

refraktion des Ge zu etwa 8.9 abgeleitet; der Wert wird diskutiert und mit Zahlen für die anderen Elemente der Gruppe verglichen.

Die konzentrierteste bei 18° erhaltene Lösung ist etwa $1/25$ -n., die konzentrierteste bei 0° erhaltene etwa $1/50$ -n. Die molekularen Erniedrigungen sind im ganzen Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenzen 1.83 bis 1.85°, also der Theorie entsprechend. Das dem GeO_2 in vielen Beziehungen ähnliche As_2O_3 ist auch in den verdünntesten Lösungen, die kryoskopisch untersucht werden könnten, noch schwach assoziiert, neben fast vollständiger Bildung von HAsO_2 oder H_3AsO_3 .

Braunschweig, den 27. Dezember 1925.

54. Edmund O. v. Lippmann: Über ein Vorkommen kristallisierter Fructose.

(Eingegangen am 5. Januar 1926.)

Als vor einer Reihe von Jahren, nach ungewöhnlicher, längere Zeit andauernder Herbstwärme, gegen Ende Oktober plötzlich bei trockenem Wetter ein unvermutet scharfer Frost einsetzte, boten eine Anzahl größerer, halbreifer, noch an ihren Stöcken hängender Tomaten-Früchte einen merkwürdigen Anblick: die grüne Haut war mit braunen, ja schwarzen Sprenkeln übersät, runzlig zusammengezogen, hin und wieder geplatzt und zeigte an einzelnen Stellen eigentümliche, glänzende Ausschwitzungen, die auf den ersten Blick völlig gewissen haarigen Raupen glichen. Sie bestanden aus einem schleimigen Kerne von der Dicke eines Federkieses, der etwa die Konsistenz festen Gelees besaß, und waren wie gespickt mit einer Unzahl spitziger Nadelchen, die den Kern gleich einer Hülle feiner Börstchen umkleideten. Eine Anzahl dieser absonderlichen Gebilde ließ sich ohne Schwierigkeit ablösen, und die nähere Prüfung ergab, daß die schleimige Masse des Kernes bei der Behandlung mit heißem Aceton, reinem Pyridin oder Äther-Alkohol ungelöst zurückblieb, während die Nadeln in die Flüssigkeit übergingen und sich aus dieser leicht und sehr rasch wieder abschieden; die Untersuchung zeigte, daß sie aus reiner Fructose bestanden.

Die Substanz bildete schöne, harte, luftbeständige Krystalle vom Schmelzpunkt 108°, schmeckte stark und rein süß und zeigte die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (gef. C 40.19, H 6.80, O 53.01; ber. C 40.00, H 6.66, O 53.34); beim Umkrystallisieren nach der Angabe von Ost¹⁾ stieg der Schmelzpunkt nicht weiter. Sie löste sich leicht in reinem Pyridin und in heißem Aceton, ferner auch gemäß A. Herzfelds Befund in Alkohol-Äther, und zeigte in wäßriger Lösung für $c = 7.15$ die konstante Drehung $\alpha^{20} = -92.10^\circ$. Das charakteristische Neubergsche Methyl-phenyl-osazon schied sich, nach der Vorschrift Osts dargestellt²⁾, in orangegelben Nadeln vom Schmp. 157° ab und besaß in absolut-alkoholischer Lösung die Drehung $\alpha = +48.7^\circ$.

An der Identität der Krystalle mit Fructose kann also kein Zweifel herrschen; wieso und auf welche Weise aber ihre Abscheidung erfolgte, bleibt völlig ungewiß. Die Natur des gelatinösen Kernes entzog sich weiterer Feststellung, zumal schon verdünnte Säuren Schwärzung und Zersetzung veranlaßten, während die verfügbaren Enzyme (Invertin, Emulsin, Hefensäfte)

¹⁾ Z. Ang. 1905, 1170.

²⁾ ebenda.

keine Hydrolyse bewirkten; vielleicht bestand er aus irgendwelchen Komplexen von Anhydriden der Fructose, die unter Umständen leicht wieder in diese übergehen, und mit einer solchen Annahme wäre auch der ungewöhnlich große Reichtum der Tomaten-Früchte an Fructose vereinbar, der sich übereinstimmend aus den Untersuchungen von Briosi und Gigli³⁾, Ricciar-delli⁴⁾, Settini⁵⁾, Albahary⁶⁾ und Stüber⁷⁾ ergibt.

