

180. W. Wöllmer: Über die Bitterstoffe des Hopfens.

[Zweite Mitteilung, aus dem Gärungschem. Laborat. d. Techn. Hochschule u. d. Wissenschaftl. Station für Brauerei in München.]

(Eingegangen am 24. Februar 1925.)

Die erste Mitteilung über diesen Gegenstand erschien im Jahre 1916¹⁾. Bald darauf mußte die weitere Bearbeitung dieses chemisch höchst interessanten Gebiets durch den Übertritt in die Technik aufgegeben werden, ohne daß die Untersuchung zu einem Abschluß gelangt wäre. Es konnte zwar ein ungefährer Überblick über die Konstitution der beiden Bitterstoffe Humulon und Lupulon gewonnen werden, aber zur Aufklärung aller Erscheinungen reichten die Versuchsergebnisse nicht aus. Durch diesen Umstand blieben die Arbeiten bisher unveröffentlicht. Nachdem vor kurzem durch eine vorläufige Mitteilung von H. Wieland²⁾ die Konstitution des Humulons weitgehend aufgeklärt worden ist, möchte ich nachträglich die Ergebnisse meiner Untersuchung über das Lupulon, den zweiten Bitterstoff des Hopfens, bekanntgeben.

Die Darstellung des Lupulons geschah auf dem von C. J. Lintner und G. Barth³⁾ beschriebenen Wege. Als Ausgangsmaterial wurde frisches Lupulin benutzt, in dessen methylalkoholischen Extrakt zuerst die Fällung des Humulons als gelbes Bleisalz erfolgte. Die Mutterlauge desselben wurde, nachdem der Methylalkohol im Vakuum größtenteils abdestilliert war, auf Lupulon verarbeitet. Analog wie das Humulon bildet das Lupulon mit *o*-Phenylendiamin ebenfalls eine Molekularverbindung. Die Löslichkeit derselben ist aber bedeutend höher als beim Humulon, weiter tritt bei mehrmaligem Umkrystallisieren wieder Spaltung in die Komponenten ein, so daß sich dieses Produkt zur Reindarstellung des Lupulons kaum eignet.

Über die chemische Natur des Lupulons war bisher wenig bekannt. Auf Grund der Elementaranalysen wurde von Lintner und Barth (l. c.) als wahrscheinliche Formel $C_{25}H_{36}O_4$ aufgestellt. Wie aus Folgendem hervorgeht, bedarf dieser Ausdruck einer kleinen Umänderung in $C_{26}H_{38}O_4$.

Wie das Humulon ist auch das Lupulon eine schwache, einbasische Säure ohne Carboxyl. Zum Unterschied von ersterem bildet es aber keine zweibasischen Salze mit Schwermetallen. Die rote Eisenchlorid-Reaktion deutet schon darauf hin, daß eine Enolgruppe vorhanden ist. Bemerkenswert ist indessen, daß die Eisenchlorid-Färbung nicht wie beim Humulon sofort in ihrer vollen Stärke auftritt. Im ersten Augenblick entsteht nur eine schwache Färbung, die aber rasch in rotbraun-weinrot übergeht. Mit Ferriacetat ist der Unterschied noch schärfer: Humulon färbt sich sofort intensiv rot, Lupulon erst nach längerem Stehen oder Erwärmen schwach rotbraun. Vielleicht deutet diese Erscheinung darauf hin, daß der Eisenchlorid-Reaktion erst eine Umlagerung des Lupulons vorhergeht.

Die Natur der Sauerstoffatome ließ sich auf dem üblichen Weg der Herstellung von Derivaten nicht ermitteln, da bei der Einwirkung von Semicarbazid, Benzoylchlorid in Pyridin und mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat nur harzige Produkte erhalten wurden. Dagegen ließ sich mit Alkylmagnesiumjodid in Amyläther nach Zerewitinoff scharf das Vorhandensein von 2 Hydroxylen nachweisen. (Bei Humulon wurden 3 OH-Gruppen festgestellt.)

