

durch Ueberführung des Aldehyds in die Schwefelverbindung ausgeführt.

Bei dieser Gelegenheit ist der Versuch in mannichfacher Weise abgeändert worden, um concentrirtere Lösungen von Methylaldehyd zu erzeugen. Dies ist denn schliesslich auch in ziemlich befriedigender Weise gelungen. Leitet man eine geeignete Mischung von Methylalkoholdampf und Luft durch eine nicht allzu enge Platinröhre, welche ein Bündel dünner Platindrähte enthält, so entweichen beim gelinden Erwärmen Ströme von Methylaldehyd und bei der Verdichtung der Dämpfe wird eine Flüssigkeit gewonnen, in welcher durchschnittlich nicht weniger als fünf Procent Aldehyd vorhanden sind. Zweckmässig disponirt und ununterbrochen beschickt, kann ein solcher Apparat Monate lang im Glühen erhalten werden.

Entfernt man aus der Aldehydlösung den mitverdichteten Methylalkohol durch Destillation — wobei allerdings auch etwas Aldehyd entweicht — und lässt die rückständige Flüssigkeit mehrmals gefrieren, so kann, durch Entfernung des Eises, der Aldehydgehalt derselben bis auf 10 Procent und darüber hinaus gesteigert werden.

Die hier kurz angedeuteten Versuche, bei welchen ich von den HHrn. Joseph Bendix und Paul Meyer in dankenswerther Weise unterstützt worden bin, haben weitere Untersuchungen über den Methylaldehyd veranlasst, welche ich der Gesellschaft später mitzutheilen hoffe.

---

## Correspondenzen.

### 445. A. Pinner: Auszüge aus den in den neuesten deutschen Zeitschriften erschienenen chemischen Abhandlungen.

Im Journal für practische Chemie (No. 8, 9, 10) theilt Hr. Wilhelm Borchers ein Verfahren mit, um die freie und die gebundene Kohlensäure in Mineralwässern zu bestimmen. Er benutzt den von Classen in der Zeitschr. für anal. Chemie angegebenen Apparat, den er für seine Zwecke etwas modificirt hat. Das Mineralwasser wird in einen mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt, die entweichende freie und halbgebundene Kohlensäure erst in ein Trockenrohr, dann in einen Liebig'schen Kaliapparat geleitet und, sobald die Kalilauge zurückzusteigen beginnt, Luft durch den Kolben gesogen. Durch dasselbe Rohr, welches nun mit einem Trichter versehen wird, lässt man Salzsäure in den Kolben fliessen und treibt die nun frei gewordene gebundene Kohlensäure in gleicher Weise durch den Kaliapparat. Der Apparat selbst ist abgebildet und beschrieben, ausserdem eine Reihe von Analysen angegeben.

Hr. v. Gorup-Besanez hat die Schönbornsquelle bei Kissingen analysirt und theilt die Analyse ausführlich mit.

Hr. P. Degener hat die bekannte Reaction von Bromwasser auf Phenol zur titrimetrischen Bestimmung des Phenols benutzt. Er setzt zur verdünnten Carbolsäurelösung Bromwasser, dessen Bromgehalt durch Jodkalium ermittelt worden ist, bis die Flüssigkeit gelblich gefärbt ist und bestimmt den Ueberschuss des zugesetzten Broms mittelst Jodkalium.

Hr. Degener hat ferner durch eine grössere Versuchsreihe zu ermitteln gesucht, in welchem Maasse die Zersetzung von benzolsulfonsaurem Kalium mittelst Kaliumhydrat und Natriumhydrat durch Veränderung der Mengenverhältnisse der auf einander wirkenden Agentien und durch Veränderung der Temperatur beeinflusst würde und hat gefunden, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Phenolbildung aus der Sulfonsäure ungleich grösser ist bei Anwendung von Kaliumhydrat als von Natriumhydrat, dass ferner dieselbe mit dem angewendeten grösseren Ueberschuss von Alkalihydrat und mit steigender Temperatur wächst.

