

608. A. Damsky: Ueber einige Umsetzungen der Sulfo-camphylsäure.

(Eingegangen am 1. November.)

Die wiederholt studirte Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Camphersäure ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie von der 10 Kohlenstoffatome enthaltenden Camphersäure zu einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Verbindung — der **Sulfo-camphylsäure** — führt. Da nun die Sulfo-camphylsäure höchst wahrscheinlich noch ein Carboxyl enthält, so war anzunehmen, dass man von ihr aus unter Abspaltung von Kohlensäure und Schwefelsäure zu einer Verbindung mit acht Kohlenstoffatomen gelangen werde. Hr. Prof. V. Meyer veranlasste mich daher, die Destillation dieser Salze zu verfolgen und die entstehenden Producte zu untersuchen.

Sulfo-camphylsäures Ammoniak wurde mit Chlorammonium gemengt der Destillation unterworfen. Es ging ein gelblich braunes, auf Wasser schwimmendes Oel über, von eigenthümlichem, an Campher und Terpentinöl erinnerndem Geruch. Dasselbe wurde mit Chlortalcum getrocknet und fractionirt. Bei der ersten Destillation wurden zwei Fractionen aufgefangen: bis 120° und von $120 - 200^{\circ}$; durch weitere Destillationen wurde aus der ersten Fraction ein bei $108 - 110^{\circ}$ siedendes Oel, aus der zweiten ein solches vom Siedepunkt $195 - 196^{\circ}$ abgeschieden. Der bei der Destillation bleibende schwarze, schmierige Rückstand wurde nicht näher untersucht.

I. Untersuchung des bei $108 - 110^{\circ}$ siedenden Oels.

Dasselbe stellt eine vollkommen farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche fast denselben Geruch wie das Rohöl besitzt. Die Analyse des sorgfältig rectificirten Oels gab folgende Zahlen:

0.1696 g Substanz gaben 0.5436 g Kohlensäure und 0.1886 g Wasser.

Ber. für C_8H_{14}	Gefunden
C 87.27	87.41 pCt.
H 12.72	12.36 »

Die Bestimmung der Dampfdichte geschah nach der Verdrängungsmethode von V. Meyer mit Quecksilber im Anilindampfe.

Gewicht der Substanz	0.0418 g.
Dampftemperatur	180° .
Zimmertemperatur	15° .
Barometerstand auf 0° reducirt	757 mm.
Wirksame Quecksilbersäule	55 mm.
Tension der Quecksilberdämpfe bei	$180^{\circ} - 11$.

Gewicht der angewandten Menge Quecksilber 413 g.
 Gewicht des nach Beendigung des Versuches im
 Schenkelapparat gebliebenen Quecksilbers 230.5 g.
 Gewicht des Quecksilbers, welches das Eimerchen fasst 1 g.

Ber. für C_8H_{14}	Gefunden
Dichte 3.81	3.84.

Das specifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs ist bei $11\frac{1}{2}^0$ gleich 0.7949.

Gewicht des Wassers bei $11\frac{1}{2}^0$	5.057.
Gewicht des gleichen Volumens des Kohlenwasserstoffs bei $11\frac{1}{2}^0$	4.020.
Specifisches Gewicht gleich	0.7949.

Nun sind bereits mehrere Kohlenwasserstoffe von der Formel C_8H_{14} aus Campherderivaten erhalten worden. Wreden¹⁾ gewann einen solchen durch Erhitzen von Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf 200^0 oder mit Jodwasserstoff. Derselbe siedet bei 119^0 und erwies sich nach Wreden's Untersuchungen als Tetrahydroisoxylol. Auch Moitessier²⁾ hat durch Destillation von camphersaurem Kupfer einen Kohlenwasserstoff erhalten, der nach seinen Angaben bei 105^0 , nach den Angaben von Wreden bei 104 — 107^0 siedete. Es blieb zu entscheiden, ob der von mir erhaltene Kohlenwasserstoff identisch oder isomer mit einem der beiden obengenannten Kohlenwasserstoffe sei.