56. R. Fricke und G. Spilker: Über die Hydrierung des Thionaphthens (Nachschrift).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. Westf.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1925.)

In den vorhergehenden Mitteilungen zu diesem Thema¹⁾ war vergessen worden, Brechungskoeffizienten der neuen Schwefelkörper, sowie einen Teil der dazu gehörigen Dichten anzugeben. Dies möchten wir hier zunächst kurz nachholen.

Die Refraktionsbestimmungen geschahen mit dem Pulfrichschen Refraktometer unter Verwendung von reinen, frisch destillierten Materialien. Es wurde gefunden für:

$$\begin{aligned} o\text{-Äthyl-thiophenol: } n_D^{20} & 1.56995, d_4^{20} & 1.0349^2); \\ o\text{-Äthyl thiophenol-methyläther: } n_D^{20} & 1.57083, d_4^{20} & 1.0253^2) \\ 2.3\text{-Dihydro-thionaphthen: } n_D^{37} & 1.60330, d_4^{37} & 1.1036. \end{aligned}$$

Die letzten beiden Werte wurden bei 37° bestimmt, um einen bequemerem Vergleich mit den entsprechenden Konstanten des (erst bei 31° schmelzenden) Thionaphthens zu ermöglichen. Für reines Thionaphthen ergaben sich folgende Zahlen:

$$\text{Thionaphthen: } n_D^{37} \quad 1.63740, d_4^{37} = 1.4250.$$

Bezüglich der in der vorigen Publikation angegebenen physikalischen Daten sei weiter mitgeteilt, daß diese stets an mehreren, unabhängig voneinander frisch hergestellten Präparaten bestimmt sind, z. B. die mitgeteilten Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte durchweg an drei verschiedenen Präparaten. Die mit geeichten Pyknometern bestimmten spezifischen Gewichte differierten etwas in der vierten Stelle hinter dem Komma. Hiervon wurden Mittelwerte genommen. Für die Schmelzpunkte wurde stets bis zum gleichbleibenden Schmelzpunkt umkristallisiert.

Das „(unkorr.)“ hinter den in der vorigen Mitteilung angegebenen Schmelzpunkten soll lediglich besagen, daß die Bestimmungen wohl mit geeichtem Thermometer, aber in der gewöhnlich im Laboratorium üblichen Weise, d. h. mit aus der Schwefelsäure herausragendem Quecksilberfaden vorgenommen wurden. Das „(unkorr.)“ hätte also eigentlich auch wegleiben können.

Die (Mikro-) Kohlenwasserstoff-Bestimmung für das von uns hergestellte 2.3-Dihydro-thionaphthen-sulfon (l. c., S. 1594, dort ist nur eine Schwefel-Bestimmung des Körpers mitgeteilt) ergab:

$$20.675 \text{ mg Sbst.: } 43.115 \text{ mg CO}_2, 8.740 \text{ mg H}_2\text{O.} \quad 22.090 \text{ mg Sbst.: } 46.275 \text{ mg CO}_2, 9.570 \text{ mg H}_2\text{O.}$$

$$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S (168.18). Ber. C 57.11, H 4.79. Gef. C 56.89, 57.15, H 4.73, 4.85.}$$

Das von uns hergestellte 2.3 Dihydro-thionaphthen war im frisch destillierten Zustande stets farblos, wurde aber bei längerem Stehen in verschlossener Flasche schwach gelb. Es riecht styrol-ähnlich³⁾, aber nicht im mindesten nach Mercaptan.

Die zum Vergleich mit dem aus Thionaphthen gewonnenen o-Äthyl-thiophenol vorgenommene Darstellung dieses Körpers aus Äthyl-benzol ist in der vorigen Mitteilung durch ein Versehen nur im allgemeinen Teil⁴⁾ und nicht im Versuchsteil wiedergegeben.

³⁾ C. 1890, II 10. ⁴⁾ C. 1911, II 1054. ⁵⁾ C. 1918, II 637.

⁶⁾ C. r. 145, 131. ⁷⁾ Ch. Z. 30, Repert. 254.

¹⁾ Fricke und Spilker, B. 58, 24, 1589 [1925]. ²⁾ vergl. l. c., S. 1590.

³⁾ vergl. J. v. Braun, B. 58, 2167 [1925]. ⁴⁾ B. 58, 1591 [1925].