

14. B. Zöller: Kaliumxanthogenat als Conservierungsmittel.

(Aus einem Briefe an Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Wirksamkeit des Kaliumxanthogenates wird sicherlich von keinem der bekannten Conservierungsmittel übertroffen. Eine geringe Menge des Salzes menschlichem Harne zugefügt, schützt denselben nun seit Jahresfrist vor Fäulniss und Verschimmelung. Ebenso klärten sich Pflanzensäfte durch einen kleinern Zusatz des Xanthogenates vollkommen, und trotzdem sie nun schon acht Monate verschlossen und unverschlossen aufbewahrt sind, blieben sie doch ohne alle Schimmelbildung und Zersetzung. Dabei nehmen die Pflanzensäfte keinen Geschmack an und können ohne Schaden genossen werden.

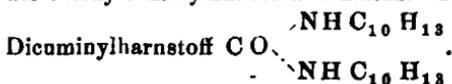
Mein Assistent, Hr. Dr. Grote, versetzte Anfangs October Traubenmost mit Kaliumxanthogenat und heute noch, nach beinahe drei Monaten, besitzt dieser Most den Wohlgeschmack und die Süsse des frischen. Auch genossen zahlreiche Personen erhebliche Quantitäten von dem conservirten Getränke ohne jegliche Beschwerden. Ich bin nicht zweifelhaft darüber, dass das Kaliumxanthogenat wegen seiner Billigkeit, leichten Anwendung und Unschädlichkeit, der geringen Menge, welche man zum Conserviren bedarf u. s. w. sich in jeder Haushaltung einbürgern wird. Ebenso dürfte die Medicin das jede Fäulniss und Schimmelbildung verhindernde Xanthogenat innerlich und äusserlich anwenden; um etwaige Wirkungen des Kaliums zu eliminiren, könnte man ja für medicinische Zwecke das Natriumxanthogenat wählen.

15. Alfred Raab: Ueber einige Derivate des Cuminaldehyds.

(Aus dem Berl. Univ. Lab. CCCVII.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand gemacht, die ich etwas vervollständigen möchte.

Wie daselbst angeführt, war mir die Darstellung des reinen Cuminylcyanats nicht gelungen, doch wurde dessen Existenz durch Harnstoffbildung bei der Einwirkung von Ammoniak und substituirtem Ammoniak auf dasselbe erwiesen und so der Cuminylharnstoff und der Phenylcuminylharnstoff erhalten. In ähnlicher Weise entsteht der



Cuminylamin in Berührung mit dem Cyanate verbinden sich unter Erwärmen zu einem krystallinischen Körper, der aus Alkohol umkry-

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1148.

stallisirt kleine Nadeln bildet, die bei 122° schmelzen. Die Analyse lieferte die der Formel $C_{21}H_{28}N_2O$ entsprechenden Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	77.77 pCt.	77.93 pCt.
H	8.64 -	9.11 -
N	8.64 -	8.75 -
O	4.94 -	—

Durch Behandlung des Cuminylamins mit Schwefelkohlenstoff wurde das cuminylsulfo-carbaminsäure Cuminyllamin erhalten, das jedoch leicht unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff theilweise in Dicuminylsulfo-harnstoff übergeht, daher die Analyse keine stimmenden Zahlen geben konnte.

Zur Darstellung des Cuminylsenföls wurde nach der bekannten Hofmann'schen Reaction die krystallinische Verbindung von Schwefelkohlenstoff und Amin mit der berechneten Menge Quecksilberchlorid in wässriger Lösung versetzt, und das gebildete Senföl mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Cuminylsenföl bildet eine farblose Flüssigkeit von nur schwachem, doch deutlichen Senfölggeruch, der besonders bei gelindem Erwärmen hervortritt. Dasselbe beginnt bei 245° C. zu siedeln, doch steigt das Thermometer bis 270° C. in dem als Zersetzungsprodukte Schwefelwasserstoff, Rhodanwasserstoff und Blausäure auftreten. Die Analyse des Senföls selbst gab keine genauen Zahlen, doch wurde dasselbe unzweifelhaft durch die Darstellung des Sulfo-harnstoffs indentificirt. In Berührung mit Ammoniak bildet das Cuminylsenföl erst nach längerer Zeit das in Nadeln krystallisirende Thiosinamin, während mit Cuminyllamin sofort der Dicuminylsulfo-harnstoff $CS_2 \begin{cases} NH C_{10} H_{13} \\ NH C_{10} H_{13} \end{cases}$ entsteht. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde derselbe in weissen, atlasglänzenden Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 128° C. lag. Die Analyse ergab die entsprechenden Werthe.

	Berechnet.	Gefunden.
C	74.12 pCt.	74.06 pCt.
H	8.23 -	8.31 -
N	8.23 -	8.50 -
S	9.41 -	9.28 -

Derselbe Dicuminylsulfo-harnstoff wurde auch aus dem Cuminylsulfo-carbaminsäurem Cuminyllamin erhalten als dieses in alkoholischer Lösung so lange in einem Kölbchen mit Rückflusskühlung gekocht wurde, bis kein Entweichen von Schwefelwasserstoff mehr nachgewiesen werden konnte.