Wreden erhielt bei der Nitrirung seines Kohlenwasserstoffs ein krystallinisches Nitroderivat. Mein Kohlenwasserstoff wird bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure sehr heftig angegriffen und verharzt dabei vollkommen. Wenn man ihn in Eisessig löst und mit Eisessig verdünnte rauchende Salpetersäure hinzusetzt, so findet gar keine Reaction statt, und der Kohlenwasserstoff bleibt unverändert.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch lieferte Wreden's Kohlenwasserstoff Phtalsäuren; zum Vergleiche unterwarf auch ich meinen Kohlenwasserstoff denselben Oxydationsbedingungen.

2 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit einem Gemisch 14.5 g Kalumbichromat, 20 g Schwefelsäure und 300 g Wasser acht Tage auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit grün und die Menge des Kohlenwasserstoffes nahm allmählich ab. Nach acht Tagen war der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes verschwunden. Die Lösung wurde dann in üblicher Weise weiter behandelt. Eine aromatische Säure hatte sich dabei nicht gebildet.

Ich habe ferner versucht, den Kohlenwasserstoff nach der Methode von Weith mit Kaliumpermanganat zu oxydiren. Auch in diesem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 187, 169 und 187, 156.

²⁾ Jahresberichte 1866, 410.

Falle bildete sich kein festes Oxydationsproduct, sondern nur ölige Fettsäuren.

Wie Gattermann kürzlich gefunden hat, lassen sich aromatische Kohlenwasserstoffe durch Einwirkung von Harnstoffchlorid, $\text{CO} < \text{NH}_2 \text{Cl}$, in glatter Weise in Säureamide überführen. Die Anwendung dieser Reaction in der von Gattermann angegebenen Weise führte bei meinem Kohlenwasserstoff nicht zur Bildung eines Säureamids. Der Kohlenwasserstoff blieb vielmehr grössttentheils unangegriffen.

Das beschriebene Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Sal-petersäure, Oxydationsmittel und Harnstoffchlorid ebenso wie die im Folgenden beschriebenen Beobachtungen über die Einwirkung der Halogene und der Halogenwasserstoffsäuren auf den Kohlenwasserstoff sprechen fast mit Bestimmtheit dafür, dass der Kohlenwasserstoff nicht der aromatischen Reihe angehört.

Das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Halogene.

Brom wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr energisch ein. Wenn man zu dem mit Wasser gekühlten Oel direct Brom setzt, so beobachtet man, sobald der Dampf des Halogens den Kohlenwasserstoff berührt, die Bildung einer dünnen Krystallkruste, die sich bei weiterem Bromzusatte vermehrt. Jeder Tropfen Brom verschwindet unter Zischen und Entwickelung von etwas Bromwasserstoff. Endlich gelatinirt die ganze Masse. Man muss dann mit dem weiteren Zusatz von Brom aufhören, da sonst höher bromirte flüssige Producte entstehen und die Krystalle verschwinden. Letztere wurden auf Thonteller gepresst, um sie von den flüssigen Bestandtheilen zu befreien. Sie sind dann vollkommen farblos und rein, nur etwas Bromwasserstoff haftet ihnen an. Sie wurden direct analysirt.

0.1995 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.2828 g Bromsilber.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_3$	Gefunden
Br 59.70	60.30 pCt.

Im Vacuum kann man zwar den anhaftenden Bromwasserstoff entfernen, aber die Bromverbindung zerfliesst dabei. In einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt zerfliesst sie allmählich zu einem dunkelgefärbten Oele. Ueberhaupt ist sie sehr veränderlich.

Behandelt man den Kohlenwasserstoff mit einer ätherischen Lösung von Jod, so wird er verharzt.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren.

Lässt man eine Stunde oder noch länger Salzsäuregas auf den Kohlenwasserstoff einwirken, so bilden sich zunächst gelbe Tropfen an den Wänden des Gefässes, und zuletzt erstarrt die ganze Masse.

