

scher Affinitäten. Wir gedenken der breiten, aussichtsvollen Entwicklung der Wertstoffgewinnung aus Kohlen trotz der Hemmungen, denen nun einmal technisch-wirtschaftliche Probleme unterliegen, und des erheblichen Einflusses, den die Urtegewinnung aus Steinkohlen und Braunkohlen auf die Brennstoffverwertung- und Wirtschaft schon heute ausübt.

Unsere technische Arbeit am Neuen wird zu geschehen haben, gewiß nicht ohne vorsichtige kritische Abwägung der herandrängenden neuen Anregungen und Vorschläge, aber doch immer im Sinne bejahenden Ingenieurgeistes und in freier Unbefangenheit.

Der sicherste Weg, die deutsche Qualitätskohle von ihren Sklavenfesseln zu befreien, wird sein, durch technische Fortschritte die Gegenseite davon zu überzeugen, daß die deutsche Wirtschaft auch mit wenig Kohle und mit qualitätsgeringer Kohle zu blühen vermag.

[A. 145.]

## Einwirkung von Brom auf Methylal.

Von Prof. Dr. FRANZ FEIST.

(Nach Versuchen von A. CMENTEK.)

Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung in Hamburg am 9. 8. 1922 in der Fachgruppe für organische Chemie.

(Eingeg. am 13.6. 1922.)

Einige Beobachtungen, die abseits von meinem eigentlich en Arbeitsgebiet gemacht wurden, seien hier kurz mitgeteilt. Zu Kondensationszwecken sollte ein gebromtes Methylal  $\text{CHBr}(\text{OCH}_3)_2$  oder  $\text{CBr}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  bereitstehen. Bisher war die Einwirkung von Brom auf Methylal anscheinend nicht studiert worden, dagegen hat de Sonay<sup>1)</sup> aus Chlor und Methylal zwei Verbindungen erhalten, die er zunächst als in den Methylgruppen chlorierte Methylale:  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  Kochp. 95° und  $\text{CH}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$  (Kochp. 127°) betrachtete, da sie mit Wasser Formaldehyd, aber keine Ameisensäure lieferten. Bald darauf gewann Descudé<sup>2)</sup> aus Polyoxymethylen und Phosphortrichlorid ein Dichlorid vom Kochp. 166°, das er nun als  $\text{CH}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})_2$  ansah und womit er die Berechtigung der de Sonayschen Formeln in Zweifel zog. Henry, dessen Assistent de Sonay war, kam dann<sup>3)</sup> auf Grund der Betrachtung von Siedepunktsregelmäßigkeiten zur Überzeugung, daß die de Sonayschen Verbindungen die Chloratome mittelständig, in der Methylengruppe, enthalten. Die Entscheidung brachten erst Litterscheid und Thimme<sup>4)</sup>. Sie stellten durch Salzsäuregas aus Formaldehyd oder Trioxymethylen (neben Mono- und Dichlormethyläther) ein sogenanntes „Dichlortrloxymethylen“  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  und geringe Mengen eines „Dichlortetraoxymethylen“  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  her, gewannen auch aus Methylal und Chlor die beiden de Sonayschen Produkte und zeigten, daß die Dichlorderivate beiderlei Herkunft identisch, und daß in allen die Chloratome endständig gebunden sind. Sie charakterisierten und analysierten die Verbindungen in Form der Gold- und Platinsalze ihrer Additionsprodukte mit tertiären Basen (Pyridin oder Trimethylamin). Somit war eine Verbindung  $\text{CCl}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  noch nicht bekannt. Die oben beschriebenen Chlorverbindungen sieden wesentlich höher als Methylal (Kochp. 41°), der Regel entsprechend, daß der Eintritt von Halogen in eine Verbindung deren Siedepunkt erhöht, namentlich wenn das Halogen in endständiger Stellung, weniger, wenn es mittelständig gebunden ist.

