfte, die er erhielt, hat er unmittelbar nachher schriftlich festgehalten. Ich hatte weder früher noch habe ich jetzt Anlaß, an der Zuverlässigkeit seiner Notizen zu zweifeln, zumal Herrn Grimm als meinem langjährigen Mitarbeiter die in Betracht kommende chemische Technik ebenso wie die röntgenspektrographische durchaus geläufig war. Er hat die von ihm benutzten Apparate selbst gebaut, den zur Nachprüfung der Angaben von Noddack und Berg benutzten unter Verwertung der Erfahrungen, die er in Siegbahns Laboratorium machen durfte. Die Bemerkung W. und I. Noddacks, daß wir erst den Beweis erbringen müßten, daß unser Spektrograph einen Gehalt von einigen Prozenten eines Schwermetalles noch deutlich erkennen läßt, wäre unter diesen, dem Ehepaar Noddack bekannten Umständen besser unterblieben. Wir haben uns in vielen Fällen von der großen Empfindlichkeit unseres Spektrographen überzeugt, der z. B. stets das Platinpektrum lieferte, wenn das untersuchte Präparat in

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39 [1926] 1049 ff. — ²⁾ Ebenda 40 [1927] 250—256.

³⁾ Metallbörse 16 [1926] 2129.

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60 [1927] 621.

⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. 125 [1927] 264.

Platingefäßen behandelt worden war. Durch Untersuchung hochgradig reiner Erdpräparate und reiner Erdoxyde, denen absichtlich geringe, aber genau bekannte Mengen von Verunreinigungen zugesetzt waren, hat Grimm festgestellt, daß noch etwa 0,01 % einer Verunreinigung nachweisbar ist.

Die durch Grimm übermittelte Angabe über die Behandlung des alkalischen Aufschlusses mit Ammoniumchloridlösung scheint mir nicht notwendig widerspruchsvoll zu sein; denn auch nach den Angaben von W. und I. Noddack müßte man mit Ammoniumchloridlösung aus der Schmelze 75 auslaugen können. Lediglich 43 soll nach ihren Angaben durch Ammoniumchlorid gefällt werden. Wir haben übrigens auch vorher bei der Extraktion mit Wasser die Ekamangane nicht gefunden.

Ich möchte noch hervorheben, daß die Unterhaltungen Grimm's mit Noddack, Tacke und Berg durchaus freundschaftlich geführt wurden und lediglich den Zweck hatten, uns die Auffindung der Ekamangane zu ermöglichen.

Nach der Rückkehr Grimm's aus Berlin nahmen wir neuerdings die Versuche zur Auffindung der Ekamangane auf, konnten sie aber wiederum trotz aller Bemühungen nicht entdecken. Grimm hat auf meine Veranlassung W. und I. Noddack von dem negativen Ergebnis dieser unserer Bemühungen benachrichtigt, sie haben aber sein Schreiben nicht beantwortet. Sie kannten also das Ergebnis unserer Versuche, und mein Vortrag vor der Münchener Chemischen Gesellschaft konnte ihnen, soweit er die Elemente 43 und 75 betraf, nichts Neues bringen. Um die Erlaubnis, das Ergebnis meiner Suche nach den Ekamanganen bekanntgeben zu dürfen, bei W. und I. Noddack nachzuholen zu müssen, halte ich für eine unberechtigte Forderung. W. und I. Noddack hätten sie wohl auch nicht gestellt, wenn wir in der Lage gewesen wären, ihre Angaben zu bestätigen. Die Mitteilungen, welche sie Grimm gemacht hatten, waren doch keine Geheimnisse, sondern im Gegenteil für die Veröffentlichung bestimmt. Wenn mein Vortrag Aufsehen erregt hat, so doch nur deshalb, weil vorher Noddack, Tacke und Berg's Meldung noch größeres Aufsehen gemacht hatte. Sie mußten doch von vornherein mit den Äußerungen derjenigen rechnen, die vor und mit ihnen nach den Ekamanganen gesucht haben. Wenn sie solche hätten vermeiden wollen, um ungestört weiterarbeiten zu können, dann hätten sie ihre ersten positiven Spektrogramme etwa bei der preußischen Akademie der Wissenschaften hinterlegen und mit der Veröffentlichung und der Namengebung für die Elemente warten müssen, bis sie sie wirklich isoliert haben. In früheren Zeiten war es üblich, Elemente, auf deren Vorhandensein man aus spektroskopischen Beobachtungen schloß, zunächst mit Buchstaben zu bezeichnen (weil man damals die Ordnungszahlen noch nicht hatte) und mit der endgültigen Namengebung zu warten, bis die Existenz des Elementes einwandfrei feststand.