Wie schon früher berichtet, erhielt ich durch Behandlung des Cuminaldehyds mit nascirendem Wasserstoff einen krystallinischen Körper

und vermuthete, dass es die dem Hydrobenzoïn entsprechende Verbindung der Cuminreihe sei. Die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Cuminöl wurde vorläufig nur in saurer Lösung untersucht und zu dem Zwecke der Aldehyd in Alkohol gelöst, der Lösung mit Salzsäuregas gesättigter Alkohol hinzugefügt und allmählig Zinkspähne hinzugegeben, so dass eine ruhige Gasentwicklung stattfand. Die sich nach kurzer Zeit ausscheidenden Oeltropfen, welche durch Ablagerung an dem Zink die weitere Gasentwicklung hinderten, wurden durch Aether in Lösung gebracht. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether durch Erwärmen entfernt und durch Wasserzusatz ein Oel abgeschieden, das nach längerem Stehen in der Kälte zum Theil krystallinisch erstarrte. Der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Körper wurde in kleinen, weissen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 135° C. liegt. Dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser.

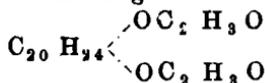
Die Analyse führte zur Formel $C_{20} H_{26} O_2$.

	Berechnet.	Gefunden.
C	80.54 pCt.	80.68 pCt.
H	8.72 -	9.09 -
O	10.73 -	—

Da die Verbindung in derselben Beziehung zum Cuminaldehyd steht, wie das Hydrobenzoïn zum Benzaldehyd, so wurde sie mit dem Namen Hydrocuminoïn belegt.

Die Ausbeute war eine sehr geringe.

Hydrocuminoïn mit Chloracetyl in geringem Ueberschuss erwärmt, löste sich unter Salzsäure-Entwicklung und bildete ein braunes Oel, das beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurde der Körper von den harzigen Nebenproducten getrennt und in kleinen, bei 143 — 144° C. schmelzenden Nadeln erhalten. Die Analyse zeigte, dass sich der Essigäther des Hydrocuminoïns



gebildet hatte. Die Formel verlangt

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.39 pCt.	75.20
H	7.85 -	8.05
O	16.75 -	—

Phosphorchlorid wirkte auf Hydrocuminoïn beim gelinden Erwärmen heftig ein. Das Product wurde mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Aus der erkaltenden Lösung schieden sich zarte, weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 184 — 185° C. lag. Die Analyse gab die dem Hydrocuminoïnchlorid $C_{20} H_{24} Cl_2$ entsprechenden Zahlen.

	Berechnet.	Gefunden.
C	71.64 pCt.	71.69 pCt.
H	7.17 -	7.26 -
Cl	21.20 -	

Die Ausbeute wurde durch Bildung von harzartigen Körpern sehr beeinträchtigt. Der Versuch, analog der Bildung des Tolans, vom Hydrocuminoïnchlorid, durch Abspaltung von Salzsäure mittelst Kali zu einem entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Cūminreihe zu gelangen, führte zu einem bei 68° C. schmelzenden Körper, zu dessen Untersuchung indessen das Material nicht ausreichte.

Hydrocuminoïn mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, verflüssigte sich zu einem braunen Oele, das auf Zusatz von Wasser zu einer dicken Masse erstarrte, aus der durch Auflösen in verdünntem Alkohol ein in Nadeln krystallisirender Körper erhalten wurde, dessen Schmelzpunkt bei 138° C. lag. Die Analyse gab Zahlen, die auf die Bildung von Cuminoïn schliessen liessen. Die Formel $C_{20}H_{24}O_2$ verlangt:

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.38 pCt.	75.20
H	7.85 -	8.05
O	16.75 -	—

Der krystallinische Körper tritt nur in sehr geringer Menge auf und konnte wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden. Andere Versuche, das Cuminoïn durch Einwirkung von Cyankalium auf Cuminol, oder von Kali auf den mit Blausäure versetzten Aldehyd zu erhalten, waren erfolglos.

16. K. Stuckenberg: Ueber Paranitroorthosulphphenol.

(Eingegangen am 17. Jan.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Ber. VI, 395) bemerkt Post, dass er durch Nitrirung von Orthosulphphenolkalium eine Säure erhalten habe, welche mit der durch Sulfurirung von Paranitrophenol von ihm erhaltenen identisch zu sein scheine. Auf Veranlassung des genannten Herrn übernahm ich es, diese Versuche auszuführen. — Eine concentrirte wässrige Lösung des reinen, vollständig verwitterten Kaliumsalzes von Orthosulphphenol versetzte ich mit der berechneten Menge einer auf ihr fünffaches Vol. verdünnten Salpetersäure vom spec. Gew. 1.35 und liess das Gemisch mehrere Stunden in der Kälte stehen, worauf eine schwache Rothfärbung das Ende der Reaction anzeigte. (Durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Einwirkung beschleunigt; steigert man indessen die Temperatur, so tritt sehr bald eine starke Zersetzung ein, selbst wenn man durch Kaliumhydroxyd neutralisirt hat, und man erhält einen dunkelrothen