

Flüssigkeit war wegen der Anwesenheit von Eiweißkörpern doch noch durch das Kupfer rotviolett gefärbt. Man kann also sagen, daß bei dieser Behandlung nur eine ganz geringe Hydrolyse stattgefunden hat, wobei es noch zweifelhaft bleibt, ob die im Emulsin enthaltenen Enzyme dabei überhaupt von Einfluß gewesen sind.

Verhalten gegen Hefenauszug. Benutzt wurde ein Auszug, der in der früher beschriebenen Weise¹⁾ aus trockenem und mit Glaspulver fein zerriebener Hefe durch 13-stündiges Auslaugen mit der 15-fachen Menge Wasser bei 37° hergestellt war. Das γ -Methylglucosid wurde in der 10-fachen Menge des Hefenauszuges gelöst und nach Zusatz von etwas Toluol 24 Stunden bei 37° aufbewahrt und schließlich filtriert. Zur Kontrolle diente eine ebenso hergestellte Lösung von α -Methylglucosid. Während die Kontrollprobe die 8-fache Menge Fehlingscher Lösung völlig reduzierte, war bei γ -Methylglucosid nur eine schwache Wirkung vorhanden, denn beim Erhitzen mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Fehlingscher Lösung entstand hier eine schmutzige, gelblichgrüne Trübung, aber keine deutliche Abscheidung von Kupferoxydul, und beim Schütteln mit Luft nahm die Flüssigkeit sofort wieder eine schmutzige Blaufärbung an. Für die Enzyme der Hefe gilt also ungefähr dasselbe wie für diejenigen des Emulsins.

Es wird von Interesse sein, nach anderen Enzymen oder nach Mikroorganismen zu suchen, die auf das γ -Methylglucosid eine positive Wirkung ausüben.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Rapaport für die eifrige und geschickte Hilfe bei obigen Versuchen besten Dank.

279. W. Lenz: Cadinen aus *Daniella thurifera*.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Mai 1914.)

Ein vom Kaiserlichen Gouvernement zu Togo gesendeter dünner, schwarzbrauner Balsam, bezeichnet als Harz von *Daniella thurifera* Benn. (Leguminosae) sollte in Harz und Flüssigkeit getrennt werden, um ersteres für die Papierfabrikation nutzbar zu machen. Bei 12-stündiger Destillation im Dampfstrom gingen 23% des Öles über, es blieb ein weiches Harz zurück (Säurezahl 86.93—86.83, Verseifungszahl 136.92—138.24, Esterzahl 49.99—51.42). Selbst durch viertägige

¹⁾ B. 27, 2985 [1894].

Destillation von 550 g Untersuchungsobjekt im Wasserdampfstrom konnte noch nicht alles Flüchtige übergetrieben werden; rückständig blieb ein härteres, aber zwischen den Fingern leicht erweichendes Harz (Säurezahl 64.26, Verseifungszahl 146.84, Esterzahl 82.85). Das aus dem Destillat gewonnene flüchtige Öl enthielt keine Phenole, Spuren Harzsäure, etwas mehr aldehydische Bestandteile und Harz. Es wurde über Ätzkali getrocknet und bei Atmosphärendruck destilliert. Dabei gingen über zwischen $120-160^{\circ}$ 4.4 g; $160-258^{\circ}$ 6.7 g; $258-263^{\circ}$ 159.5 g; $263-270^{\circ}$ 72.2 g; $270-275^{\circ}$ 34.2 g; $275-290^{\circ}$ 8.0 g, zusammen 285.0 g = 52 % der angewendeten Menge. Die einzelnen Fraktionen wurden mit metallischem Natrium einige Monate stehen gelassen, doch schien das Natrium nur wenig einzuwirken. Die zwischen 258° und 275° übergegangenen Fraktionen wurden nun vereinigt über Natrium rektifiziert, wobei zwischen 259° und 270° 188.3 g farbloses, zwischen 270° und 271° 41.7 g blaugrünes Rektifikat übergangen. In dem rückständigen Pech konnten mit Natrium und Phthalsäure alkoholische Bestandteile nicht nachgewiesen werden.