Hr. v. Nägeli hat die chemische Zusammensetzung der Hefe wieder bestimmt und namentlich den Gehalt an Cellulose und an Fett ungleich grösser gefunden, als von früheren Forschern angegeben worden ist. Auf die Trockensubstanz der Hefe berechnet ist gefunden worden:

Cellulose . . .	37 pCt.
Proteinstoffe . .	45 -
Peptone . . . .	2 -
Fett . . . . .	5 -
Asche . . . . .	7 -
Extractivstoffe .	4 -

Unter Extractivstoffen sind die durch Bleiessig nicht fällbaren Verbindungen verstanden, von denen nachgewiesen wurden: Invertin (in geringer Menge), Leucin, Traubenzucker, Glycerin, Bernsteinsäure, Cholesterin, Guanin, Xanthin, Sarkin, Inosit und Spuren von Weingeist. Hr. v. Nägeli giebt ferner an, dass die Annahme, der bei der schleimigen Gährung entstehende Schleim sei ein Gährungsprodukt, irrig sei, dieser Schleim rühre vielmehr von den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltspitze her.

Hr. Fittica bespricht auf Grund seiner früheren Untersuchungen über die Nitrobenzoësäuren die Constitution des Benzols und ist geneigt, die sechs Wasserstoffatome desselben als ungleichwerthig anzunehmen.

Hrn. E. O. Beckmann ist es gelungen, in einfacher Reaction die Alkylsulfide in Sulfone zu verwandeln. Hr. Saytzeff hat bekanntlich nachgewiesen, dass die Sulfide  $R_2S$  durch Oxydation mit

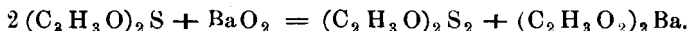
Salpetersäure zu Sulfoxyden  $R_2SO$  oxydirt werden, es ist jedoch nicht möglich, mit Hilfe der Salpetersäure zu den Sulfonen zu gelangen. Dagegen erhält man leicht sowohl aus den Sulfiden wie aus den Sulfoxyden die Sulfone  $R_2SO_2$  bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium. Die Sulfone unterscheiden sich durch ihr Verhalten wesentlich von den Sulfoxyden. Sie zeigen eine grosse Beständigkeit gegen Hitze, sie destilliren selbst bei hoher Temperatur ohne merkbare Zersetzung, werden durch Reductionsmittel, wie Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure, Natriumamalgam, hydroschweflige Säure, rauchende Jodwasserstoffsäure, nicht verändert, endlich werden sie von Phosphor-pentachlorid durchaus nicht angegriffen, während in allen drei Fällen die Sulfoxyde mit Leichtigkeit verändert werden.

Hr. Beckmann hat eine grössere Reihe von Sulfonen dargestellt. Das Diamylsulfon  $(C_5H_{11})_2SO_2$  bildet büschelförmig gruppirte lange Nadeln, schmilzt bei  $31^\circ$  und siedet bei  $295^\circ$ . In Wasser ist es wenig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Das Diisobutylsulfon  $(C_4H_9)_2SO_2$  ist eine dicke, farblose, angenehm riechende, in einer Kältemischung erstarrende und dann bei  $17^\circ$  schmelzende, bei  $265^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das Aethylamylsulfon  $C_2H_5 \cdot C_5H_{11} \cdot SO_2$  ist eine farblose, bei  $270^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das Methylätylsulfon  $CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2$  krystallisirt in feinen Nadelchen, schmilzt bei  $36^\circ$ , destillirt unzersetzt und ist in Wasser und Weingeist leicht löslich. Das Phenyläthylsulfon  $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot SO_2$  krystallisirt in dicken Tafeln, schmilzt bei  $42^\circ$  und erstarrt dann schwierig, und ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Das zur Darstellung des Sulfons benutzte Sulfid hat Hr. Beckmann durch Einwirkung von Jodäthyl auf Phenolnatriummercaptid dargestellt. Es ist eine stark lichtbrechende, bei  $204^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das Diisopropylsulfon schmilzt bei  $36^\circ$  und ist leicht löslich.