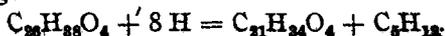
¹⁾ B. 49, 780 [1916].

²⁾ B. 58, 102. [1925].

³⁾ B. 31, 2023 [1898].

Gegen Natronlauge ist Lupulon viel beständiger als Humulon. Unter den Bedingungen, unter denen bei letzterem vollständige Spaltung stattfindet, bleibt Lupulon fast unverändert.

Lupulon ist ausgesprochen ungesättigt. Es addiert Brom und entfärbt Baeyers Reagens sofort. Die katalytische Hydrierung verlief genau so überraschend und für die Konstitutionsaufklärung wertvoll wie beim Humulon. Unter Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff tritt Spaltung ein nach der Gleichung:

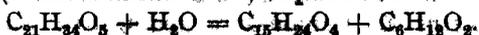


Es entsteht das gleiche Pentan wie beim Humulon: das Dimethyl-äthyl-methan, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$, (β -Methyl-butan oder *i*-Pentan). Das zweite Spaltprodukt konnte nicht direkt gefaßt werden, da die bei der Hydrierung entstandene Substanz ein zähes Harz darstellte, aus dem wesentliche Mengen von Krystallen nicht zu erhalten waren. Es gelang nur, durch Benzoylierung in Pyridin ein Benzoat herzustellen, das Analysenwerte gab, die auf ein Tribenzoat von $C_{21}H_{34}O_4$ stimmten. Dagegen zeigte es sich, daß das Hydrierungsprodukt einer äußerst interessanten Oxydation zugänglich war. Bei Gegenwart von Bleiacetat in alkoholischer Lösung wurde nämlich 1 Atom Sauerstoff aufgenommen, und es entstand ein unlösliches gelbes Bleisalz einer Substanz $C_{21}H_{34}O_5$, die dem Humulon im Verhalten vollkommen analog ist und sich nur durch ein Plus von 4 Wasserstoffatomen, also durch das Fehlen zweier Doppelbindungen unterscheidet.

Dieses Tetrahydro-humulon, wie es genannt werden soll, ist wie das Humulon in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in Wasser dagegen fast nicht löslich. Bei der Titration verhält es sich als einbasische Säure, mit Bleiacetat bildet es das bereits erwähnte unlösliche, 2-basische Bleisalz vom gleichen Aussehen wie das Humulonblei. Die Eisenchlorid-Färbung hat denselben rotvioletten Farbton wie beim Humulon. Von den 5 Sauerstoffatomen konnten 3 nach der Methode von Zerewitinoff als Hydroxyle nachgewiesen werden. Die anderen Verfahren zur Charakterisierung der Sauerstoffatome versagten wieder, da nur harzige Produkte entstanden.

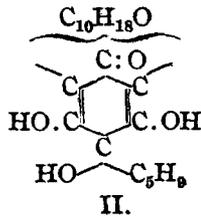
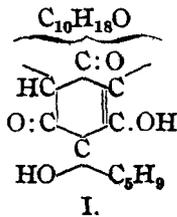
Ein vom Humulon abweichendes Verhalten zeigte das Tetrahydro-humulon bei der katalytischen Hydrierung. Es fand zwar kräftige Wasserstoff-Aufnahme statt (ca. 4–6 Atome Wasserstoff), aber, dem Ergebnis einiger orientierender Versuche nach zu schließen, findet keine Spaltung statt. Auf jeden Fall bildete sich nicht das erwartete Tetraoxyprodukt $C_{18}H_{24}O_6$. Eine weitere Untersuchung des Hydrierungsproduktes, das ein zähes Harz darstellte, konnte nicht mehr ausgeführt werden.