Wenn bei der Reaktion von Brom auf Methylal analog die Verbindungen  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Br}$  entstehen, so sind für diese auch höhere Siedetemperaturen, wenn auch tiefere als bei den Chlorverbindungen, zu erwarten. In der Tat liefert diese leicht sehr heftig verlaufende Umsetzung beträchtliche Mengen hochsiedender Fraktionen, die aber nicht von überschüssigem Brom ohne Veränderung getrennt werden konnten und daher vorerst nicht weiter untersucht wurden. Interessant war aber, daß nicht geringe Mengen, unter 20° siedende Produkte entstanden, welche durch ein besonderes Destillationsverfahren frei von Brom erhalten wurden und neben Brommethyl (Kochp. 4,5°) eine bei 14,5–15° siedende, wasserhelle Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  enthielten, welch letztere ihren Umsetzungen gemäß als das gesuchte Dibrommethylal  $\text{CBr}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_2$  anzuerkennen ist. Zur Darstellung läßt man zu mit Eis-Kochsalz gekühltem Methylal tropfenweise reines Brom fließen. Auf das Reaktionsgefäß ist ein in Kältemischung gebetteter Schiangenfühler aufgesetzt, an den sich ein senkrecht absteigender Kugelkühler und das Auffanggefäß, beide mit Eis-Kochsalz gekühlt, anschließen. Zur Verbesserung der Ausbeute läßt man das Reaktionsgemisch zwei Tage gekühlt stehen und destilliert dann durch vorsichtiges Erwärmen des Reaktionsgefäßes mit lauem Wasser das Rohprodukt über. Dies wurde dann aus einem ähnlichen Apparat, dessen Kühler und Vorlage mit Eis-Kochsalz gekühlt waren, roh fraktioniert in die bis 30° übergehenden Anteile, dann zwei geringe Mischfraktionen von 30–60° und 60–90° und das Hochsiedende von

90–125°. Das Tiefstesiedende war bloß gelbrosa, die höheren Anteile bis rubinrot durch freies Brom gefärbt. Durch Schütteln mit Quecksilber in Druckflaschen konnte die Brombeimengung ohne großen Substanzverlust und weitgehende Zersetzung des gebildeten Dibrommethylals nicht befreit werden. Man kam zum Ziel, indem die tiefstesiedende Fraktion in gleichem Destillationsapparat, aber mit Kühlung durch feste Kohlensäure, nochmals fraktioniert wurde. Das Brom wurde so vollkommen zurückgehalten. Die Hauptmengen gingen von 4,5–7° (Methylbromid) und von 14,5–15° über neben geringeren Mengen dazwischen und höher siedender Teile. Analysiert wurde die Fraktion Kp. 4,5–7°, eine Mischfraktion von 9–11° und die Fraktion 14,5–15°, und zwar wurde bei den Verbrennungen die Substanz in einem, in fester Kohlensäure gekühlten Kugel-U-Röhrchen, das beiderseits zu Kapillaren ausgezogen und zugeschmolzen war, zwischen Trockenapparat und das mit Bleichromat und Silberspirale beschickte Verbrennungsrohr eingeschaltet, dann durch Abbrechen der dem Rohr zugewandten Kapillare allmählich (Klemmschraube) der Überdruck im U-Röhr entspannt, darauf durch zeitweises Entfernen des Kältebades, schließlich durch Handwärme und laues Wasser die Substanz verdampft und zuletzt nach Öffnen der zweiten Kapillare Sauerstoff durchgeleitet. — Bei den Brombestimmungen nach Carius wurde, nach einem Kunstgriff von Wetzel, das mit Substanz gefüllte Kugelchen nach dem Zusammelzen des Rohres durch eine darin befindliche 25 cm lange Röhre, welche die Salpetersäure und das Silbernitrit enthält, zertrümmert. Dadurch wird vermieden, daß Glassplitter des Kugelchens in das Bromsilber gelangen.

