

Die von mir in der Rindergalle gefundenen Substanzen¹⁾, die gleichzeitig die Cholesterin- und Gallensäuren-Farbreaktionen geben, veranlaßten mich, zu meiner persönlichen Information auch das Cholesterin mit Ozon zu behandeln. Es dürfte als einfach ungesättigter Körper eigentlich nur ein Molekül Ozon binden. Es vermag aber zum mindesten zwei, vielleicht aber noch mehr O₃-Komplexe anzulagern. Das Ozonid ließ sich ebenfalls durch trockne Destillation im Vakuum spalten. Ich sehe von einer Veröffentlichung meiner hierbei erhaltenen Resultate ab, da Hr. O. Diels bereits seit einiger Zeit mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt ist.

**191. N. T. M. Wilsmore und A. W. Stewart: Keten.
Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. Staudinger
und Klever²⁾.**

(Eingegangen am 26. März 1908.)

Die oben zitierte Abhandlung können wir im allgemeinen als eine Bestätigung der von uns vorher publizierten Arbeiten³⁾ über die Entdeckung und die Eigenschaften des Ketens begrüßen. Allein in dieser Abhandlung finden wir die Behauptung ausgesprochen, daß Keten selbst in mäßiger Reinheit zuerst nicht von uns, sondern von Staudinger und Klever nach dem allgemeinen Verfahren des ersteren dargestellt worden ist. Dieser Behauptung fühlen wir uns berechtigt, entschieden entgegenzutreten. Der Ausdruck Wilsmores⁴⁾ »I have not yet succeeded in obtaining the new compound in a very pure state«, welcher den HHrn. Staudinger und Klever den Anlaß zur Begründung dieser Behauptung gegeben haben dürfte, hat wohl einen ganz anderen Sinn, als wie ihn Staudinger und Klever wiedergeben: »Wie dieser (Wilsmore) angibt, hat er bis jetzt bei diesem Verfahren kein reines Produkt erhalten können.« Offenbar liegt in dem obigen Satz Wilsmores das Gewicht auf dem Wort »very«: die gewöhnlich verlangte Analysenreinheit war nach den in unserer ersten Notiz gegebenen analytischen Daten zweifellos schon bei unseren ersten Präparaten vorhanden. Auch die Anwesenheit

¹⁾ Diese Berichte **41**, 378 [1908]. ²⁾ Diese Berichte **41**, 594 [1908].

³⁾ Wilsmore und Stewart, *Nature* **75**, 510 [März 1907], vielleicht leichter zugänglich in *Journ. Chem. Soc. (Abstr.)* **92**, 478 [1907]; Wilsmore, *Journ. Chem. Soc.* **91**, 1938 [1907].

⁴⁾ Wilsmore, loc. cit.

von Aldehyden in der wäßrigen Lösung, die wir erwähnt haben, und welche von Wilsmore mit aller Reserve durch die vermutliche Bildung von Glykolaldehyd erklärt worden ist, ist nicht entscheidend für die Unreinheit unseres Ketens, wie die HHrn. Staudinger und Klever meinen, weil für präparative Zwecke rohes (d. h. direkt aus der Vorlage destilliertes) und nicht fraktioniertes Keten verwendet wurde. Es hat sich inzwischen (und zwar vor dem Erscheinen der Abhandlung von Staudinger und Klever) herausgestellt (wie an anderem Orte berichtet werden wird), daß rohes Keten Spuren von Formaldehyd enthält, und daß sorgfältig fraktioniertes Keten, wie es für unsere Analysen gebraucht wurde, die Aldehydreaktion nicht gibt.

Ein direkter Vergleich in Bezug auf Reinheit zwischen unserem Keten und demjenigen von Staudinger und Klever ist nicht gut möglich, weil diese Herren sich mit der bloßen Bestimmung des Verhältnisses C:H begnügt haben, eine Bestimmung, welche gegen Verunreinigungen weniger empfindlich ist als die Gasanalyse und den Prozentgehalt gar nicht berechnen läßt¹⁾. Auch möchten wir an dieser Stelle aufmerksam machen, daß wir lange vor Staudinger und Klever durch unsere Gasanalysen nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch zugleich das Molekulargewicht des Ketens unzweideutig festgestellt und überdies letzteres durch Dichtebestimmungen kontrolliert haben. Im übrigen sind die von Staudinger und Klever mitgeteilten Eigenschaften und Reaktionen des Ketens wesentlich nichts anderes als Wiederholung und Bestätigung unserer Angaben.