Die entstandene Verbindung stellte, nachdem sie auf dem Thonteller gepresst war, schneewisse Krystalle dar. Sie ist, wie das Bromderivat, nicht beständig. An der Luft färbt sie sich gelb und zerfliesst darauf. In geschlossenen Gefässen hält sie sich etwas länger, aber nach einem oder zwei Tagen ändert sie ebenfalls die Farbe, es scheidet sich ein dunkles Oel ab und Salzsäure wird frei. Die Verbindung wurde daher sofort nach ihrer Darstellung analysirt.

0.1625 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.1577 g Chlorsilber, entsprechend 0.039 g Chlor.

Ber. für C ₈ H ₁₄ · HCl	Gefunden
Cl 24.23	24.00 pCt.

Die Addition von Bromwasserstoff geschah durch Einleiten dieses Gases in den Kohlenwasserstoff. Nach kurzer Zeit erstarnte die ganze Masse. Die entstandene Verbindung ist in ihren Eigenschaften der vorhergenannten durchaus gleich. Sie musste ebenfalls sogleich nach der Darstellung analysirt werden.

0.2284 g Substanz gaben nach Carius erhitzt 0.223 g Bromsilber, entsprechend 0.0949 g Brom.

Ber. für C ₈ H ₁₄ · HBr	Gefunden
Br 41.88	41.55 pCt.

Die Vermuthung, dass der Kohlenwasserstoff, den ich erhalten habe, mit dem von Moitessier entdeckten identisch sei, wofür die beinahe gleichen specifischen Gewichte und Siedepunkte sprachen, scheint nach den eben mitgetheilten Beobachtungen fast ausgeschlossen. Der Kohlenwasserstoff von Moitessier verwandelt sich durch Einwirkung von Salzsäuregas in eine gelblich-grüne, nicht flüchtige Flüssigkeit, während der von mir erhaltene unter denselben Umständen eine weisse krystallinische Masse bildet.

Und doch möchte ich nicht definitiv behaupten, dass der Kohlenwasserstoff, den ich erhalten habe, von dem Moitessier'schen wirklich verschieden ist. Denn einerseits wäre man in diesem Fall genöthigt anzunehmen, dass den Campherverbindungen drei isomere Kohlenwasserstoffe von der Formel C₈H₁₄ zu Grunde liegen; andererseits ist es wohl möglich, dass Moitessier, der seinen Kohlenwasserstoff sehr wenig untersuchte und der überhaupt wenig Substanz zur Verfügung hatte¹⁾, bei Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf seinen Kohlenwasserstoff die Bildung krystallinischer Producte übersehen hat; denn man muss in der That sehr lange trocknes Salzsäuregas in den Kohlenwasserstoff einleiten, um Krystalle zu erhalten.

¹⁾ Nach gesl. Privatmittheilung von Hrn. Prof. V. Meyer ist die Ausbeute an diesem Kohlenwasserstoff bei der Destillation des camphersauren Kupferoxyds eine äusserst geringe.

H. Untersuchung des bei 195—196° siedenden Oels.

Dieses Oel ging bei der Destillation vollkommen farblos über, es färbte sich aber nach einiger Zeit gelblich. Der Körper ist in der Hitze ziemlich beständig, erleidet aber bei jeder Destillation eine, allerdings sehr geringfügige, Zersetzung. Sein Geruch ist ähnlich dem des Kohlenwasserstoffes C_8H_{14} .

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

0.1182 g Substanz gaben 0.3488 g Kohlensäure und 0.098 g Wasser.

0.1902 g Substanz gaben 0.5602 g Kohlensäure und 0.1606 g Wasser.

0.1458 g Substanz gaben 0.43 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

0.1634 g Substanz gaben 0.4798 g Kohlensäure und 0.1356 g Wasser.

