

## Über das Kohlensuboxyd.

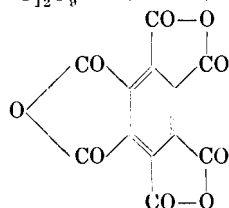
Von OTTO DIELS, Kiel.

(Eingeg. 3. Juni 1926.)

Das Kohlensuboxyd wurde im Jahre 1906 entdeckt<sup>1)</sup> und erregte durch seine einfache und merkwürdige Zusammensetzung  $C_3O_2$  besonderes Interesse.

Vor allem erschien die Tatsache, daß neben den altbekannten und nach allen Richtungen eingehend studierten Oxyden  $CO_2$  und  $CO$  noch ein drittes — das Kohlensuboxyd — zu bestehen vermag, im höchsten Maße bemerkenswert.

Später gelang es dann H. Meyer<sup>2)</sup>, durch Überführung der Mellitsäure in ein eigentümlich zusammengesetztes Anhydrid  $C_{12}O_8$  von der Struktur:



die Reihe der Kohlenstoffoxyde um ein weiteres Glied zu vermehren.

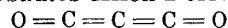
Die nähere Untersuchung des Kohlensuboxyds<sup>3)</sup> lehrte in ihm einen Stoff kennen, der sich durch eigenartige und unerwartete Eigenschaften auszeichnet.

Dazu gehört der niedrige, unter Atmosphärendruck bei  $7^\circ$  liegende Siedepunkt, der über alle Begriffe heftige, selbst Acrolein weit übertreffende Geruch, seine Giftigkeit und die überraschenden Veränderungen, die das Oxyd teils spontan beim Aufbewahren, teils in der Wärme erleidet.

Beim Aufbewahren polymerisiert sich<sup>4)</sup> Kohlensuboxyd mehr oder minder schnell zu einer tiefkarminroten Substanz, beim Erwärmen dagegen wird es unter Abspaltung von Kohlenoxyd schließlich in elementaren Kohlenstoff verwandelt, der sich in schön spiegelnder Form abscheidet.

Bald nach der Entdeckung des Kohlensuboxyds wurde in der Wissenschaft die Frage nach seiner Struktur eingehend diskutiert<sup>5)</sup>. Dabei sind zwei Ansichten verfochten worden:

Erstens die von seinen Entdeckern und anderen vertretene Überzeugung, wonach das Kohlensuboxyd als ein symmetrisch gebautes Allen-Derivat von der Formel:



erscheint.

<sup>1)</sup> O. Diels und B. Wolff, Ber. 39, 689 [1906]. — Atti del VI Congresso internazionale di Chimica Applicata, Band VI, S. 79 [1906].

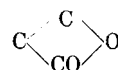
<sup>2)</sup> H. Meyer und K. Steiner, Ber. 1913, S. 813.

<sup>3)</sup> O. Diels und G. Meyerheim, Ber. 40, 355 [1907]. — O. Diels und P. Blumberg, Ber. 41, 82 [1908]. — O. Diels und P. Blumberg, Ber. 41, 1233 [1908]. — O. Diels und L. Lalin, Ber. 41, 3426 [1908]. — O. Diels, Zur Kenntnis des Kohlensuboxyds, Ber. 50, 753 [1917]. — O. Diels, R. Beckmann und G. Tönnies, Ann. 439, 76 [1924].

<sup>4)</sup> Ber. 39, 696 [1906]. — Ber. 40, 361 [1907]. — A. Stock und H. Stoltzenberg, Ber. 50, 498 [1917]. — E. Ott und K. Schmidt, Ber. 55, 2129 [1922].

<sup>5)</sup> A. Michael, Ber. 39, 1915 [1906]. — O. Diels und P. Blumberg, Ber. 41, 82 [1908]. — A. Michael, Ber. 41, 925 [1908]. — O. Diels und P. Blumberg, Ber. 41, 1233 [1908].

Zweitens die von A. Michael<sup>6)</sup> bevorzugte Meinung, daß das Kohlensuboxyd als  $\beta$ -Lacton einer Oxypropionsäure:

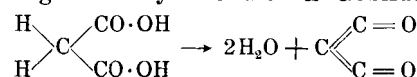


aufzufassen sei.