Was die Darstellung des Ketens anbelangt, so glauben wir, daß unsere Methode für präparative Zwecke (bei denen kleine Beimengungen von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen für gewöhnlich gar nicht schaden können), große Vorteile gegenüber derjenigen von Staudinger und Klever bietet. Erstens ist unsere Reaktion äußerst leicht regulierbar, und zweitens bekommen wir aus Essigsäureanhydrid eine Ausbeute von rund 10 Vol.-pCt. mäßig reinen Ketens, also eine ebenso gute Ausbeute wie die, welche Staudinger und Klever nach ihrem viel schwieriger ausführbaren Verfahren aus dem (nach Kahlbaum) etwa dreizehnmal teureren Bromacetylbromid erhielten.

Am 28. März 1907 haben wir eine kurze Mitteilung an »Nature«²⁾ gegeben, und im November 1907 in den »Transactions of the Chemical Society«³⁾ ausführlich Darstellung, Reinigung, Analysendaten und alle wesentlichen physikalischen Eigenschaften und eine Anzahl von

¹⁾ Zum Beispiel ist dieses Verhältnis dasselbe für Acetylen, Keten und alle Körper, die die Gruppe C_nH_n enthalten.

²⁾ Referiert im Journ. Chem. Soc. **92**, 478 [1907].

³⁾ Wilsmore, Journ. Chem. Soc. **91**, 1938 [1907].

Reaktionen des Ketens beschrieben. Wir wollen durchaus nicht das Recht der HHrn. Staudinger und Klever bestreiten, nachdem wir dies alles publiziert hatten (»Anfang Wintersemester 1907«!)¹⁾ eine Wiederholung unserer Versuche vorzunehmen, und wir freuen uns, daß sie alle unsere Angaben so weitgehend bestätigt haben.

Zum Schlusse möchten wir hervorheben, daß es nicht unsere Absicht gewesen ist, in das allgemeine Gebiet der Ketene einzudringen. Wir sind jedoch durch reinen Zufall auf die Entdeckung des einfachen Ketens gestoßen, und wir glauben schon genügend gezeigt zu haben, daß uns die Priorität dieser Entdeckung gebührt. Infolgedessen beabsichtigen wir die Untersuchung dieses von uns entdeckten Körpers fortzusetzen; immerhin haben wir nichts dagegen, wenn die HHrn. Staudinger und Klever Ketene nach ihren eigenen Verfahren darstellen und beobachten.

University College, London.

192. J. Houben: Über die Einwirkung von Alkalien auf Alkylglykolhalohydrinäther.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. März 1908.)

Die kürzlich von Hrn. Hoering²⁾ geäußerten Vorwürfe, Houben und Führer³⁾ hätten in ihrer Mitteilung über Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen seine Arbeiten »eingehend« und »an verschiedenen Stellen« berücksichtigen müssen, muß ich zurückweisen.

Sämtliche Hoeringschen Arbeiten sind mir bei Abfassung der genannten Mitteilung wohlbekannt gewesen. Aber weder hat Hr. Hoering die von uns dargestellten neuen Chlorhydrinäther in Händen gehabt, noch waren die von ihm bezüglich ihres Verhaltens zu Alkalien studierten Bromhydrinäther — α -Äthoxy- β -bromdihydroisosafröl und dessen Bromderivat, Oxalkylverbindungen des Dibromisosafröls und endlich der Äthoxybrompiperonylpropionsäureester — ihrer komplizierteren Struktur nach für unsere Untersuchung geeignet, die an einer Reihe möglichst einfacher Halohydrinäther vorgenommen werden sollte.

Hr. Hoering behauptet ferner, die Frage, wie Natriumäthylat auf Dihalogenide von Propenylphenoläthern und deren Derivate einwirkt, sei »nahezu restlos« gelöst. Abgesehen von der Anfechtbarkeit

¹⁾ Staudinger und Klever, loc. cit. S. 595.

²⁾ Diese Berichte **41**, 173 [1908]. ³⁾ Diese Berichte **40**, 4990 [1907].