Hr. Beckmann hat ferner das Verhalten derjenigen Sulfide, welche einen Säurerest und einen Alkylrest enthalten, auf ihr Verhalten gegenüber den Permanganaten untersucht. Auf Thiacetsäureäther oder Acetyläthylsulfid wirkt übermangansaures Kalium nur wenig ein, dagegen wird übermangansaures Silber sofort dadurch entfärbt und es entstehen Aethylsulfonsäure und Essigsäure. Auf Thiobenzoëssäureamyläther wirkt selbst übermangansaures Silber nur wenig ein, jedoch wird der Aether durch dieses Oxydationsmittel bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht zu Benzoëssäure und Amylsulfonsäure oxydirt.

Auf Thiacetsäureanhydrid oder Diacetylsulfid wirkt Bariumsuper-oxyd unter Feuererscheinung ein. Bei der Verdünnung des Anhydrids mit der zehnfachen Menge Aether tritt erst nach einiger Zeit unter

gelinder Wärmeentwicklung Reaction ein und es entsteht neben essigsauerm Barium Acetylsupersulfid:



Die Ausbeute ist gering und nur unter besonderen und genau beschriebenen Vorsichtsmaassregeln gelingt der Nachweis von Supersulfid überhaupt.

Ferner hat Hr. Beckmann das Aethylendiäthylsulfid mittelst Salpetersäure zum Sulfoxyd, welches blendend weisse, leicht in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösliche Metallschüppchen bildet, oxydirt und dieses in das Sulfon umgewandelt. Dasselbe  $C_2H_4 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot (SO_2)_2$  bildet harte, farblose Nadeln, schmilzt bei  $136.5^{\circ}$ , destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur und ist nur in der Wärme in Wasser und Weingeist leicht löslich. Endlich hat Hr. Beckmann das Verhalten der Sufoxyde und Sulfone gegen concentrirteste Salpetersäure untersucht. Amylsulfoxyd wird beim Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) auf  $100^{\circ}$  zum Theil in Amylsulfonsäure verwandelt. Mit reinem Salpetersäurehydrat vermischt und lange Zeit über Kalk stehen gelassen, giebt es eine lose salpetersaure Verbindung  $(C_5H_{11})_2SO \cdot HNO_3$ , die schon durch Wasser zersetzt wird. Analoge Verbindungen sind in derselben Weise dargestellt worden aus Aethylsulfoxyd  $(C_2H_5)_2SO \cdot HNO_3$  und aus Aethylendiäthylsulf- oxyd  $C_2H_4 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot (SO)_2 \cdot 2HNO_3$ .

Die HH. M. Nencki und N. Sieber haben gefunden, dass die wässerige Lösung von Glycocoll und kohlensaurem Guanidin beim Erhitzen sich glatt zu Glycoeyamin  $C_3H_7N_3O_2$  und kohlensaurem Ammonium umsetzen. Dabei haben sie auch beobachtet, dass Glycocoll und kohlensaures Guanidin ein Doppelsalz  $C_2H_5NO_2 + CH_5N_3 \cdot HCO_3$  bilden.

Im Archiv der Pharmacie (Juli) schlägt Hr. Dragendorff die Benutzung der Cacaoschalen zur Darstellung von Theobromin vor. Die Schalen werden mit Wasser ausgekocht, die abgepresste Auskochung mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelsäure entfernt, die Lösung mit Magnesiumcarbonat neutralisirt und eingedampft, nach Zusatz überschüssiger Magnesia usta ausgetrocknet und der gepulverte Rückstand mit Weingeist ausgekocht. So erhielt er aus 4—5 kg Cacaoschalen 13.5 g eines farblosen, fast aschefreien Theobromins. Das Theobromin löst sich nach seinen Versuchen in 1600 Th. Wasser von  $17^{\circ}$ , in 148.5 Th. Wasser von  $100^{\circ}$ , in 4284 Th. Alkohol von  $17^{\circ}$ , in 422.5 Th. siedendem Alkohol.