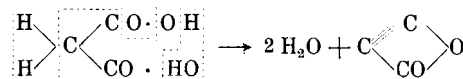
Diese nicht unwichtige Frage ist auf Grund folgender Erwägungen der Entscheidung nahegeführt worden:

An und für sich wäre es denkbar, aus der Art und dem Verlauf der zur Darstellung des Kohlensuboxyds benutzten Reaktionen auf seine Strukturformel zu schließen.

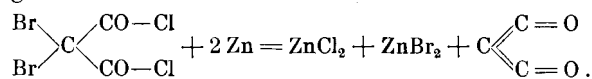
Allein die zuerst angewendeten Methoden<sup>7)</sup> — Erhitzen von Malonester oder Malonsäure mit Phosphor-pentoxyd — können darüber keinen sicheren Aufschluß geben, denn wenn sie auch eine zwanglose Deutung für die Entstehung eines symmetrischen Gebildes zulassen:



so hat andererseits A. Michael darauf hingewiesen, daß gerade diese Reaktion asymmetrisch verlaufen und zu dem unsymmetrisch gebauten Oxy-propionsäure-lacton führen müsse:



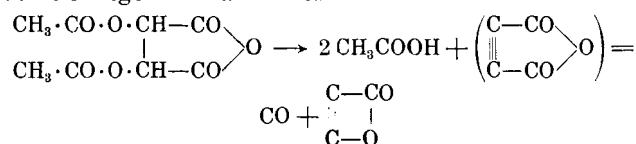
Anders steht es mit der Bildung von Kohlensuboxyd aus Dibrom-malonyl-chlorid<sup>8)</sup> durch Entziehung des Halogens mit Zink:



Sie darf als schwerwiegendes Argument für die Richtigkeit der Allen-Formel gewertet werden.

Weniger klar liegen dagegen wieder die Dinge bei den modernen Methoden zur Darstellung resp. Bildung des Kohlensuboxyds.

Das von E. Ott und Schmidt<sup>9)</sup> gefundene Verfahren zur Gewinnung größerer Mengen von Kohlensuboxyd beruht auf der thermischen Zersetzung von Diacetyl-weinsäure-anhydrid, die nach Ansicht der Autoren folgendermaßen verläuft:



Man würde also hierbei — die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes vorausgesetzt — zu dem Ergebnis kommen, daß die von Michael in Vorschlag gebrachte Formel die richtige ist.

Die in der allerneuesten Zeit von E. Ott<sup>10a)</sup> entdeckte Bildungsweise kleiner Mengen von Kohlensuboxyd bei der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd ist an und für sich recht interessant; sie

<sup>6)</sup> A. Michael, loc. cit.

<sup>7)</sup> Ber. 39, 689 [1906]. — Ber. 40, 355 [1907].

<sup>8)</sup> Ber. 41, 907 [1908].

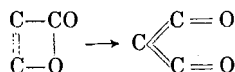
<sup>9)</sup> E. Ott und K. Schmidt, Ber. 55, 2126 [1922]. — E. Ott, Ber. 47, 2391 [1914].

<sup>10a)</sup> Ber. 58, 772 [1925].

vermag indessen über die Struktur des Reaktionsproduktes keinen Aufschluß zu geben.

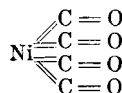
Man kann also zusammenfassend sagen, daß uns die Darstellungs- und Bildungsmethoden nicht die Möglichkeit bieten, zwischen der Allen- und der Lactonformel eine sichere Entscheidung zu treffen.

Auch aus dem Grunde nicht, weil selbst für den Fall, daß zunächst etwa im Sinne Michaels das ungesättigte Lacton entsteht, dieses sofort umgelagert werden könnte:



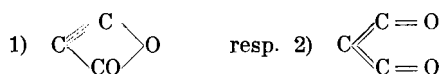
Fassen wir Kohlensuboxyd als Allen-Derivat auf, so erscheint es als Kohlenstoff-carbonyl und müßte mit den Carbonylen anderer Elemente, insbesondere mit dem von L. Mond, C. Langer und F. Quincke<sup>10)</sup> entdeckten Nickel-tetra-carbonyl vergleichbar sein.

Man beobachtet nun in der Tat eine weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Stoffe, und da wir dem Nickel-tetra-carbonyl kaum eine andere Formel als:



beilegen können, so werden wir auch für das Kohlensuboxyd einen ähnlichen Bau des Moleküls annehmen dürfen. Die Bestimmung der Molekularrefraktion<sup>11)</sup> führt zu dem gleichen Ergebnis.

