

245. H. Apitzsch: Zur Reduktion von Ketonen mittels alkoholischer Zinnsalzlösung und Salzsäure. Berichtigung.

[Mitteilung aus dem Pharmazeutisch-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. März 1907.)

Vor einiger Zeit hat Hr. August Klages in diesen »Berichten«¹⁾ mitgeteilt, daß Benzoin beim Kochen mit alkoholisch-salzsaurer Zinnsalzlösung nicht angegriffen und nicht, wie ich in Gemeinschaft mit F. Metzger angegeben hatte²⁾, in Hydrobenzoin verwandelt wird. Ich habe den Versuch wiederholt und bestätige den Befund des Hrn. Klages. Durch das veränderte Aussehen und den Schmelzpunkt der Substanz war ich im Vertrauen auf die Richtigkeit der von meinem damaligen Mitarbeiter, Hrn. F. Metzger, ausgeführten Analyse zu der unrichtigen Angabe veranlaßt worden.

Soweit es nötig erschien, habe ich auch die übrigen, in der damaligen Mitteilung (l. c.) angeführten Versuche wiederholt. Es haben sich dabei noch in einigen Punkten Richtigstellungen als notwendig gezeigt. Das Ergebnis meiner Versuche sei kurz angeführt.

Wie vorauszusehen, wird Benzil durch alkoholisch-salzsaurer Zinnsalzlösung nur bis zum Benzoin reduziert, ebenso entsteht dieses beim Behandeln von Benzoin-anilid und von Äthyl-benzoin mit genanntem Reduktionsmittel im Rohr bei 150—170°.

Cuminoin wird beim Erhitzen auf dem Wasserbad mit alkoholisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung nicht verändert, Cuminil in der Hauptsache zu Cuminoin reduziert. Bei längerem Erhitzen tritt eine geringe Zersetzung ein.

Benzal-acetophenon, 3 Stunden lang auf dem Wasserbad mit überschüssiger alkoholischer Zinnsalzlösung und Salzsäure behandelt, bleibt zum großen Teil unverändert, ein Teil wird gespalten.

Im Gegensatz zum Verhalten der genannten Ketone werden Anisoin und Anisil nicht, wie früher angegeben, zu Isohydranisoin reduziert, sondern aus beiden Körpern entsteht beim Kochen mit überschüssigem Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol Desoxyanisoin in fast quantitativer Ausbeute.

0.1570 g Sbst.: 0.4308 g CO₂, 0.0896 g H₂O. — 0.1472 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.0837 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₃. Ber. C 74.95, H 6.3.

Gef. » 74.84, 74.85, » 6.37, 6.36,

Wiechell³⁾ beschreibt das Desoxyanisoin als schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 108—109°, während das von mir dar-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2356 [1906]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 1676 [1904].

³⁾ Ann. d. Chem. **279**, 339 [1894].

gestellte Präparat farblose Nadelchen von dem etwas höheren Schmp. 109—111° bildet.

Die Richtigkeit der Annahme, daß in der Tat Desoxyanisoin vorliegt, wurde durch Überführen des Körpers in das von Wiechell bereits dargestellte Oxim vom Schmp. 124—125° erwiesen.

0.1626 g Subst.: 7.2 ccm N (12°, 749 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$. Ber. N 5.18. Gef. N 5.18.

Die Identität der untersuchten Verbindungen wurde durch Vergleich mit reinsten Präparaten durch Bestimmung der Schmelzpunkte und Mischprobe festgestellt.

246. E. Ebler: Über den Arsen-Gehalt der »Maxquelle« in Bad Dürkheim a. d. Haardt¹⁾.

(Eingegangen am 22. März 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Radioaktivität der Dürkheimer »Maxquelle« — derselben, in der vor nunmehr fast 50 Jahren Kirchhoff und Bunsen²⁾ durch Spektralanalyse das Rubidium und Caesium auffanden, — mußte ich in dem stark radioaktiven Sediment der Quelle, dessen physikalische Analyse außer dem Radium das Vorhandensein eines anderen radioaktiven Elementes ergeben hatte, neben größeren Mengen von Erdalkalien, Kieselsäure und Eisen nach kleineren Mengen von Thorium suchen. Dabei beobachtete ich, daß mit dem Eisen- und Thoriumhydroxyd stets arsenigsäures Calcium mitfiel. Bei dem völligen Fehlen des Arsens in dem alten Bunsenschen Analysenresultat, vermutete ich zunächst eine eingeschleppte Verunreinigung und führte mit verschiedenen, zu verschiedenen Zeiten entnommenen Sedimentproben sorgfältige qualitative und quantitative Analysen aus, die stets einen großen Gehalt an Arsen ergaben.

Das Arsen wurde durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff aus der sauren Auflösung des Sediments und nachherige Überführung in $Mg(NH_4)AsO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ bestimmt. — 0.7511 g Sediment (bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, und bei 108° bis zur

¹⁾ Kurzer Auszug aus einer ausführlichen Abhandlung gleichen Titels in: Verhandlungen des Naturhistorisch-Medizinischen Vereins zu Heidelberg N. F. 8, 435—455.

²⁾ Poggend. Ann. d. Physik u. Chemie 53, 353 u. f [1861].