Berechnet		Gefunden			
für $C_{10}H_{14}O$	für $C_9H_{14}O$				
C 80.00	78.26	80.48	80.33	80.43	80.05 p.Ct.
H 9.33	10.14	9.22	9.31	9.62	9.24

Der Körper enthält also 1 Atom Sauerstoff. Mit salzaurem Hydroxylamin und salzaurem Phenylhydrazin reagirt er unter Bildung stickstoffhaltiger, ölartiger Producte.

Darstellung des Oxims.

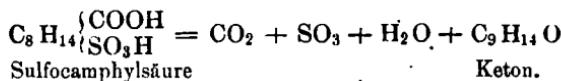
1.2 g des Ketons wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1.6 g Kali in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Oxim mit Aether ausgezogen und blieb nach dem Verdunsten desselben als gelbgefärbtes schweres Oel zurück. Um es zu reinigen, wurde es einige Male mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und das zurückgebliebene Oel, welches sich mit Salzsäure nicht verbunden hatte, mit Aether entfernt. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Natriumacetat das freie Oxim abgeschieden.

Die Stickstoffbestimmung des so gereinigten und längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Oxims ergab folgendes Resultat:

0.132 g. des Oxims gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 742 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}NOH$	für $C_9H_{14} \cdot NOH$	Gefunden
N	8.49	9.15	8.96 pCt.

Da die Sulfocamphylsäure 9 Atome Kohlenstoff enthält, ist es schwer zu glauben, dass das erhaltene Keton wirklich die Formel $C_{10}H_{14}O$ besitzt, auf welche die Analysen stimmen. Viel wahrscheinlicher erscheint die Formel $C_9H_{14}O$, welche nach folgender Gleichung zu erwarten wäre:



Dies ist die Formel des Phorons. Die zahlreichen Verbrennungen, die ich ausgeführt habe, stimmten aber durchaus nicht auf diese Formel, sondern führten immer wieder zu der um 1 Kohlenstoffatom reicherem Zusammensetzung. Ich muss es dahin gestellt sein lassen, ob dies etwa mit der erwähnten geringfügigen Zersetzung, die das Keton beim Destilliren erleidet, zusammenhängt.

Was das Oxim anbetrifft, so kann die Stickstoffbestimmung in diesem Falle für die Beurtheilung der Formel nicht entscheidend sein, da die Differenz im Gehalt an Stickstoff bei $C_{10}H_{14} \cdot NOH$ und $C_9H_{14} \cdot NOH$ nur 0.66 pCt. beträgt und kleine Mengen flüssiger, nicht destillirbarer Oxime sich nicht derart reinigen lassen, dass man bei ihren Analysen ganz scharfe Zahlen bekommen könnte.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf sulfocamphyl-saures Kali.

Kachler¹⁾ erhielt beim Schmelzen von sulfocamphylsaurem Kali mit Aetzkali einen Körper von der Formel $C_9H_{12}O_2$. Er zählt diese Substanz zu den schönsten Abkömmlingen der Camphergruppe, seine Untersuchungen aber haben keine Aufklärung über ihre Natur ergeben. Hr. Prof. V. Meyer veranlasste mich, auch diese Substanz näher zu untersuchen. Zur Darstellung der Verbindung verfuhr ich folgendermassen: sulfocamphylsaures Kali wurde in Portionen zu je 3 g mit der doppelten Menge Aetzkali bis zum Eintritt einer schwachen Gasentwicklung geschmolzen. Dann liess ich erkalten, löste die Schmelze in Wasser auf und setzte zur Lösung verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction. Dabei entwickelte sich viel schweflige Säure und es schied sich eine harzige Masse neben schwefelsaurem Kalium ab. Das Gemenge wurde mit Aether extrahirt; der intensiv roth gefärbte ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten eine braune, harzige Masse, welche im luftverdünnten Raume destillirt wurde. Dabei ging ein etwas gelblich gefärbtes, beinahe farbloses Oel über, welches sofort krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden zerrieben, abgepresst, in Ammoniak aufgelöst und die Ammoniumverbindung mit Salzsäure zersetzt. Die Substanz fiel dabei in farblosen Krystallen aus. Sie ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 99°. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{12}O_2$.