Berechnet man für die beiden Formeln:



die theoretischen Werte, so ergibt sich für:

$$1) \quad M_D = 13,57 \quad 2) \quad M_D = 15,49$$

$$\gamma - \alpha = 0,435 \quad \gamma - \alpha = 0,749.$$

Gefunden wurde:

$$M_D = 16,6$$

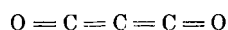
$$\gamma - \alpha = 0,736.$$

Man darf also auch das Ergebnis dieser Bestimmungen als starke Stütze für die Richtigkeit der Allen-Formel ansehen.

Ganz besonders aber spricht für sie die große Ähnlichkeit des Kohlensuboxyds mit den Ketenen, die sich in Geruch, Flüchtigkeit, Giftigkeit, in der Neigung zur Polymerisation und im chemischen Verhalten aufs deutlichste ausprägt.

Allerdings kommt ihm infolge seiner eigenartigen Zusammensetzung auch als Keten ein besonderer Charakter zu, so daß es durch eine ganze Reihe besonderer Reaktionen ausgezeichnet ist.

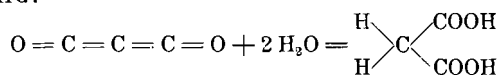
Die Frage nach der Struktur des Kohlensuboxyds ist also dahin zu beantworten, daß es mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit als Kohlenstoff-di-carbonyl:



aufzufassen ist.

Das eingehende Studium seiner Umsetzungen und Umwandlungen bietet ein Bild großer Mannigfaltigkeit.

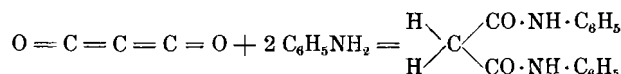
Bei seiner nahen Verwandtschaft zu den Ketenen ist es nicht überraschend, daß es von Reagentien wie Wasser, Alkohol, Ammoniak und Aminen<sup>12)</sup> glatt in die entsprechenden Abkömmlinge der Malonsäure verwandelt wird:



<sup>10)</sup> L. Mond, C. Langer und F. Quincke, Journ. chem. Soc. 57, 751 [1890].

<sup>11)</sup> O. Diels und P. Blumberg, Ber. 41, 82 [1908].

<sup>12)</sup> O. Diels und B. Wolff, Ber. 39, 689 [1906].

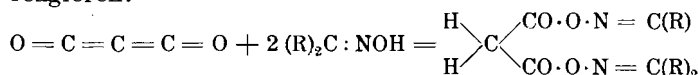


Ein besonderes Verhalten zeigen dabei die tertiären Amine: Pyridin, Chinolin, Isochinolin, die Homologen dieser Basen<sup>13)</sup> und eine Reihe von Alkaloiden, die in geeigneten indifferenten Lösungsmitteln Additionsprodukte mit Kohlensuboxyd in verschiedenem Verhältnis und von verschiedenem Verhalten geben.

Die Neigung des Kohlensuboxyds, am mittelständigen Kohlenstoffatom zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen und sich dadurch in Abkömmlinge der Malonsäure zu verwandeln, ist sehr ausgesprochen und für den Eintritt vieler Reaktionen verantwortlich zu machen.

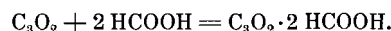
Naturgemäß sind es insbesondere Verbindungen sauren Charakters, die in dieser Weise mit Kohlensuboxyd zu reagieren vermögen.

Z. B. gehören dazu die Oxime<sup>14)</sup>, die folgendermaßen reagieren:

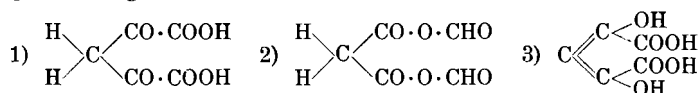


und die organischen Säuren.