Den endgültigen Beweis, daß Tetrahydro-humulon die gleiche Konstitution wie Humulon hat, nur daß zwei Doppelbindungen hydriert sind, brachte die Natronlauge-Spaltung. Es bildeten sich glatt Hydro-humulinsäure und eine (wahrscheinlich Iso-)Capronsäure:

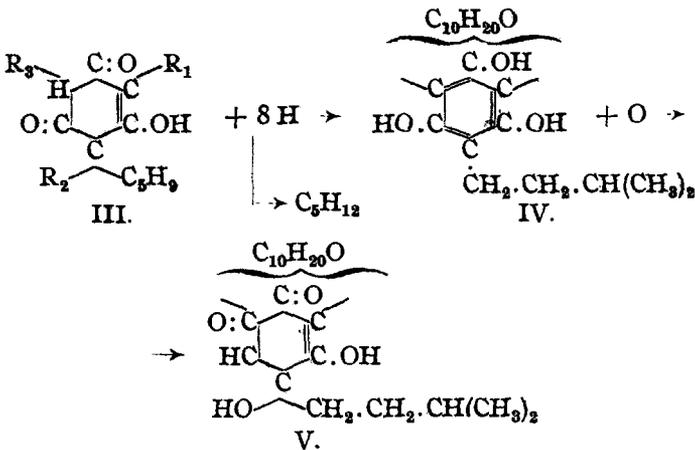


Für das Humulon hat Wieland vor kurzem eine vorläufige Konstitutionsformel aufgestellt. Ohne darauf im einzelnen einzugehen, darf ich vielleicht bemerken, daß ich bereits bei Ausführung dieser Untersuchung zum gleichen Konstitutionsschema als geeigneten Ausdruck zur Erklärung der Versuchsergebnisse gekommen bin, wenigstens was den chinol-artigen Kern des Humulons und die 2.4.6-Stellung der Seitenketten betrifft. Im

Folgenden soll daher die von Wieland gebrachte Humulon-Formel beibehalten werden (I), bzw. die Chinol-Formel II, da bei der OH-Bestimmung nach Zerewitinoff 3 OH reagierten.



Die Hydrierung des Lupulons (III) und die Oxydation des Hydrierungsproduktes IV zum Tetrahydro-humulon (V) erfolgen dann nach den Formeln:



R_3 ist: C_5H_{11} oder C_6H_7 , oder am wahrscheinlichsten C_5H_9 .

$\text{R}_1 + \text{R}_2$ ist: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ oder am wahrscheinlichsten $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$.

Die obige Lupulon-Formel ergibt sich aus folgenden Überlegungen: Lupulon unterscheidet sich vom Humulon dadurch, daß es 1 OH weniger und den Rest C_5H_9 mehr enthält. Außerdem besitzt es 3 Doppelbindungen, außer der Enolbindung. Alle drei liegen in den Seitenketten und nehmen bei der Hydrierung 6 Atome Wasserstoff auf. Über die Frage der Doppelbindungen läßt sich vorläufig nur sagen, daß mindestens die als Pentan abgespaltene C_5 -Gruppe ungesättigt sein muß. Tetrahydro-humulon spaltet nämlich bei der Hydrierung kein Pentan ab. Die Spaltung scheint also nur einzutreten, wenn die Seitenkette ungesättigt ist. Bei der großen Analogie des Lupulons und Humulons ist es übrigens wahrscheinlich, daß die Doppelbindungen bei beiden gleich verteilt sind.

Die 4 Seitenketten, von denen die 2 C_5 -Reste als Pentan und mit einem Kohlenstoff des Kerns als Capronsäure abgespalten wurden, müssen zusammen $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}$ betragen. Für den Ring, an dem die 4 Seitenketten sitzen, bleibt dann noch $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_3$ übrig. Der Ring muß auch die Enolgruppe und die Möglichkeit, ein zweites Hydroxyl zu bilden, enthalten. Es bleibt dann nur noch die obige Lupulon-Formel, welche diese Erscheinungen erklären läßt.