Was nun die chemische Verarbeitung der Mineralien auf Ekamangane betrifft, so möchte ich zunächst vorausschicken, daß ich mich seit ungefähr 25 Jahren experimentell mit der Chemie seltener und seltenster Elemente beschäftige, daß ich große Mengen aller möglichen Mineralien verarbeitet und fast alle Elemente, die überhaupt in greifbaren Mengen vorkommen, in Händen gehabt habe. Ich kann also wohl ohne Überhebung sagen, daß mir auf dem Gebiete der präparativen anorganischen Chemie eine ungleich größere Erfahrung zu Gebote steht als W. und I. Noddack. Aus dieser meiner Erfahrung heraus muß ich leider sagen, daß die Methoden, nach

denen W. und I. Noddack die Ekamangane aus den Mineralien isolieren wollen, nicht schön sind, und daß möglicherweise gerade diese Methoden die Ursache für unsere widersprechenden Befunde sind. Wenn ich sie angewendet habe, so geschah das wahrlich nicht, weil ich sie für gut und zweckentsprechend und für die einzige richtigen halte, sondern lediglich deshalb, weil ich die Versuche von W. und I. Noddack möglichst genau reproduzieren wollte.

Zweifellos sind die Ekamangane, wenn überhaupt, dann nur in sehr geringer Konzentration in den Mineralien vorhanden. Es handelt sich also bei ihrer Isolierung immer um die Abtrennung von großen Mengen anderer Stoffe. Diese Abtrennung wird sehr erschwert, wenn der Hauptbestandteil des Gemenges als Gel vorhanden ist, sei es als Metallhydroxyd, -sulfid oder als Erdsäure, weil dann die Adsorption eine große Rolle spielt. Die in der gewöhnlichen qualitativen und quantitativen Analyse üblichen Methoden der Fällung von Sulfiden, Hydroxyden usw. sind wohl zweckmäßig, wenn es sich darum handelt, die Hauptbestandteile eines Gemisches zu trennen und zu bestimmen, sie versagen aber oft bei der Ermittlung sehr kleiner Mengen einer Beimischung, besonders dann, wenn deren chemische Natur nicht bekannt ist. In einem solchen Falle ist es nach meinen Erfahrungen viel günstiger, große Mengen des zu untersuchenden Materials möglichst restlos in gut kristallisierende Salze überzuführen und diese dann der fraktionierten Kristallisation zu unterwerfen. Sind die vorhandenen Salze einander sehr unähnlich, so wird rasch eine Trennung eintreten, sind sie einander ähnlich oder sogar außerordentlich ähnlich, wie etwa bei den seltenen Erden, so wird die Trennung entsprechend langsamer vor sich gehen, aber sie wird schließlich erfolgen, wenn man nur das Verfahren, nötigenfalls unter Wechsel des Salzes, lange genug fortsetzt. Dabei verläuft die fraktionierte Kristallisation ohne jeden Verlust von Material und verbraucht sehr wenig Reagentien, und man braucht keine Voraussetzungen über die chemische Natur der zu trennenden Stoffe zu machen. Ich halte sie deshalb für viel geeigneter zur Trennung der Ekamangane von Eisen, Mangan usw. als das Verfahren von W. und I. Noddack. Bei der Verarbeitung von Mineralien der Erdsäuren (Titan-, Niob- und Tantalsäure) besteht freilich die Schwierigkeit, daß diese nur mit Flußsäure lösliche kristallisierende Verbindungen geben und daß das Arbeiten mit dieser Säure in größerem Maßstabe mit verschiedenen Schwierigkeiten verknüpft ist. Immerhin müßte der von mir angewandte saure Aufschluß die Ekamangane mindestens ebenso vollständig von den Erdsäuren trennen wie der von Noddack angewandte alkalisch-oxydierende.