### Fraktion 4,5–7°:

1,5775 g	gaben	12,68%	C	und	3,10%	H
0,9934 g	"	12,78%	C	"	3,21%	
Ber. für $\text{CH}_3\text{Br}$ :		12,63%	C	, 3,16%	H	84,21% Br

### Fraktion 9–11°:

1,5221 g	gaben	13,88%	C	und	3,19%	H
1,7114 g	"	14,22%	C	"	3,29%	
1,0276 g	"	14,09%	C	"	3,03%	
0,3919 g	"	0,6913 g	AgBr	=	75,17%	Br
0,3907 g	"	0,6901 g	"	=	75,07%	
0,4651 g	"	0,8363 g	"	=	76,52%	

### Fraktion 14,5–15°:

0,8796 g	gaben	15,14%	C	und	3,26%	H
0,8406 g	"	16,01%	C	"	3,27%	
0,7288 g	"	15,47%	C	"	3,74%	
1,5995 g	"	15,29%	C	"	3,13%	
2,0427 g	"	15,04%	C	"	3,25%	
1,6303 g	"	16,00%	C	"	3,44%	
0,3466 g	"	0,5893 g	AgBr	=	69,93%	Br
0,5108 g	"	0,8290 g	"	=	69,07%	
0,3427 g	"	0,5604 g	"	=	69,59%	
0,3006 g	"	0,4899 g	"	=	69,35%	
0,2304 g	"	0,3880 g	"	=	71,66%	
0,4568 g	"	0,7594 g	"	=	70,75%	

Ber. für  $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)_2$ : 15,39%, C, 2,85%, H, 68,34% Br.

Die Bromwerte stimmen in Anbetracht, daß die vollkommene Trennung des Dibrommethylals von Brommethyl kaum durchführbar ist, genügend, denn ein Gehalt von 5% Methylbromid steigert den Bromgehalt schon auf 69,15%.

Das Dibrommethylal  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$  ist eine farblose, etwas stechend, doch nicht wie Kohlenoxychlorid oder -bromid riechende Flüssigkeit, die sich bei gewöhnlicher Temperatur zu einem nicht brennbaren Gase verflüchtigt und sich beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Gefäß schon nach etwa einer Woche durch freiwerdendes Brom schwach gelb färbt. Auffallend ist der tiefe Siedepunkt der Verbindung, tiefer als der des Kohlenoxybromids (Kp. 64–65°), als dessen Dimethylal-derivat sie ja anzusehen wäre, während Methylal (Kp. 41°) etwa 60° höher als der ihm zugrunde liegende Formaldehyd (Kp. 21°) siedet. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig. Bei der Beweglichkeit ihrer Bromatome addiert sie wohl ohne Zweifel tertiäre Amine zu quaternären Ammoniumverbindungen mit charakteristischen Gold- und Platinsalzen. Wir mußten dahingehende Versuche unterlassen, da Platin- und Goldsalze damals kaum beschaffbar waren und dem Materialverbrauch überhaupt bei der schwierigen Hantierung mit den so flüchtigen, rasch zersetzbaren Substanzen bei ihrer Darstellung Reinigung, Analyse usw. eine Grenze gesetzt war. Von besonderem Interesse und für die Konstitution beweisend ist aber, daß dieser Dimethyläther anßerordentlich leicht verseifbar ist und selbst bei Eis kälte eine Reihe von Verbindungen methyliert, wie es Methylbromid unter gleichen Bedingungen nicht vermag. Wir untersuchten die Einwirkung des Dibrommethylals auf Wasser, Anilin, Naphtholnatrium sowie die Natriumverbindungen des Acetessigesters, Malonsäureester und der Zimtsäure. Das bei der Umsetzung (Verseifung) intermediately entstehende Hydrat des Kohlenoxybromids  $\text{CBr}_2(\text{OH})_2$  oder dessen Natriumverbindung  $\text{CBr}_2(\text{ONa})_2$  zerfällt sofort in 2 HBr (oder 2 NaBr und  $\text{CO}_2$ ). Die Kohlensäure wurde bei sämtlichen Umsetzungen gemessen.

Dibrommethylal und Wasser reagieren also im Sinne der Gleichung  $\text{CBr}_2(\text{OCH}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CH}_3\cdot\text{OH} + 2 \text{HBr} + \text{CO}_2$ , daneben bilden sich noch geringe Mengen Formaldehyd und Ameisensäure.

<sup>1)</sup> Bull. Acad. r. Belg. (3) 26, 629; 28, 102.