Als ein auf den ersten Blick auffälliger Vorgang erscheint die als Umwandlung eines Phloroglucin-Derivates in eine chinol-ähnliche Substanz

aufgefaßte Oxydation des Hydrierungsproduktes des Lupulons durch Sauerstoff bei Gegenwart von Bleiacetat, da diese leichte Bildung eines Chinols aus einem Phenol ohne Beispiel dasteht. Daß die bekanntlich sehr leichte Rückverwandlung des Chinols in das Phenol auch im vorliegenden Fall ausführbar ist, konnte noch durch einen kleinen Versuch nachgewiesen werden. Das Tetrahydro-humulon geht bei der Reduktion nach Clemmensen wieder in das Trioxyderivat über. Es war leider nicht mehr möglich, den Versuch durch Analysenzahlen zu belegen, es ließ sich nur mehr durch Schmelzpunktsvergleich und Mischprobe am Tribenzoat die Identität feststellen.

Die eigenartige Oxydation durch Sauerstoff bei Gegenwart von Bleiacetat tritt übrigens auch auf bei dem bei der Hydrierung des Humulons erhaltenen Tetraoxyprodukt $C_{16}H_{24}O_5$ und dem entsprechenden Chinon (von Wieland „Humulochinon“ genannt). Es findet hier wahrscheinlich Ringspaltung statt, der genaue Verlauf der Oxydation konnte aber nicht mehr verfolgt werden.

Beschreibung der Versuche.

Lupulon.

Die Substanz war durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt und schmolz bei $90.5-92^{\circ}$ (unkorr.).

Analyse des Lupulons. 0.1426, 0.1764, 0.1495 g Sbst.: 0.3918, 0.4864, 0.4122 g CO_2 , 0.1161, 0.1440, 0.1224 g H_2O .

$C_{28}H_{38}O_4$. Ber. C 75.32, H 9.25. Gef. C 74.94, 75.19, 75.18, H 9.11, 9.14, 9.16.

$C_{28}H_{38}O_4$. Ber. C 74.94, H 9.07.

0.3000, 0.2496 g Sbst.: 6.46, 5.24 ccm $n/4$ -NaOH. — Äquivalent. Ber. 414. Gef. 404, 410.

Die OH-Bestimmung nach Zerewitinoff geschah in Amylätber in einer Wasserstoff-Atmosphäre. Bei Gegenwart von Luft waren die Werte ganz unkonstant und viel zu niedrig.

Ber. für 2 OH: 8.21 % OH. Gef. bei 20° : 7.40 %, 7.90 % OH; bei 100° : 8.85 %, 9.50 % OH.

Hydrierung des Lupulons.

Diese erfolgte genau so, wie früher beim Humulon beschrieben. 22.4 g Lupulon, das vorher 2-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert worden war und bei $90.5-92^{\circ}$ schmolz, wurde mit 7 ccm 10-proz. Palladium-chlorür-Lösung und 110 ccm Methylalkohol mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme war nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. fast vollkommen zu Ende. Verbraucht wurden 5320 ccm H_2 von 19° und 725 mm = 7.65 Atome H. Der scheinbare Minderverbrauch gegenüber dem berechneten von 8 H ist im hohen Dampfdruck des entstandenen Pentans begründet. Nach vollendeter Hydrierung erfolgte das quantitative Abdestillieren des Pentans durch Erwärmen des Schüttelkolbens im Wasserbad, zuletzt unter Durchleiten von Wasserstoff. Die Dämpfe wurden durch Schwefelsäure vom Methylalkohol befreit und in einer Kältemischung kondensiert. Um das Pentan ganz quantitativ zu bestimmen, wurde der Wasserstoff zuletzt durch eine Verbrennungsröhre geleitet und die Kohlensäure gewogen.

Erhalten wurden 3.30 g Pentan vom Sdp. $26.5-27.5^{\circ}$ (725 mm)

0.35 g Pentan als CO_2 gewogen

3.65 g Pentan = 94 % d. Th.

0.0867 g Sbst.: 0.2636 g CO_2 , 0.1303 g H_2O .

C_5H_{12} . Ber. C 83.2, H 16.8. Gef. C 82.92, H 16.82.