Die Arbeitsweise von W. und I. Noddack ist widerspruchsvoll und schwer verständlich. Unter der Annahme, daß die Ekamangane in ihrer höchsten Wertigkeitsstufe den Manganaten, Chromaten, Molybdaten und Wolframaten analoge Verbindungen bilden, werden die Mineralien zuerst einer alkalischen Oxydationsschmelze unterworfen. Aus dem Reaktionsprodukt sollen die Ekamanganate mit Wasser ausgelaugt werden. Die alkalische Lösung wird dann mit Reduktionsmitteln behandelt, mit Wasserstoffperoxyd zur Entfernung des Mangans als Dioxyd und mit Schwefelwasserstoff zur Ausfällung von Sulfiden. Wenn die Ekamanganate den Manganaten ähnlich sich verhalten, dann müßten sie mit dem Mangandioxyd zusammen ausfallen. Das soll nicht der Fall sein. Verhalten sie sich aber den Chromaten analog, dann müßten sie sowohl in alkalischer wie in

saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff reduziert werden und dürften durch Schwefelwasserstoff nicht mehr fällbar sein. Verhalten sie sich ähnlich wie die Molybdate oder Wolframate, so dürften sie aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht, aus saurer unvollständig gefällt werden. Die Angaben, die W. und I. Noddack über das Verhalten von 75 gegen Schwefelwasserstoff machen, sind widersprüchsvoll. Sie fällen im allgemeinen ihr Rhenium wiederholt mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zusammen mit anderen Metallen als graues Sulfid aus, das in Schwefelammonium schwer löslich sein soll. Andererseits soll Ammoniumsulfid und Ammoniak Rheniumsalzlösungen nicht fällen, erst beim Ansäuern soll die mit Ammoniak und Ammoniumsulfid versetzte Lösung einen grauen Niederschlag liefern, der in Schwefelammonium schwer löslich ist. Schwefelwasserstoff soll die kalte salzaure Rheniumlösung nicht fällen, mit der warmen eine geringe Trübung geben. Es ist wohl anzunehmen, daß die Ekamanganatlösung durch Schwefelwasserstoff reduziert wird und daß in dem grauen Sulfid das Ekamangan als Kation vorhanden ist. Wenn das der Fall ist, dann ist nicht einzusehen, welchen Vorteil die anfängliche Überführung der Ekamanganate in Ekamanganate hatte. Da Noddacks ferner offenbar aunehmen, daß sowohl die niederen Ekamanganoxyde wie auch die Ekamangansäuren in verdünnten Säuren löslich sind, so müßte man sie doch mindestens ebensogut durch einen sauren Aufschluß des Minerals mit Bisulfat von den Erdsäuren und durch Behandlung der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff vor oder nach der Entfernung von Eisen, Mangan usw. isolieren können. Wie gesagt, die Methode von Noddack erscheint mir unklar und schwer verständlich. Es wäre leicht möglich, daß bei dieser Arbeitsweise die Ekamanganate in den Niederschlägen und Lösungen gleichmäßig verzettelt werden.

W. und I. Noddack begründen ihre Methode mit den Voraussagen, die sie über das Vorkommen und die Eigenschaften der Ekamanganate gemacht haben. Ich habe diese Voraussagen lange Zeit nur für ein schmückendes Beiwerk zu der Veröffentlichung des ersten positiven Spektrogrammes gehalten und deshalb auf eine Kritik daran verzichtet, so sehr sie dazu herausforderten. Ich sagte mir, daß es keine große Bedeutung hat, wenn die Vorstellungen, die sich ein Forscher von einer noch unbekannten Sache macht, falsch sind, wenn sie nur zu einer neuen Entdeckung führen. Nachdem nun aber W. und I. Noddack ihren Voraussagen sehr großes Gewicht beizulegen scheinen und die Übereinstimmung mit ihnen geradezu als Kriterium für das Vorhandensein von Ekamanganaten betrachten, kann ich meine Bedenken doch nicht länger zurückhalten.