<sup>2)</sup> Bull. (3) 11, 416; 35, 961; Bull. Acad. r. Belg. 198, 1906.

<sup>3)</sup> Bull. Ac. r. Belg. 206, 1906.

<sup>4)</sup> Ano. d. Ch. 834, 1.

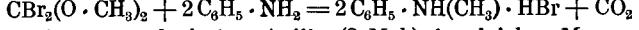
Zur Ausführung der Reaktion wurde ein starkwandiges Glasgefäß mit 30–35 g Wasser und  $2\frac{1}{2}$ –6 g in einem Glasröhren eingeschmolzenen Dibrommethylals beschickt, mit einem Gummistopfen, durch den ein Gasableitungsrohr mit äußerem kapillar ausgezogenen und abgeschmolzenen Ende ging, verschlossen und stark gekühlt. Dann wurde durch Schütteln das Dibrommethylal enthaltende Röhren zertrümmert. Erst nach längerem Schütteln löst sich die Bromverbindung völlig in Wasser auf. Dabei entwickelt sich ruhig ein Gas, das im Eudiometer aufgefangen wurde. Es brennt nicht, färbt die Flamme nicht und trübt nicht Silbernitrat, gibt aber dieken Niederschlag mit Barytwasser, ist demnach reine Kohlensäure. Um diese annähernd quantitativ zu messen, wurde der Gummistopfen des Reaktionsgefäßes mit zwei zunächst abgeschmolzenen Gasableitungsrohren ausgestattet, und nach beendetem Umsetzung das Gas durch einen Luftstrom in einen gewogenen Kaliapparat geführt. Gefunden wurde ein Fünftel bis ein Viertel der theoretisch errechneten Kohlendioxydmenge, denn ein Teil blieb im Wasser gelöst, ferner entstand statt  $\text{CO}_2$  etwas Formaldehyd und Ameisensäure, und die Versuchsanordnung könnte für diese Spezialmessung wohl auch noch verbessert werden. Dementsprechend wird zur Neutralisation der wässrigen Flüssigkeit mehr norm. Natronlauge verbraucht, als der errechneten gebildeten Bromwasserstoffmenge entspricht.

2,967 g Dibrommethylal entwickelten 0,1172 g im Kaliapparat gewogene  $\text{CO}_2$ ; die wässrige Lösung verbrauchte 34,7 ccm n.—NaOH (Methylorange), wovon zur Neutralisation der gebildeten 2HBr 25,34 ccm und zur Bindung der übrigen  $\text{CO}_2$  (0,5578 — vorstehender 0,1172 = 0,4406 g) als  $\text{NaHCO}_3$  10,01 ccm nötig wären. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Übereinstimmung genügend.

Der Nachweis des gebildeten Methylalkohols (neben vorhandenem Formaldehyd) wurde nach Bamberger<sup>5)</sup> ausgeführt, indem der Aldehyd an Bisulfit gebunden wurde und nach zehn Stunden destilliert wurde. In den ersten Tropfen des Destillats wurde, nach Nicloux<sup>6)</sup>, mit Bichromat und Schwefelsäure die Anwesenheit des Methylalkohols bestätigt. Das Destillat reduzierte auch eine erhitzte Kupferoxydspirale unter Bildung von Formaldehyd, der mit ammoniakalischer Silberlösung nachgewiesen wurde.

Der Nachweis von Formaldehyd in der ursprünglichen wässrigen Lösung wurde geliefert 1. mit ätzalkalischer ammoniakalischer Silberlösung, wobei ein dunkler Niederschlag fällt (Rothenfußer, Z. 1909, I, 469), 2. durch hellrote Färbung auf Zusatz schwefelsaurer Molybdänsalzlösung und ammoniakalischer Kaseinfösung (Rothenfußer, Z. ibid. 405) und 3. durch die Rotfärbung, die nach halbminutelangem Kochen auf Zusatz von 50%iger Natronlauge und 5%iger Resorcinlösung entsteht (Lebbin, Z. 1887, I, 270). Schließlich wurde die Ameisensäure im Reaktionsprodukt sowohl durch die Reduktion von  $\text{HgO}$  zu  $\text{Hg}$  unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (Ann. 17, 74) als die Reduktion von Sublimat zu Kalomel (ibid.) erkannt.