Ameisensäure<sup>15)</sup> lagert sich an Kohlensuboxyd in folgendem Verhältnis an:

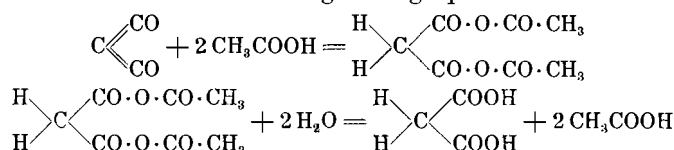


Die Struktur des Reaktionsproduktes, für die folgende Möglichkeiten zu diskutieren sind:

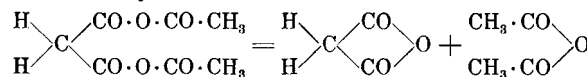


hat sich bis jetzt nicht beweisen lassen, doch sprechen gewisse Beobachtungen für Formel 2, wonach das Reaktionsprodukt als gemischtes Anhydrid der Malon- und Ameisensäure erscheinen würde.

Bringt man nämlich Kohlensuboxyd mit Essigsäure unter denselben Bedingungen wie mit Ameisensäure zur Reaktion, so erhält man ein Produkt vom Charakter eines gemischten Essig-malonsäure-anhydrids<sup>16)</sup>. Es wird von Wasser in Malon- und Essigsäure gespalten:



Bei der vorsichtigen Behandlung des gemischten Anhydrids im hohen Vakuum beobachtet man eine Abspaltung von Essigsäureanhydrid, allein diese Zersetzung läßt sich, wie es scheint, nicht bis zum reinen Malonsäureanhydrid fortführen:



Man gelangt vielmehr stets zu Produkten, die am Malonsäurerest hartnäckig noch Essigsäure festhalten<sup>17)</sup>.

Mit Oxalsäure<sup>18)</sup> reagiert Kohlensuboxyd in etwas anderer Weise. Es entzieht dieser Säure die Elemente des Wassers und bildet damit Malonsäure.

<sup>13)</sup> Nach Versuchen, die z. Zt. mit cand. chem. Hansen angestellt worden sind.

<sup>14)</sup> Nach Versuchen mit cand. chem. Dohse.

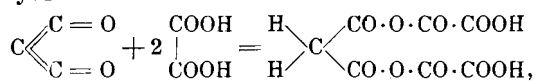
<sup>15)</sup> O. Diels und L. Lalin, Ber. 41, 3426 [1908].

<sup>16)</sup> O. Diels und L. Lalin, Ber. 41, 3433 [1908]. — O. Diels, R. Beckmann und G. Tönnies, Ann. 439, 85 [1924].

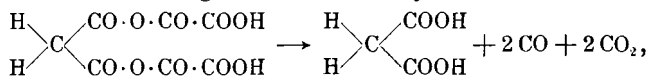
<sup>17)</sup> Ann. 439, 85 [1924].

<sup>18)</sup> Ann. 439, 86 [1924].

Ob sich bei diesem Vorgang intermediär ein gemischtes Anhydrid der Malon- und Oxalsäure bildet:



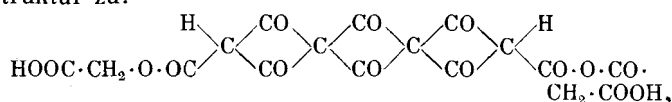
das dann weiter in Malonsäure und die Spaltprodukte des nicht beständigen Oxalsäureanhydrids zerfällt:



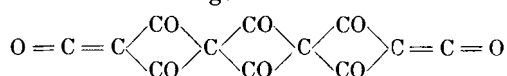
hat sich bisher nicht aufklären lassen.

Sehr eigentümliche Verhältnisse konnten dagegen bei der Wechselwirkung zwischen Kohlensuboxyd und Malonsäure festgestellt werden.

Man erhält nämlich aus diesen beiden Stoffen in ätherischer Lösung ein höchst hygroskopisches und reaktionsfähiges Produkt<sup>19)</sup>, dessen Zusammensetzung recht kompliziert ist. Wahrscheinlich kommt ihm folgende Struktur zu:



und seine Bildung dürfte so gedeutet werden, daß zunächst durch Polymerisation von vier Molekülen Kohlensuboxyd eine Verbindung:



entsteht, und daß an diese zwei Moleküle Malonsäure angelagert werden, wobei dann das gemischte Anhydrid entsteht.

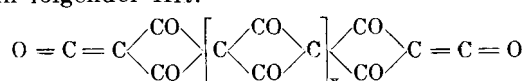
Die Spaltung des letzteren mit Wasser und mit Alkoholen hat zu interessanten Ergebnissen geführt, die kaum einen Zweifel an der Richtigkeit der ihm beigelegten Strukturformel lassen.