Nachdem bei früheren Versuchen das nichtflüchtige Hydrierungsprodukt immer nur als ein zähes, rotbraune Eisenchlorid-Reaktion gebendes Harz erhalten worden war, wurde es diesmal nicht weiter isoliert.

$\frac{1}{10}$ der Lösung (entspr. 2.24 g Lupulon) wurde zur Herstellung des Tribenzoats der Substanz $C_{21}H_{34}O_4$ verwendet. Die Benzoylierung erfolgte nach der vollständigen Entfernung von Methylalkohol und Wasser im Kohlensäure-Strom durch Lösen in 8 ccm Pyridin und Zugabe von 4 g Benzoylchlorid in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Das nach mehreren Tagen durch Behandlung mit Wasser und Methylalkohol in einer Ausbeute von 50% d. Th. gewonnene Rohbenzoat wurde nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol in farblosen, konzentrisch verwachsenen Nadeln vom Schmp. 164—165° (unkorr.) erhalten.

0.1497, 0.0902, 0.1612 g Sbst.: 0.4175, 0.2512, 0.4507 g CO_2 , 0.0928, 0.0557, 0.1003 g H_2O .

$C_{42}H_{68}O_7$ (Tribenzoat von $C_{21}H_{34}O_4$).

Ber. C 76.07,

H 7.00.

Gef. „ 76.03, 75.90, 76.26, „ 6.93, 6.91, 6.96.

In den restlichen $\frac{9}{10}$ der Hydrierungslösung erfolgte nach dem Filtrieren und Zugabe von 15 g Bleiacetat die Oxydation zum Tetrahydro-humulon. Beim Schütteln mit Sauerstoff geschieht die Hauptabsorption in den ersten 60 Minuten, doch geht die Sauerstoff-Aufnahme noch langsam tagelang weiter. Nach dem Abfiltrieren wurde das Tetrahydro-humulon-Blei in einer Ausbeute von 55% d. Th. erhalten. Aus dem Filtrat konnten durch wiederholtes Verdunstenlassen an der Luft und Waschen mit Wasser und Methylalkohol noch weitere kleine Mengen gewonnen werden, sodaß die Ausbeute auf 78% stieg.

Aus den vereinigten Bleisalz-Anteilen ließen sich nach wiederholter Umfällung aus Methylalkohol 11 g = 61% der theoretischen Ausbeute an reinem Tetrahydro-humulon herstellen.

Der aus den Mutterlaugen isolierte, kein Bleisalz gebende kleinere Rest des Hydrierungsproduktes war ein zähes Harz, das rotbraune Eisenchlorid-Reaktion zeigte und beim Benzoylieren kein krystallisiertes Benzoat mehr lieferte. Weitere Versuche wurden nicht damit angestellt. Aus dem Auftreten dieses Anteils sowie aus verschiedenen anderen Umständen geht hervor, daß der Hydrierungsvorgang beim Lupulon nicht ganz nach einer Richtung verläuft.

Tetrahydro-humulon

wird als eine schwach gelbliche, dem Humulon äußerlich vollkommen gleichende Substanz erhalten, wenn es aus dem Rückstand der Ätherlösung allmählich krystallinisch erstarrt. Schmp. 82—84°. Der Geschmack der verdünnten, wäßrig-alkohol. Lösung ist stark bitter. Das gelbe Bleisalz löst sich im Überschuß von Bleiacetat mit gelber Farbe. Mit Kupferacetat entsteht ein schwerlösliches, amorphes, grünes Salz. Baeyers Reagens wird sofort entfärbt.

0.1444, 0.1544, 0.1470 g Sbst.: 0.3630, 0.3883, 0.3712 g CO_2 , 0.1195, 0.1282, 0.1246 g H_2O .

$C_{21}H_{34}O_5$. Ber. C 68.80, H 9.36. Gef. C 68.56, 68.58, 68.87, H 9.26, 9.29, 9.48.

0.5000 g Sbst.: 5.48 ccm $n/4$ -NaOH. Äquivalent. Ber. 366. Gef. 365.