**Dibrommethylal und Anilin.** Entsprechend der Gleichung:



wurde reinstes, analysiertes, Anilin (2 Mol.), in gleicher Menge Äther gelöst, in der Druckflasche, wie oben beschrieben, mit (1 Mol.) Dibrommethylal behandelt. Die Reaktion verläuft mitunter explosionsartig, so daß sehr stark gekühlt werden muß. Die Flüssigkeit trübt sich bald milchig und scheidet nach zwölf Stunden einen schweren Niederschlag spießiger Kristalle ab, der anfangs weiß, später grünlichgelb gefärbt war. Dies Bromhydrat wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Wasser umkristallisiert. Es schmolz bei 286° und enthielt 44,27% HBr, was fast genau einem Gemenge von 2 Mol. Methylanilin-Bromhydrat + 1 Mol. Anilin-Bromhydrat entspricht. (Für Methylanilinsalz ber. 43,08% HBr; für Anilinsalz ber. 46,57% HBr.)

Bei einem zweiten Versuch wurden die Bromhydrate in Wasser gelöst, einmal mit Äther ausgeschüttelt, der nur wenige Tropfen eines braunen, rasch verharzenden Öles aufnahm, dann wurden die Basen in Freiheit gesetzt, ausgeäthert, destilliert und mittels Nitrit getrennt. Das ölig ausgeschiedene Methylanilin-nitrosamin wurde ausgeäthert, gab die Liebermannsche Reaktion, ließ sich mit Zinn und Salzsäure zu Methylanilin reduzieren und wurde analysiert:

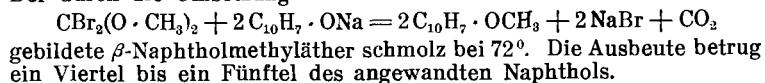
0,1794 g gaben 61,76% C und 5,98% H,  
0,2136 g " 20,06% N,  
0,1466 g " 20,17% N.

Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$ : 61,76% C, 5,89% H, 20,59% N.

Das in den Bromhydraten noch enthaltene unveränderte Anilin wurde durch Chlorkalkprobe, Isonitrilbildung usw. nachgewiesen. — Gebildetes Dimethylanilin konnte nur bei einem von sechs Versuchen in sehr geringer Menge konstatiert werden.

**Dibrommethylal und  $\beta$ -Naphthol.** Frisch bereitetes  $\beta$ -Naphtholnatrium wurde in einem mit Kältemischung gekühlten Kolben mit ebenso gekühltem Rückflußkühler, unter Äther mit Dibrommethylal 24 Stunden stehengelassen. Die entwickelte Kohlensäure wurde qualitativ in vorgelegtem Barytwasser nachgewiesen. Nach beendetem Reaktion wurde die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Kalilauge geschüttelt, dann abgedunstet, und die zurückbleibende rotrbraune Kristallmasse, die den charakteristischen Geruch des  $\beta$ -Naphtholmethyl-

äthers besaß, durch Dampfdestillation und Umkristallisieren gereinigt. Der durch die Umsetzung



0,1879 g gaben 82,76% C und 6,30% H.  
Ber. 82,91% C und 6,27% H.

Aus der alkalischen Lösung wurde das unveränderte Naphthol durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und wie der Methyläther gereinigt.

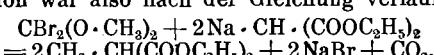
Ein Parallelversuch mit Brommethyl statt Dibrommethylal ergab, daß ersteres unter gleichen Bedingungen keinen Methyläther erzeugte.