Das zwischen $259-270^{\circ}$ übergegangene farblose, in 200 mm dicker Schicht schwach gelbliche Rektifikat besaß bei 20° eine Dichte von 0.9350, bezogen auf Wasser von 20° und drehte die Ebene des polarisierten Lichtes bei 20.5° , $\alpha_D = 67.83^{\circ}$ im Mittel von 4 Ablesungen. Bei diesen störte der Umstand, daß im dreiteiligen Sehfelde des großen Lippichschen Polarisationsapparates bei Natriumlicht in der Dunkelkammer die Monde rosa, das Mittelband blau erschienen und daher die Einstellung auf gleiche Helligkeit schwierig war. Trotzdem stimmten die einzelnen Ablesungen gut überein. Die Erscheinung selbst dürfte auf Fluoreszenz beruhen. Für die blaugrüne Fraktion wurde im 0.2 dm langen Rohr bei 19.5° $\alpha_D = 5.89^{\circ}$ gefunden; die Dichte betrug bei 20.0° 0.9845 auf Wasser von 20° bezogen.

Die Rektifikate wurden im gleichen Gewichte absoluten Äthers gelöst und die eisgekühlte Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde von der schwarzbraunen Lauge scharf abgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigester umkrystallisiert. Die Mutterlaugen gaben noch weiteres Hydrochlorid. Aus 187.6 g farblosen Rektifikates wurden 79.2 g reines Hydrochlorid, aus 32 g grünen Rektifikates 6.2 g reines und 7.1 g nicht ganz reines krystallisiertes Hydrochlorid gewonnen. Es blieben noch etwa 250 g braune ölige Mutterlaugen, wahrscheinlich das flüssige Hydrochlorid eines andren Sesquiterpens; sie sollen noch untersucht werden.

Das wiederholt aus Essigester umkrystallisierte, farblose Hydrochlorid schmolz bei 119° (korr.) und gab, mit Cadinen-hydrochlorid ge-

mischt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Drehungsvermögen wurde in dreiprozentiger Chloroformlösung bei 22.5° bestimmt und gefunden: für das hergestellte Präparat $[\alpha]_D = -39.82^\circ$; für käufliches Cadinen-hydrochlorid $[\alpha]_D = -38.34^\circ$. Es ist daher aus dem Balsam von *Daniella thurifera* zweifellos Cadinen-hydrochlorid in sehr reiner Form dargestellt worden; bemerkenswert als erster Fund in einer Leguminose. Bisher ist Cadinen in Angehörigen der Pflanzenfamilien Anonaceae, Burseraceae, Coniferae, Labiatae, Lauraceae, Meliaceae, Piperaceae, Rutaceae, Umbelliferae, und zwar fast immer in Harz liefernden Pflanzen, gefunden worden.

**280. K. A. Hofmann, Fritz Quoos und Otto Schneider:
II. Mitteilung über Magnesiumchlorid; Auslösung der
oxydierenden Wirkungen von Chloraten und Nitraten.**

[Aus dem Anorg. Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juni 1914.)

Vor kurzem haben K. A. Hofmann und Kurt Höschele¹⁾ gezeigt, daß geschmolzenes wasserfreies Magnesiumchlorid als vortreffliches Lösungs- bzw. Krystallisationsmittel für viele Oxyde dienen kann.

Die Fortsetzung dieser Versuche erstreckte sich insbesondere auf das in ungeheurer Menge von der Kaliindustrie geförderte wasserhaltige Magnesiumchlorid und ergab neben andren, später zu beschreibenden Beobachtungen das bemerkenswerte Resultat, daß wasserhaltiges Magnesiumchlorid eine Reihe von technisch wichtigen Oxydationsprozessen sehr wesentlich begünstigt.

Insonderheit werden Chlorate, Nitrate, Nitrite durch Beimischung größerer Mengen von wasserhaltigem Magnesiumchlorid in Form des Hydrates $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ oder der Carnallit-Mutterlaugen befähigt, ihre spezifischen Wirkungen bei auffallend niedriger Temperatur zu entfalten, wobei das Magnesiumchlorid durch seine leicht flüssige Beschaffenheit die Gleichmäßigkeit der Mischung ermöglicht und durch seinen Wassergehalt ein Übersteigen der Temperatur verhindert. Auch ist zu beachten, daß das Magnesiumchlorid neutral reagiert und sich demgemäß leicht handhaben läßt.

Als besonders charakteristisches Beispiel sei zunächst die Darstellung von Anthrachinon nach dem neuen Verfahren²⁾ beschrieben.

¹⁾ B. 47, 238 [1914].

²⁾ Patentanmeldung H 61 262.