0.1186 g Substanz gaben 0.3104 g Kohlensäure und 0.087 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{12}O_2$	Gefunden
C	71.05	71.37 pCt.
H	7.89	8.14 >

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 169, 183.

Der Körper hat also die von Kachler gefundene Zusammensetzung, ist aber sonst von dem Kachler'schen in jeder Hinsicht verschieden. Während die Kachler'sche Substanz sich zwar in Alkalien löst, aber keinen Säurecharakter besitzt, Silber und Kupferlösungen reducirt und bei 148° schmilzt, besitzt der von mir erhaltene Körper einen ausgeprägten Säurecharakter. In wässriger Lösung färbt er blaues Lackmuspapier roth, mit kohlensaurem Natron entwickelt er Kohlensäure, und er bildet beständige Salze und Aether.

Das Silbersalz wurde erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat. Es ist in heissem Wasser löslich.

0.298 g des bei 110° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0.12 g Silber, entsprechend 41.52 pCt. Silber.

Ber. für $C_9H_{11}O_2Ag$	Gefunden
Ag 41.70	41.52 pCt.

Das Calciumsalz erhielt ich durch Kochen der Säure mit Wasser und Calciumcarbonat. Nach dem Filtriren und Einengen der Lösung schied sich das Salz in Form von etwas gelblich gefärbten Krystallen aus. Es ist in heissem Wasser leicht löslich.

0.4634 g des Salzes verloren bei 125° getrocknet 0.0452 g Wasser, entsprechend 9.75 pCt.

Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ca + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O 9.52	9.75 pCt.

0.4182 g des wasserfreien Salzes gaben 0.171 g Calciumsulfat entsprechend 12.03 pCt. Calcium.

Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ca$	Gefunden
Ca 11.70	12.03 pCt.

Das Baryumsalz erhielt ich auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz, durch Kochen der Säure mit Wasser und Baryumcarbonat. Die Krystalle dieses Salzes sind in heissem Wasser leicht löslich.

0.4543 g des Salzes verloren bei 125° getrocknet 0.033 g Wasser, entsprechend 7.26 pCt.

Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ba + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O 7.58	7.26 pCt.

0.4213 g des wasserfreien Salzes gaben 0.2258 g Baryumsulfat entsprechend 0.13277 g Baryum.

Ber. für $(C_9H_{11}O_2)_2Ba$	Gefunden
Ba 31.21	31.51 pCt.

Der Methyläther wurde aus dem Silbersalze mit Jodmethyl als ein wohlriechendes Oel erhalten, welches nach einigen Tagen kry stallinisch erstarrte.

Lässt man Brom auf die ätherische Lösung der Säure einwirken, so entweicht viel Bromwasserstoff und nach dem Verdunsten des Aethers resultiren Krystalle einer wahrscheinlich bromirten Säure.

Mit Natriumamalgam lässt sich die Säure nicht reduciren.

Abspaltung von Kohlensäure aus der Säure.

Destillirt man das Kalksalz der Säure mit der zehnfachen Menge Natronkalk, so geht zuerst Wasser und nachher ein gelbgefärbtes Oel, welches auf dem Wasser schwimmt, über. Dasselbe wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Es destillirte eine farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die zwischen 133—135° siedete und sich an der Luft etwas gelb färbte. Höher siedende Anteile (die sich beim Destilliren theilweise zersetzen) traten nur in geringer Menge auf. Das Oel vom Siedepunkt 133—135° erwies sich als ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_8H_{12} . Der selbe absorbiert allmählich Sauerstoff aus der Luft, wird dann dickflüssig und polymerisiert sich. Seine Analysen haben in Folge dieses Umstandes keine absolut scharfen Zahlen ergeben; je länger er aufbewahrt wird, desto mehr Sauerstoff nimmt er auf, und deshalb ergaben seine späteren Analysen ein immer wachsendes Deficit an Kohlenstoff und Wasserstoff.