0.3937 g des Bleisalzes: 0.2121 g $PbSO_4$. — $C_{21}H_{32}O_5Pb$. Ber. Pb 36.25. Gef. Pb 36.34.

OH-Bestimmung nach Zerewitinoff:

Für 3 OH. Ber. 13.93% OH. Gef. bei 20°: 12.84, 12.79%; bei 100°: 14.04, 14.09%.

Spaltung mit Natronlauge.

Diese wurde durch mehrstündiges Kochen von 5 g Tetrahydro-humulon mit 15 ccm 20-proz. Natronlauge, 30 ccm Alkohol und 55 ccm Wasser ausgeführt und verläuft ziemlich quantitativ in der angegebenen Richtung, also glatter als beim Humulon.

Nachdem der Alkohol größtenteils abdestilliert und die Lösung abgekühlt war, fiel beim Ansäuern bis zur Bläuung von Kongopapier die Hydrohumulinsäure als rasch krystallinisch erstarrender Niederschlag aus. Eine kleine Menge Capronsäure, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser mit in den Niederschlag gegangen war, wurde mit etwas verd. Alkohol ausgewaschen. Die Hydrohumulinsäure hatte nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzpunkt ($124.5-125^{\circ}$), der auch beim Mischen mit einer auf anderem Wege hergestellten Hydrohumulinsäure gleich blieb. Zur weiteren Identifizierung wurde noch das Anilid hergestellt, das ebenfalls den richtigen Schmelzpunkt von $104-105^{\circ}$ aufwies.

0.1611 g Sbst.: 0.4351 g CO_2 , 0.1265 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}$. Ber. C 73.41, H 8.51. Gef. C 73.64, H 8.79.

Aus dem Filtrat der Hydrohumulinsäure wurde die Capronsäure mit kohlen säure-freiem Wasserdampf abdestilliert. Das Destillat erforderte zur Neutralisation 12.5 ccm $n/1$ -NaOH, entspr. 1.45 g $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ (berechnet sind 1.59 g). Die aus dem Salz isolierte Capronsäure hatte unangenehmen, buttersäure-ähnlichen Geruch, war in Wasser ziemlich schwer löslich und ging im Vakuum bei 10 mm konstant bei $92.5-93^{\circ}$ über. Beim Kochen unter 714 mm Druck und Rückfluß stellte sich der Siedepunkt auf 197.5° (199.2° , kor. bei 760 mm) ein. Dem Siedepunkt nach liegt also entweder die Isocapronsäure oder die Methyl-äthyl-propionsäure vor. Der erste Fall ist der wahrscheinlichere.

0.2837 g Sbst.: 0.6430 g CO_2 , 0.2635 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 62.02, H 10.42. Gef. C 61.80, H 10.40.

Hydrierung.

Im Gegensatz zu Humulon und Lupulon muß etwas Gummilösung als Schutzkolloid zugegeben werden, da sonst das Palladium zu rasch ausflockt.

0.25 g Tetrahydro-humulon wurden in 25 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser gelöst und mit 0.15 ccm 10-proz. Palladiumchlorür- und 0.25 ccm 1-proz. Gummi-Lösung in 10 ccm Alkohol versetzt. Beim Schütteln mit Wasserstoff wurden fast 6 H aufgenommen, unter 1 Atmosphäre Überdruck noch etwas mehr. Das Hydrierungsprodukt war ein gelbliches Harz, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. In alkohol. Lösung trat mit Bleiacetat langsam gelbe und schließlich rotviolette Färbung auf, ebenso erfolgte letztere auf Zusatz von Natronlauge. Das erwartete Tetraoxyprodukt $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5$ war nicht entstanden.

Reduktion nach Clemmensen.

