

Glycol, welches nach zweimaliger Destillation bei 186—187° übergang. Ausbeute 50 pCt. der Theorie. Es erscheint identisch mit dem durch Wagner und Saytzeff <sup>1)</sup> aus *s*-Methyläthyläthylenbromid dargestellten Glykol.

Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C 57.7	57.4 pCt.
H 11.5	11.5 »

Seiner Bildungsweise aus Methyläthylketol nach entspricht das angeführte Glycol dem Hydrobenzoïn; die Bildung einer dem Isohydrobenzoïn entsprechenden isomeren Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

#### 384. H. v. Pechmann: Oxydation des *s*-Methyläthyläthylenglykols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Während Hydrobenzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure ziemlich glatt in Benzil verwandelt werden kann, liefern die Analoga dieses Körpers in der Fettreihe nach den Untersuchungen von Wagner und Saytzeff <sup>2)</sup> und Anderen statt der entsprechenden Diketone Verbindungen mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Die Leichtigkeit, mit welcher Acetylpropionyl durch successive Reduction in saurer und alkalischer Lösung in ein Glycol übergang, veranlasste mich, Versuche zur Umkehrung der Reaction anzustellen. In der That hängt es nur von der Wahl des Oxydationsmittels ab, dass der Process im gewünschten Sinne verläuft.

Reines Methyläthylglykol wurde mit der vier Atomen Brom entsprechenden Menge Bromwasser in einer Stöpselflasche ins Sonnenlicht gestellt. Als am nächsten Tag die Farbe des Broms fast verschwunden war, wurde die gelbe Flüssigkeit, welche den charakteristischen Geruch der Diketone angenommen hatte, mit einigen Tropfen schwefliger Säure vollends entbromt und nach Zusatz von Kochsalz destillirt. Die übergelassenen Dämpfe enthielten reichliche Mengen Acetylpropionyl, das Destillat lieferte mit Phenylhydrazin dessen Osazon, Schmp. 166—167°. 0.25 g Glykol lieferten auf diese Weise etwa

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 308.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 179, 310.

5 Tropfen Diketon. Die Oxydation war demnach gemäss der Gleichung:  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{Br} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$   
 verlaufen.

Nach Versuchen, welche Hr. K. Jenisch ausgeführt hat, kann nach dieser Methode die secundäre Glykolgruppe auch in einigen anderen Verbindungen zur Diketogruppe oxydirt werden, so z. B. im Hydrobenzoïn (aber schwierig) und in der Weinsäure. Dagegen gelang es merkwürdiger Weise nicht, den *s*-Diisopropylglykol von Fossek<sup>1)</sup> in Diisopropyldiketon zu verwandeln.

**385. A. Fock und K. Klüss: Tetra- und pentathionsaures Kalium.**

(Eingegangen am 17. Juli.)

Obwohl durch die schöne Arbeit von Debus<sup>2)</sup> die letzten Zweifel an der Existenz der Pentathionsäure beseitigt worden sind, schien eine erneute Untersuchung des Kaliumsalzes derselben wünschenswerth, um über einige frühere Angaben volle Klarheit zu erlangen. Vor allen Dingen interessirte uns die Frage, ob das Salz, welches Rammelsberg<sup>3)</sup> krystallographisch untersuchte, wirklich pentathionsaures Kalium war. Es ist dies wiederholt in Zweifel gezogen worden, und im Graham-Otto<sup>4)</sup> ist direct die Vermuthung ausgesprochen, dass Rammelsberg entweder thioschwefelsaures oder tetrathionsaures Kalium in Händen gehabt habe. Die letztere Ansicht ergab sich in der That als richtig und konnte direct dadurch erwiesen werden, dass uns zur Untersuchung auch das Originalpräparat zur Verfügung stand. Die Krystalle desselben waren zwar im Laufe der 33 Jahre etwas trübe geworden, zeigten aber durchweg glänzende und gut spiegelnde Flächen, deren Uebereinstimmung mit den von Rammelsberg angegebenen eine vollkommene war. Mit ihnen identisch waren sowohl die aus thioschwefelsaurem Kalium und Jod dargestellten, als auch die aus Wackenroder'scher Flüssigkeit und essigsäurem Kalium erhaltenen Krystalle von reinem tetrathionsaurem Kalium. Da aber Rammels-

<sup>1)</sup> Wiener Monatshefte, IV. S. 663.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 244, 76 ff.

<sup>3)</sup> Kryst. Phys. Chem. I, 495.

<sup>4)</sup> 5. Aufl. III, 128.