Diese Beobachtungen sind auch deswegen von großem Interesse, weil sie geeignet erscheinen, unsere bisher sehr unklaren Vorstellungen über die Art der Polymerisation des Kohlensuboxyds zu fördern.

Bekanntlich<sup>20)</sup> polymerisiert sich dieses — auch wenn es ohne Verwendung von Phosphorpentoxyd gewonnen ist — mehr oder minder leicht, und nur absolut reine Präparate scheinen sich nach den Angaben von E. Ott und K. Schmidt<sup>21)</sup> lange Zeit unzersetzt zu halten.

Die Eigenschaften der bei der Polymerisation entstehenden Produkte sind nicht immer dieselben. Die reinsten fallen durch eine tief-carminrote Farbe auf und lösen sich in Wasser — offenbar unter Zersetzung — mit eosinroter Farbe.

Nach den bei der Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Malonsäure gemachten Erfahrungen kann man vielleicht annehmen, daß sich bei der Polymerisation eine größere — vorläufig unbekannte — Zahl von Vierringen, etwa in folgender Art:

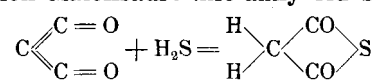


aneinander schließt.

Daß derartige Gebilde zu allerhand weiteren Wandlungen geneigt sind, erscheint verständlich, und man wird vermuten dürfen, daß hierauf die schwankende Zusammensetzung der Polymeren<sup>22)</sup> und ihr verschiedenes Verhalten zurückzuführen ist.

Lohnend erschien die experimentelle Prüfung der Frage, ob und in welcher Weise Kohlensuboxyd mit Schwefelwasserstoff zu reagieren vermag.

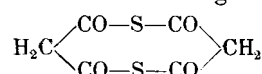
Es war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich bei dieser Reaktion Malonsäure-thio-anhydrid bildet:



Allerdings war nicht ausgeschlossen, daß dieselbe Abneigung gegen die Bildung einer derartigen Verbindung besteht, wie bei dem noch unbekannten Malonsäure-anhydrid.

Der Versuch ergab<sup>23)</sup>, daß sich verflüssigter Schwefelwasserstoff mit Kohlensuboxyd zu einem ausgezeichnet kristallisierenden Stoffe von der Zusammensetzung des Malonsäure-thio-anhydrids verbindet, der aber nach seinen physikalischen Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten die doppelte Molekulargröße besitzen muß.

Wahrscheinlich kommt ihm folgende Struktur:



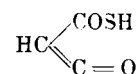
zu.

Wird er mit Phosphorpentoxyd im Vakuum schnell destilliert, so tritt ein komplizierter Zerfall ein, bei dem eine große Reihe einfach zusammengesetzter Stoffe, wie  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , entstehen. Außerdem aber bildet sich noch eine Verbindung, die durch ihre Eigenschaften auffällt.

An und für sich besonders gut kristallisiert, von lebhaftem Glanze, wird sie meist innerhalb ganz kurzer Zeit völlig zersetzt.

Sie ist durch einen sehr stechenden Geruch ausgezeichnet und hat nach dem Ergebnis von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung eines monomolekularen Malonsäure-thio-anhydrids.

Dem entsprechen indessen ihre Eigenschaften nicht; es ist vielmehr anzunehmen, daß in ihr die damit isomere Keten-monothio-carbonsäure vorliegt:



Die im vorhergehenden kaleidoskopartig geschilderten Wandlungen des Kohlensuboxyds geben uns den Eindruck eines bunten und überraschenden Bildes.

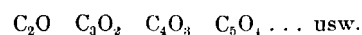
Aber dieses Bild wäre sicher noch farbenprächtiger und imposanter, wenn nicht die Beschäftigung mit dem giftigen, die Schleimhäute so heftig angreifenden und so empfindlichen Kohlensuboxyd das Experimentieren damit sehr erschwerte.

So kommt es, daß die Früchte hier langsamer reifen als auf anderen Gebieten, wo einem raschen Vordringen keine so hemmenden Schranken gesetzt sind.

Darüber kann kein Zweifel bestehen, daß auch das weitere Studium des merkwürdigen Stoffes manche lohnenden Ziele in Aussicht stellt.

Unter diesen möchte ich die Auffindung weiterer „Kohlensuboxyde“ an erster Stelle nennen.