**Dibrommethylal und Natrium-Malonsäureester.** Unter Ligroin befindlicher Natriummalonester wurde in der Druckflasche in Kältegemisch mehrere Stunden der Einwirkung von Dibrommethylal überlassen, dann die gebildete Kohlensäure herausgelassen, die ausgeschiedene weiße Salzmasse (NaBr) in Wasser gelöst, und die Ligroinsschicht destilliert. Nach dem Lösungsmittel ging von 189—195° roher Isobersteinerester, von 195—200° unveränderter Malonester über. Ersterer, nochmals destilliert, gab eine bei 192—193° siedende Hauptfraktion von noch nicht ganz reinem Methylmalonester

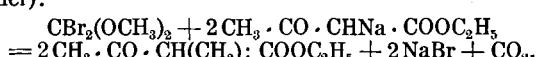
0,2338 g gaben 54,17% C und 8,00% H. Ber. 55,17% C, 8,05% H.

Die durch Verseifen daraus gewonnene Isobersteinsäure gab mit reiner Isobersteinsäure keine Schmelzpunktsdepression.

0,2031 g gaben 40,50% C und 4,80% H. Ber. 40,66% C, 5,08% H  
Die Reaktion war also nach der Gleichung verlaufen:



**Dibrommethylal und Natracetessigester.** Die Reaktion verläuft analog der vorigen unter gleichen Bedingungen sehr rasch (unter Äther):



Der gebildete Kristallkuchen wird in Wasser gelöst und der Ätherextrakt destilliert, wobei zwischen 178—181° unveränderter Acetessigester und zwischen 183—190° Methylacetessigester, in Menge von etwa ein Fünftel des angewandten Acetessigesters, überging und die tiefblaue Eisenchloridfärbung gab.

0,1428 g gaben 58,01% C und 8,70% H. Ber. 58,33% C, 8,20% H.

**Dibrommethylal und Zimtsäure.** Während freie Zimtsäure unter den bisher stets angewandten Versuchsbedingungen durch Brommethylal nicht methyliert wird, wird bei Anwendung ihres Natriumsalzes etwa ein Sechstel der Säure in den Methylester übergeführt, der dem mit Soda schwach alkalisch gemachten Reaktionsprodukt durch Äther entzogen und durch Umkristallisieren gereinigt, den richtigen Schmelzpunkt von 33° hatte.

0,1225 g gaben 74,13% C und 6,31% H. Ber. 74,07% C, 6,17% H.  
[A. 143.]

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig.

Im Anschluß an die auf S. 455 ds. Tztschr. veröffentlichte vorläufige Tagesordnung bringen wir hier einen Auszug aus der Vortragsfolge und der Reihe der Veranstaltungen des endgültigen Programms:

#### Abt. 4a: Chemie.

Mittwoch, den 20. September, nachmittags 3 Uhr, im Auditorium maximum der Universität.

#### Zusammenfassende Vorträge über Enzyme:

Willstätter, München: „Über die Gewinnung von Enzymen“. — Euler, Stockholm: „Ergebnisse und Ziele der allgemeinen Enzymchemie“. — Wieland, Freiburg i. Br.: „Zum Mechanismus der Oxydationsvorgänge“. — Neuberg, Berlin-Dahlem: „Ergebnisse der neueren Gärungsforschung“.

Donnerstag, den 21. September 1922.

Gemeinsame Sitzung mit der Deutschen Bunsengesellschaft, s. Abt. 4 b.

Freitag, den 22. September, 8 $\frac{1}{4}$ —12 und 3 $\frac{1}{4}$ —6 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Laboratoriums (Liebigstraße 18):

Freudenberg, Freiburg i. Br.: „Versuche mit Diacetonglucose“. — Scholl, Dresden: „Über Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff“. — v. Konek, Budapest: 1. „Über eine neue Bildungsweise der Protocatechusäure“. 2. „Über eine neue Art der Verkettung von Arylaminosäuren und ihresgleichen, sowie mit aliphatischen Aminosäuren“. — Skita, Kiel: „Über die Stereoisomerie des Hexamethylens“. — Pringsheim, Berlin: „Das Inulin im Lichte der modernen Polisaccharid-Chemie“. — Schrauth, Roßlau i. Anh.: „Darstellung hydrierter polycyclischer Verbindungen“. — Lischütz, Groningen: „Untersuchungen über Rotationsdispersion“. — Weitz,

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 18, 93 [1895].

<sup>6)</sup> Bull. (3) 17, 839.