An keiner Stelle des periodischen Systems ist es so schwierig, Voraussagen über die Eigenschaften fehlender Elemente zu machen als in der 7. Gruppe bei 43 und 75. Mendelejeff hat aus guten Gründen über die Eigenschaften der schon von ihm vermissten Ekamanganate nichts vorausgesagt. In der 7. Gruppe geht ein Riß durch das periodische System hindurch. Ebensowenig, wie man aus den Eigenschaften der Schwefelhomologen und der Edelgase die Eigenschaften der Halogene ableiten oder voraussehen kann, darf man meines Erachtens die Eigenschaften der Ekamanganate aus denen des Molybdäns und Wolframs einerseits und denen des Rutheniums und Osmiums andererseits errechnen. Interpolationen zwischen 791° (Schmelzpunkt des MoO_3) und 22,5° (Schmp. des RuO_4), zwischen 1800° (Schmp. des WO_3) und 55° (Schmp. des OsO_4), wie Noddack und Tacke

sie ausführen, sind doch rein äußerlich und tatsächlich ganz bedeutungslos. Was haben die so errechneten Schmelzpunkte für $(43)_2\text{O}_7$ von 350°, für $(75)_2\text{O}_7$ von 600° für eine Bedeutung, wenn man bedenkt, daß Mn_2O_7 schon bei gewöhnlicher Temperatur ein explosives Gas ist und daß auch die Manganate so unbeständig sind, daß sie in der Natur nicht vorkommen können? Viel wichtiger scheinen mir unter diesen Umständen für die präparative Chemie der Ekamanganate ihre niedrigeren Oxyde zu sein, in deren Verbindungen sie wohl als mehr oder weniger gefärbte Kationen auftreten, von deren Eigenschaften W. und I. Noddack aber nichts wissen.

Nicht viel besser begründet sind die zahlenmäßigen Angaben, welche die Genannten über die Häufigkeit der Ekamanganate machen. Unsere Kenntnisse über die Häufigkeit der selteneren Elemente (und das sind die meisten) in der uns zugänglichen Erdkruste sind noch äußerst mangelhaft, und die zahlenmäßige Schätzung stellt nur eine ganz grobe Annäherung dar. Fehler von 100 oder einigen 100 Prozenten sind nicht ausgeschlossen. In der von Noddack und Tacke wiedergegebenen Häufigkeitstabelle sind auch davon abgesehen zahlreiche Irrtümer vorhanden. So erscheint darin das Nickel als etwa 300mal so häufig als das Kupfer, was für die Verteilung in der uns zugänglichen Erdkruste sicher nicht zutrifft. Zinn soll 18mal so häufig sein als Blei; Platin, Gold, Quecksilber und Wismut sollen gleich häufig sein usw. Auch der der Berechnung für die Häufigkeit der Ekamanganate zugrunde gelegte Satz: „Elemente mit ungerader Ordnungszahl sind im allgemeinen etwa 10- bis 20mal seltener als die darauffolgenden mit gerader Ordnungszahl“ trifft, von anderen wichtigen Ausnahmen abgesehen, ausgerechnet gerade in der 7. Gruppe nicht zu. Die ungeradzahligen Halogene sind alle viel häufiger als die unmittelbar darauf folgenden geradzahligen Edelgase! Ich hätte mich unter diesen Umständen nicht mehr zu sagen getraut, als daß die Ekamanganate sehr selten sein müssen, weil sie sonst schon längst entdeckt worden wären.