0.36 g Tetrahydro-humulon gaben nach $1\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit 6 ccm Salzsäure und 10 g amalgamiertem Zink ein gelbliches Harz, das nach dem Extrahieren mit Petroläther in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid versetzt wurde, unter Ausschluß der Luft. Das rohe Benzoat (0.25 g) gab nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 162 bis

163⁰. In Mischung mit dem Tribenzoat von $C_{21}H_{34}O_4$ trat keine Schmelzpunktsdepression ein.

Bei längerer Einwirkungsdauer scheint die Reduktion noch weiter zu gehen. Es entsteht dann ein Benzoat vom Schmp. 184—185⁰.

Das zu den Versuchen benötigte Lupulon wurde mir in freundlicher Weise größtenteils durch Hrn. Prof. Dr. C. J. Lintner zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

181. A. Mickwitz: Zur Kenntnis der Borsäure-Phosphore.

(Eingegangen am 20. Februar 1925.)

Im Anschluß an die Untersuchungen der HHrn. E. Tiede¹⁾, E. Tiede (mit P. Wulff und A. Ragoß)²⁾, E. Tiede und P. Wulff³⁾ über Borsäure-Phosphore dürfte es von Interesse sein zu erwähnen, daß uns aus dem Ende des XVIII.⁴⁾ und Anfang des XIX.⁵⁾ Jahrhunderts über die Phosphoreszenz der Borsäureverbindungen Angaben vorliegen. Das Rezept zur Herstellung des bei J. S. Halle angeführten⁴⁾ phosphoreszenz-fähigen Körpers lautet:

„Das Leuchten des auflösbaren Weinsteinrahms. Der auflösbare Weinsteinrahm von drey Theilen Weinsteinrahm u. Einem Theile Borax, so man zu einer Masse abdämpft, welche nach dem Erkalten zerreiblich wird, wenn man sie an der Luft in sonnenhellen Tagen, um sie schneller zu erkälten, vertheilt, und zu dünnen kleinen Stücken hinlegt, leuchtet, wenn man diese Masse an einem dunklen Ort zum Zerreiben zu Pulver bringt, mit einer blendenden meergrünen Farbe, die zwar schnell verschwindet, am Tageslicht aber wiederhergestellt wird. Dies tun auch Stücke, welche man wochenlang im Glase verstopft hält, denn der Zugang der Luft macht bald eine Klumpenzerfließung. Feuchter leuchtet nur schwach, zerriebener unmerklich, in Stücken aber am besten. Man kann diesen Weinsteinrahm zu ganz hellem Trinkwasser in Wasser auflösen, da sonst der gemeine Weinsteinrahm das Trinkwasser, gegen Schärfe und Wallungen des Blutes, milchig, wie mit Kreide macht.“

Auch hier tritt die Phosphoreszenz, wie aus dem Angeführten zu ersehen ist, bei der Kombination: Borsäureverbindung + organische Substanz zutage, wobei auch hier die Entwässerung eine ähnliche Rolle zu spielen scheint, wie bei den neuerdings hergestellten Borsäure-Phosphoren. Daß durch Entwässerung eine Reihe von Körpern, die sonst nicht, oder schwach phosphoreszenz-fähig sind, diese Eigenschaft in höherem Maße gewinnen, war auch P. Heinrich⁶⁾ bekannt.

Während nach den neuesten Untersuchungen von den organischen Verbindungen „in erster Linie die aromatischen und heterocyclischen Körper gute Phosphore ergeben“⁷⁾, scheint es hier, daß in dem „auflösbaren Wein-

¹⁾ B. 53, 2214 [1920]. ²⁾ Physik. Zeitschr. 22, 563 [1921].

³⁾ B. 55, 588 [1922].

⁴⁾ J. S. Halle, Fortgesetzte Magie oder die Zauberkräfte der Natur 4, 584 [1792].

⁵⁾ P. Heinrich, Die Phosphoreszenz der Körper. 5 Abhandlungen. Nürnberg 1811-1820.

⁶⁾ loc. cit., I. Abhandl., S. 29, c, S. 33, Anm. II, S. 47, § 61, 62, S. 48, § 63.

⁷⁾ B. 55, 592 [1922].