

Kern besitzt, offenbart es eine weit größere optische Exaltation (1.23), als sie beim Thujan (0.57) und beim Dihydro-sabinen (0.88) von Tschugajew¹⁾ und Fomin beobachtet wurde. Ähnlich dem Thujan²⁾ gibt das Dimethyl-3.3-bicyclo-[0.1.3]-hexan eine ziemlich intensive gelbe Färbung mit Tetranitro-methan.

Diese Untersuchung wurde im Chemischen Laboratorium der Moskauer Universität im Jahre 1910 ausgeführt.

St. Petersburg, März 1913.

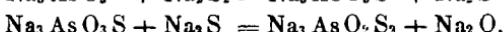
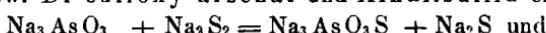
176. A. Gutmann:

Über die Einwirkung von Alkalarsenit auf Äthyl-disulfid.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 19. April 1913.)

R. F. Weinland und O. Rumpf³⁾ haben festgestellt, daß bei der Einwirkung von Alkalidisulfidlösung auf tertiäres Natriumarsenit Mono- bzw. Disulfoxo-arsenat und Alkalisulfid entstehen:

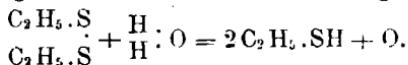


Vom Äthyl-disulfid wäre zu erwarten gewesen, daß es wegen seiner Indifferenz gegen wäßrige Alkalilauge⁴⁾ auf Natriumarsenit überhaupt nicht einwirken würde oder im Falle der Einwirkung in analoger Weise wie Alkalidisulfid unter Abgabe von einem Atom Schwefel unter Bildung von Natrium-mono-sulfoxo-arsenat und Äthylsulfid.

Wie aus dem unten folgenden Versuche hervorgeht, ist dies jedoch nicht der Fall.

Äthyl-disulfid wirkt auf tertiäres Natriumarsenit bereits in der Kälte ein: es entsteht in glatter Weise Natriumarsenat und Äthylmercaptan.

Diese oxydierende Wirkung ist um so auffälliger, als Äthyl-disulfid überhaupt keinen Sauerstoff enthält. Zu erklären ist dieses merkwürdige Verhalten mit der Annahme eines Peroxyd-Charakters des Äthyl-disulfids: es wirkt auf Wasser derart ein, daß es diesem die Wasserstoffatome entzieht und damit Äthylmercaptan bildet, während der freigewordene Sauerstoff sich an Arsenit anlagert (addiert) unter Bildung von Arsenat:



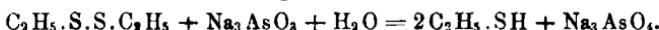
¹⁾ C. r. 61, 1059 [1910].

²⁾ I. c. 1061.

³⁾ Z. a. Ch. 14, 62 [1897].

⁴⁾ A. 11, 1 [1834].

Einwirkung von Äthyl-disulfid auf tertiäres Natriumarsenit. 5 g Äthyl-disulfid (C. A. F. Kahlbaumsches und ein selbst gewonnenes Präparat) wurde in einer Druckflasche mit einer Lösung von 5 g As_2O_3 in 40 g 15-prozentiger Natronlauge geschüttelt. Unter Selbsterwärmung trat sofort Reaktion ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{2}$, Stde. im siedendem Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit erstarrte zu einem Brei von Krystallnadeln, welche sich als tertiäres Natriumarsenat erwiesen. Außerdem enthielt die Flüssigkeit noch Äthyl-mercaptan, welches an der Blauviolettfärbung mit Nitroprussidnatrium-Lösung erkannt wurde. Der Verlauf der Reaktion hat somit stattgefunden nach:



Zur weiteren Aufklärung dieses merkwürdigen Verhaltens von Äthyl-disulfid werde ich noch das Verhalten einiger anderer organischer Disulfide gegen Natriumarsenit untersuchen.

Vorstehende Arbeit wurde im staatlichen hygienischen Institut Hamburg, chemische Abteilung, ausgeführt.

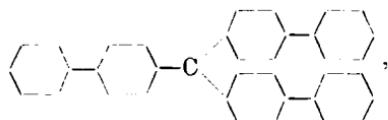
177. Wilhelm Schlenk: Über Tri-biphenyl-methyl. Entgegnung auf die gleichbenannte Abhandlung von J. Schmidlin.

(9. Mitteilung über Triaryl-methyle.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayer. Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. April 1913.)

Vor kurzem hat J. Schmidlin in diesen Berichten¹⁾ Mitteilung über Beobachtungen gemacht, nach welchen das von mir dargestellte Tri-biphenyl-methyl,



ein Gemisch zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sein soll. Schmidlin glaubt nämlich, in der Lösung der Verbindung neben dem von mir beschriebenen violetten Kohlenwasserstoff, den er » α -Tri-biphenyl-methyl« nennt, einen blauen (» β -Tri-biphenyl-methyl«) gefunden zu haben. Zu diesen beiden Kohlenwasserstoffen will Schmidlin auch die entsprechenden isomeren Tribiphenyl-carbinole und Tribiphenyl-chlormethane isoliert haben.

¹⁾ B. 45, 3171 [1912].