Neben langen Erörterungen über das Vorkommen und die Eigenschaften der Ekamanganate, die sich auf unbewiesene und vorläufig auch unbeweisbare Vermutungen stützen, enthalten die Noddack'schen Abhandlungen auch zahlenmäßige Angaben, die mir schlecht begründet zu sein scheinen. Sie geben z. B. die chemische Zusammensetzung sehr kompliziert zusammengesetzter Niederschläge, deren Menge oft nur Bruchteile von Grammen oder nur wenige Milligramme beträgt und deren chemische Analyse, wenn sie überhaupt praktisch ausführbar wäre, eine anerkennenswerte Leistung bedeutete, zahlenmäßig an. Sie sagen z. B., dieser Niederschlag enthält 0,05, 0,2 0,8 oder 5% Rhenium. Diese Zahlen beruhen wohl nur auf gefühlsmäßigen Schätzungen bei der Betrachtung der Spektrogramme, die Linien der K- und der L-Serie gleichzeitig enthalten und wohl in den meisten Fällen bei der großen Zahl der vorhandenen Elemente auch verschiedene Koinzidenzen aufweisen. Die quantitative Röntgenspektroskopie ist, wenigstens für so komplizierte Gemische, noch nicht geschaffen. Schwache Linien lassen sich nicht photometrieren, und mit welcher Unsicherheit die Ermittlung ihrer Intensität durch Silberkornzählung behaftet ist, kann man ermessen, wenn man weiß, daß diese Linien meist schon bei ganz schwacher Vergrößerung unsichtbar werden. Der Wert dieser Zahlenangaben ebenso wie der aus ihnen abgeleiteten Angaben über den Gehalt verschiedener Mineralien an Ekamanganaten scheint mir recht problematisch zu sein.

Doch genug der Kritik! Möge sie den weiteren Arbeiten W. und I. Noddacks förderlich sein. Wenn es ihnen erst einmal gelungen sein wird, die Ekamanganane in reinem Zustande zu isolieren und ihre Eigenschaften zu bestimmen, dann wird sich zeigen, was von ihren Voraussagen richtig war und was nicht. Zwei Milligramm einer Substanz reichen freilich nicht zu einer Prüfung auf ihre Reinheit aus, zumal wenn diese nur auf spektroskopischem Wege erfolgen kann und bei der Prüfung die Substanz wieder verlorenginge.

II. Zum Aufsatz von O. Berg.

Der Haupteinwand, den O. Berg gegen unsere negativen Befunde bei der Prüfung unserer Präparate sowohl wie bei der des Noddack'schen Präparates mit angeblich 0,8—1 % Rhenium, der hauptsächlichste Einwand, den er hiergegen erhebt, ist der, daß wir in letzterem auch Niob und Uran nicht gefunden, obwohl diese Elemente in viel größerer Menge vorhanden waren. Ich habe auf diesen bereits früher erhobenen Einwand schon in den „Berichten“ geantwortet. Erstens hatten wir gar nicht die Möglichkeit, auf alle in dem Präparat vorhandenen Stoffe zu prüfen, und zweitens zeigt auch die Aufnahme Bergs keine Uranlinie, und von dem Vorhandensein der La_1 -Linie von 75 kann ich mich auch nicht überzeugen.

Ich möchte hier meinen an anderer Stelle gemachten Vorschlag wiederholen; Berg möge an Manne Sieg-

bahn das Ersuchen richten, von einem Präparat, welches nach Bergs Befund reich an Ekamanganen ist, das Spektrum aufzunehmen. Das Urteil einer Autorität wie Siegbahn wird wohl auf allgemeine Anerkennung rechnen dürfen.

Bergs letzte Mitteilung erscheint mir vor allem deswegen sehr wichtig zu sein, weil sie endlich die von mir längst erwartete Statistik mit den Zahlen der im ganzen gemachten Aufnahmen und der mit positivem Ergebnis bringt. Es geht daraus hervor, daß unter rund 1000 Aufnahmen nach Bergs Ansicht deutlich etwa 100 das Element 43 und gar nur 50 das Element 75 zeigen. Nach dem Bericht meines Mitarbeiters Grimm sind aber unter den Spektren, die Berg als für das Vorhandensein von Ekamanganen beweisend ansieht, nur wenige, die auch auf ihn überzeugend wirkten; bei der großen Mehrzahl konnte er die beweisenden Linien nicht sehen.

Wenn eine so große Zahl von Spektralaufnahmen, wie Berg sie gemacht hat, notwendig war, um einige positive Ergebnisse zu zeitigen, dann ist es mir durchaus verständlich, daß unter unserer verhältnismäßig kleinen Zahl von Aufnahmen kein Treffer war. Dies beweist aber, daß meine Behauptungen, erstens, daß W. und I. Noddack nie voraus wissen, ob ein von ihnen hergestelltes Präparat Ekamanganane enthält oder nicht, zweitens, daß ihre Angaben deshalb vorläufig nicht reproduzierbar sind, zutreffend waren. [A. 35.]