Ob freilich, wie vor einer Reihe von Dezennien Brodie<sup>24)</sup> und Berthelot<sup>25)</sup> angenommen haben, eine homologe Reihe von Kohlensuboxyden, etwa folgender Art:



zu existieren vermag, ist eine andere Frage.

<sup>19)</sup> Ann. **439**, 88 [1924].

<sup>20)</sup> Ber. **39**, 686 [1906].

<sup>21)</sup> E. Ott und K. Schmidt, Ber. **55**, 2128 [1922].

<sup>22)</sup> O. Diels und G. Meyerheim, Ber. **40**, 361 [1907].

<sup>23)</sup> O. Diels, R. Beckmann und G. Tönnies, Ann. **439**, 92 [1924].

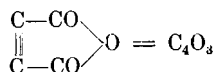
<sup>24)</sup> Brodie, Ann. d. Chem. **169**, 270 [1873].

<sup>25)</sup> Berthelot, Bull. de la soc. chim. [2] **26**, 101 [1876].

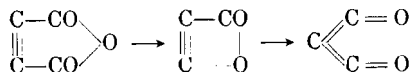
Die Homologie würde in dieser Reihe durch den jeweiligen Hinzutritt von CO bedingt.

Bis jetzt sind trotz vielfältiger Bemühungen alle Versuche zur Darstellung eines Vertreters dieser Reihe — abgesehen vom Kohlensuboxyd selbst — gescheitert.

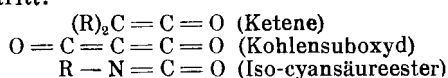
Insbesondere ist es nicht gelungen, des Anhydrids der Acetylendicarbonsäure:



habhaft zu werden, obwohl die Möglichkeit seiner Gewinnung praktisch erprobt wurde<sup>26)</sup> und obwohl nach Ansicht von E. Ott<sup>27)</sup> dieses Anhydrid bei der thermischen Zersetzung des Diacetyl-weinsäure-anhydrids als Zwischenprodukt auftreten und dann weiter in Kohlen-suboxyd und Kohlenoxyd zerfallen soll:

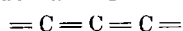


Trotzdem scheint mir die Prognose weiterer „Kohlensuboxyde“ nicht ungünstig zu liegen, wenn man folgendes erwägt: Es besteht eine — sofort in die Augen springende — Ähnlichkeit zwischen Kohlensuboxyd, Ketenen und Isocyansäureestern, die auch in ihren Formeln deutlich hervortritt:

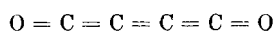


Geruch, chemische Aktivität und Neigung zur Polymerisation findet sich bei nahezu allen diesen Vertretern. Man wird also in der doppelt gebundenen CO-Gruppe den Träger der merkwürdigen Eigenschaften dieser Körperklassen zu suchen haben.

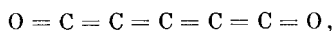
Da sich nun im Bestehen des Kohlensuboxyds die Existenzmöglichkeit der auffallenden Gruppierung:



gezeigt hat, so erscheint es keineswegs ausgeschlossen, daß ähnlich gebaute Kohlensuboxyde mit längerer Kette, wie z. B.



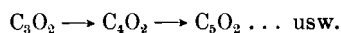
oder



dargestellt werden können.

Es erscheint mir nicht unmöglich, daß bei der Polymerisation des Kohlensuboxyds — sofern sie nicht bei niedriger Temperatur verläuft — durch Abstoßung von =CO-Gruppen und Zusammenschluß der dadurch freiwerdenden Reste ähnliche Kombinationen in polymerer Form auftreten.

Falls diese Erwägungen richtig sind, wird man eine homologe Reihe von Kohlensuboxyden aufstellen können, bei der die Homologie auf dem Hinzutritt von Kohlenstoff beruht:



Man würde also im Fortschreiten dieser Reihen zu Gebilden gelangen, bei denen allmählich der Einfluß des Sauerstoffs dem Kohlenstoff gegenüber unterliegt und bei denen sich immer mehr der Charakter des Kohlenstoffs ausprägt.

Diese Dinge, ausgehend vom Kohlensuboxyd und den eigentümlichen Erscheinungen bei seiner Polymerisation, eingehend zu verfolgen, scheint mir besonderen Reiz zu bieten.