I. 2 Tage nach der Darstellung: 0.1866 g Substanz gaben 0.595 g Kohlensäure und 0.1812 g Wasser.

II. 6 Tage nach der Darstellung: 0.1476 g Substanz gaben 0.4516 g Kohlensäure und 0.1444 g Wasser.

III. 7 Tage nach der Darstellung: 0.14 g Substanz gaben 0.4272 g Kohlensäure und 0.1248 g Wasser.

Berechnet für C_8H_{12}		Gefunden		
C	88.88	86.98	83.40	83.21 pCt.
H	11.11	10.77	10.87	9.90 »

Um den Kohlenwasserstoff möglichst sauerstofffrei zu analysiren, habe ich eine Portion desselben mit metallischem Natrium eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, abdestillirt und nach 2 Stunden analysirt.

0.1158 g Substanz gaben 0.374 g Kohlensäure und 0.119 g Wasser.

Berechnet für C_8H_{12}		Gefunden	
C	88.88	88.08	pCt.
H	11.11	11.40	»
	100.00	99.48	

Ich halte die Formel des Körpers hierdurch für festgestellt. Er entsteht nach der Gleichung: $C_9H_{12}O_2 = CO_2 + C_8H_{12}$.

Bei Einwirkung von Brom und Salzsäuregas verharzt der Kohlenwasserstoff.

Sonach erhielt ich beim Schmelzen von Sulfocamphylsäure mit Kali eine, dem Kachler'schen Körper gleich zusammengesetzte Substanz, die eine ausgesprochene Säure ist und sich in jeder Beziehung

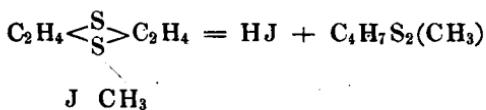
anders verhielt. Ich habe mich bemüht, ganz nach Kachler's Angaben zu arbeiten, bin aber trotzdem seiner Substanz nicht begegnet. Offenbar bilden sich also die 2 Isomeren unter Bedingungen, die einander sehr ähnlich sind. — Die Versuche, den Kachler'schen Körper zu gewinnen, sollen fortgesetzt werden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

609. Erich Braun: Zur Kenntniss der Sulfurane.

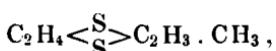
(Eingegangen am 1. November.)

Vor einiger Zeit haben W. Mannsfeld und V. Meyer gezeigt, dass man durch Addition von Jodmethil an das Diäthylendisulfid und Destillation des erhaltenen Products mit Silberoxyd oder Natronlauge ein flüchtiges Oel von der Formel des methylirten Diäthylendisulfids erhält. Dasselbe entsteht nach der Gleichung:



Entsprechende homologe Körper lassen sich durch Behandlung des Sulfids mit andern alkylirten Jodiden erhalten und sind von R. Demuth und V. Meyer, die sie eingehender untersucht haben, »Sulfurane« genannt worden.

Bevor durch die neuerdings beendete Untersuchung der zuletzt genannten Forscher die Constitution der Sulfurane aufgeklärt worden war, bestand die nächstliegende Vermuthung über deren Constitution in der Annahme, dass sie wirkliche Homologe des Diäthylendisulfids seien. Wäre diese die richtige, und hätte sonach z. B. das Methylsulfuran die Formel:



so erschien es möglich, durch mehrfache Wiederholung derselben Reaction — Anlagerung von Jodmethil und darauf folgende Abspaltung von Jodwasserstoff — die Methylgruppe noch mehrmals in das Molekül des Diäthylendisulfids einzuführen. Ich habe, auf Veranlassung von Herrn Professor V. Meyer, schon vor längerer Zeit es unternommen, diese Vermuthung experimentell zu prüfen. Der Versuch hat ein anderes als das erwartete Resultat ergeben, was jetzt freilich in keiner Weise mehr überraschen kann, nachdem durch die oben