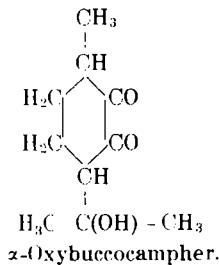
Fortschritte auf den Gebieten der ätherischen Öle und der Terpenchemie in den Jahren 1924 und 1925.

Von Dr. KONRAD BOURNOT, Miltitz bei Leipzig.

(Eingeg. am 12. Dezember 1926.)

(Fortsetzung v. S. 538.)

8-Oxybuccocampher, $C_{10}H_{16}O_3$. Darstellung: Durch Reduktion von Diketocineol mit Zink- und Schwefelsäure oder mit Aluminiumamalgam erhielten G. Cusmano und G. Massa²⁰⁰ 8-Oxybuccocampher (Schmp. 78 bis 79°), der durch Kochen mit Kalilauge in Aceton und Methyl-1-diketo-2,3-hexamethylen gespalten wurde.

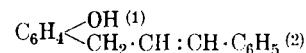


Phenole und Phenoläther.

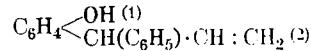
Allgemeines. L. S. Glichitch²⁰¹) fand, daß Propenylbenzolderivate bei einstündigem Kochen mit 90%iger Ameisensäure nicht verharzen, sondern polymerisiert werden. So erhielt Glichitch aus Anethol Dianethol (Schmp. 133,5 bis 134°), aus Isoeugenol Diisoeugenol (Schmp. 180 bis 181°), aus Methyliseugenol Dimethylisoeugenol (Schmp. 105,5 bis 106°) und aus Isosafrol Diisosafrol (Schmp. 145 bis 145,5°), während die isomeren Allylverbindungen Methylchavicol, Eugenol, Methyleugenol und Safrol beim Kochen mit Ameisensäure nicht angegriffen wurden.

Um den Mechanismus der Umlagerung der Phenol-allylather aufzuklären, verglichen L.

Claisen und E. Tietze²⁰²) das auf direktem Wege — durch Umsetzung von Cinnamylbromid und Natriumphenolat in Benzol — erhaltene wahre Cinnamylphenol



(Schmp. 56°; Phenylcarbaminat, Schmp. 131,5 bis 132°) mit dem bei der Umlagerung des Phenolcinnamyläthers entstehenden Phenol. Es zeigte sich, daß die beiden Phenole nicht identisch waren, und daß bei der Umlagerung des Phenolcinnamyläthers des *o*-(*α*-Phenylallyl)-phenol



(Sdp. 183 bis 185° [12 mm]; Phenylcarbaminat, Schmp. 91 bis 91,5°) entstand. In analoger Weise wurde *p*-Kresolcinnamyläther zu *o*-(*α*-Phenyl-allyl)-*p*-kresol umgelagert, einem Produkt, das sich als verschieden von dem früher beschriebenen *o*-(*γ*-Phenyl-allyl)-*p*-kresol erwies.

***p*-Cumarylmethylether**, $C_{10}H_{14}O$. Gewinnung: Durch Behandeln von *p*-Cumenol (*p*-Isopropylphenol), gelöst in 10%iger Natronlauge, mit Dimethylsulfat gewann L. Berte²⁰³) *p*-Cumarylmethylether (Sdp. 207 bis 208° [728 mm]), ein angenehm nach Anis riechendes Öl. Der auf analoge Weise dargestellte *p*-Cumaryläther (Sdp. 222° [728 mm]) hatte einen weniger starken und weniger angenehmen Anisgeruch als der Methyläther.

Thymol, $C_{10}H_{14}O$. Darstellung: Nach einem Patent von Howards & Sons und J. W. Blagden²⁰⁴) gewinnt man Thymol, indem man Isopropylalkohol in Gegenwart von Phosphorsäure als Konden-

²⁰⁰) Gazz. chim. Ital. 55, 140 [1925].

²⁰¹) Les Parfums de France 1924, 100. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 2185 [1908].

²⁰²) Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 275 [1925].

²⁰³) Bull. Soc. chim. IV. 37, 1399 [1925].

²⁰⁴) D. R. P. 400 969 vom 9. 3. 1923.