Im übrigen dürfte ein weiteres, eingehendes Studium der chemischen Umsetzungen des reaktionsfähigen Kohlensuboxyds noch zu manchem wertvollen Fund

führen, und auch eine genaue physikalische Untersuchung des interessanten Stoffes verspricht bei seiner einfachen Zusammensetzung und bei seiner merkwürdigen Struktur Ergebnisse von besonderem Werte.

[A. 140.]

## Über die Anwendung filtrierten ultravioletten Lichtes für die Erkennung und Unterscheidung von künstlichen und natürlichen Gerbstoffen.

Von O. GERNGROSS, N. BÁN und G. SÁNDOR.

Experimentalvortrag mit der „Hanauer Analysen Quarzlampe“ von O. Gerngross anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Kiel.

(Eingeg. 11. Juni 1926.)

### I. Die Fluoreszenz der Lösungen künstlicher Gerbstoffe.

Es ist bekannt, daß verhältnismäßig spät, erst nachdem die Synthese künstlicher Farben und pharmazeutischer Präparate ihre großen Triumphe erlebt hatte, der „synthetische“ Gerbstoff dem natürlichen vegetabilischen Gerbstoff an die Seite trat. E. Stiasny<sup>1)</sup> leitete mit dem Neradol D im Jahre 1913 im Verein mit der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik die Ära der künstlichen Gerbstoffe ein. Sie haben sich ohne Zweifel bereits jetzt einen unverlierbaren Platz in der internationalen Gerberei als Zusätze zu den Naturprodukten erworben<sup>2)</sup>. Der Gerbereichemiker sah sich beim Auftreten dieser Stoffe vor eine neue schwierige analytische Aufgabe gestellt, nämlich neben der als eine Art künstlicher Gerbstoff schon früher bekannten Sulfitecelluloseablauge auch noch die neuen Ersatzmittel nachzuweisen<sup>3)</sup>.

Im Dezember 1922 wandte sich die Lederfabrik C. F. Roser in Feuerbach bei Stuttgart an den einen von uns mit dem Ersuchen, einen gerberisch sich abnorm verhaltenden Eichenholzextrakt auf Verfälschung mit künstlichem Gerbstoff zu prüfen. Eine sichere Entscheidung ließ sich mit den vorhandenen Methoden nicht treffen. Wir verfielen nun auf die Idee, den fraglichen Extrakt auf Fluoreszenzerscheinungen zu untersuchen, denn nach der Patentliteratur werden für die Synthese künstlicher Gerbstoffe einige durch Fluoreszenz ausgezeichnete Rohstoffe, so Naphtholsulfosäuren, Derivate der Salicylsäure, Sulfosäuren der Anthracenreihe und anderer höherer Kohlenwasserstoffe, ferner die Säureharze der Mineralölereinigung benutzt.

Diese Überlegung hat sich tatsächlich als richtig erwiesen und zu einer raschen Entscheidung in dem damaligen Gutachten geführt. Während die auf 1:1000 verdünnten Lösungen natürlicher Gerbstoffe bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht mit wenigen Ausnahmen nicht nur nicht fluorescieren, sondern eine starke

<sup>1)</sup> E. Stiasny. D.R.P. 262 558 vom 12. 9. 1911 (12. 7. 1913).

<sup>2)</sup> Interessant in diesem Zusammenhange ist eine Publikation von R. Dru: Un produit moderne bien utile désigné par un pseudonyme „Le Tannin synthétique“. Le Cuir Technique 17, 348 (1925); Chem. Centr. 1926, I. 2643. Nicht mitgeteilt in dieser Arbeit ist — und auch in Deutschland dürfte es wenig bekannt sein — daß die von dem Verfasser erwähnten Namen belgischer, französischer, englischer und amerikanischer künstlicher Gerbstoffe fast alles Pseudonyme für in Deutschland erfundene Produkte sind!

<sup>3)</sup> Eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Erkennung künstlicher Gerbstoffe und Sulfitecellulose-Ab-laugen findet sich in unserer ersten Publikation: „Die Fluoreszenzprobe, ein neuartiger Nachweis künstlicher Gerbstoffe in natürlichen vegetabilischen Gerbextrakten“, Collegium 1925, 565.

<sup>26)</sup> O. Diels und M. Reinbeck, Ber. 43, 1271 [1910].

<sup>27)</sup> E. Ott, Ber. 47, 2388 [1914].