

wir im wesentlichen den Angaben von Gadamers und Kuntze (l. c.). Bulbocapnin-methyläther wurde mit alkohol. Jodlösung dehydriert, das gebildete Dehydrierungsprodukt mit Zinkstaub in schwefelsaurer Lösung reduziert, nach dem Alkalisich-machen mit Äther ausgeschüttelt, der Rückstand nach dem Abdampfen des Äthers aus Petroläther (Sdp. 30–45⁰) umgelöst. Der so gewonnene *d,l*-Bulbocapnin-methyläther schmolz im Vakuum, übereinstimmend mit Gadamers Angaben, bei 135–136,5⁰. Ein Misch-Schmelzpunkt mit dem optisch aktiven Produkt zeigte deutliche Depression.

Pikrat des *d,l*-Bulbocapnin-methyläthers: 0.03 g Methyläther wurden in Alkohol gelöst und mit alkohol. Pikrinsäure-Lösung versetzt (berechnete Menge + 10% Überschuß). Nach dem Erkalten verursachte Ankratzen eine reichliche Krystall-Abscheidung. Die Krystalle schmolzen im Vakuum-Röhrchen unter Schwarzfärbung und Aufschäumen bei 213–214⁰.

202. Ossian Aschan: Bemerkungen zu der Mitteilung von I. L. Kondakow über die Chlor- und Brom-Addition an Pinen.

(Eingegangen am 7. Mai 1928.)

Kondakow macht in seiner Polemik¹⁾ zunächst geltend, daß ich²⁾ seine Ansicht³⁾ nicht erwähnt habe, nach welcher „alle Haupteigenschaften des Pinens einerseits durch seine sterische Konfiguration, andererseits durch die Lage seiner Doppelbindung bestimmt werden, während seine Brückenbindung nur an sekundären Umwandlungen von primären Reaktionsprodukten des Pinens teilnimmt und eine ganze Reihe von diesen Umwandlungen bedingt“. Demgegenüber sei hervorgehoben, daß der ganz allgemein gefaßte und außerdem unklare Inhalt dieses Satzes so selbstverständlich ist, daß es wohl keinem in den Sinn kommen dürfte, ihn als ausschließliches geistiges Eigentum Kondakows aufzufassen bzw. ihn in einer Mitteilung experimenteller Art, wie die meinige, zu zitieren. Ferner ist auch die weitere Behauptung irrtümlich, daß diese Ansicht (vom Jahre 1905) „zu einer Zeit ausgesprochen wurde, als bestimmte Vorstellungen über die räumliche Lage der Gruppen im Molekül des Pinens und über die Beziehungen vieler seiner chemischen Eigenschaften noch nicht existierten“. Tatsächlich war die Konstitution des Pinens schon etwa 10 Jahre früher von Wagner und seinen Mitarbeitern (1894 und 1896), sowie von Baeyer (1896) sicher festgestellt⁴⁾. Wenn man die Struktur einer Verbindung kennt, so macht es selten Schwierigkeiten, sich auch über die Konfiguration eine befriedigende Ansicht zu bilden, besonders wenn das Molekül nicht allzu groß ist, und es sich wie beim Pinen um einen Körper mit einer so einfachen Asymmetrie handelt, daß er nur in zwei spiegelbild-isomeren Formen auftritt. Der „bildliche Ausdruck“ über die Konfiguration des Pinens entstand tatsächlich meinerseits⁵⁾ im selben Jahre (1905), wie der schon mehrmals berührte Ausspruch Kondakows, nicht erst, wie er behauptet, in einer Abhandlung vom Jahre 1915.

1) B. 61, 479 [1928].

2) Ebenda, S. 38ff.

3) Chem.-Ztg. 29, 1225 [1905].

4) Ich verweise der Kürze halber auf meine diesbezüglichen Zusammenstellungen in der „Chemie der alicyclischen Verbindungen“ (1905), S. 170–176, sowie 179–182.

5) Ebenda, S. 367.

Wenn Kondakow dann zum Schluß zu dem eigentlichen Gegenstand seiner Polemik gegen mich kommt und äußert, daß die von mir beschriebene Chlorierung des Pinens vollkommen mit dem von ihm angegebenen Verfahren übereinstimmt“, sowie daß „die Bromierung des Pinens mit Bromdampf ebenfalls genau der von ihm beschriebenen Methode entspricht“, so gelangt wohl sicher jeder Leser dieser Ausführungen zu der Ansicht, daß Kondakow dabei auch selbst das Pinen chloriert und bromiert hat. Dies ist aber keineswegs der Fall. Wenn man die von ihm angegebenen Literaturstellen durchsieht, so ergibt sich, daß es die Amylene sind, die er mit Chlor und, ausnahmsweise, auch mit Brom behandelt hat. Ich konnte bei meinen Versuchen wahrlich nicht voraussetzen, daß das Abkühlen und das Leiten von Chlor über die Oberfläche des Pinens, was ja schon seit dem alten Vorlesungsversuch über die Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl selbstverständlich ist, als eine Kondakowsche „Methode“ zu betrachten wäre!

Daß man Bromierungen mit Bromdampf, mit oder ohne Kohlensäure, zum weiteren Verdünnen des Halogens schon seit mehreren Dezennien ausgeführt hat, dürfte jedem Fachkollegen bekannt sein.

203. J. A. Atanasiu und V. Stefanescu: Cerialze als Oxydationsmittel in der Elektro-titrimetrie (II. Mitteil.).

(Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Es ist verschiedentlich versucht worden, Cerialze als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie zu verwenden. So hat Barbieri¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der Alkalinitrite angegeben; ferner haben Benrath und Ruhland²⁾ gefunden, daß Cerialze (Sulfate oder Nitrate) viele organische und anorganische Verbindungen ziemlich schnell zu oxydieren vermögen. Diese Beobachtungen haben indessen keine praktischen Resultate geben können wegen der großen Schwierigkeit, den Umschlagspunkt mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, da der Wechsel von der blaßgelben Farbe der Lösungen zu farblos kaum wahrnehmbar ist.

In einer vorangehenden Mitteilung³⁾ hat nun der eine von uns für den besonderen Fall der Alkalinitrite gezeigt, daß die Potentialdifferenz Ce^{++++}/Ce^{+++} als ausgezeichnete Indicator bei den Maßanalysen mit Cerialzen dienen kann, wenn man die potentiometrische Titrationsmethode anwendet. Hierbei haben die Cerialze gleichzeitig eine bedeutende Überlegenheit gezeigt im Vergleich mit anderen Oxydationsmitteln, selbst mit Kaliumpermanganat, im besonderen wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen äußere physikalische und chemische Agenzien (Temperatur bei der Titration, Säure-Konzentration usw.).

In der vorliegenden Mitteilung soll nun der Versuch gemacht werden, diese Beobachtungen zu verallgemeinern und die potentiometrische Titration mit Cerialzen auf einige andere Oxydationsreaktionen zu übertragen. Bei allen Versuchen haben wir als Titrationsmittel eine saure, $1/10$ -molare Ceri-

1) Barbieri, Chem.-Ztg. **29**, 668 [1905].

2) Benrath und Ruhland, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 267 [1920].

3) J. A. Atanasiu, Bul. Soc. roum. Chim. **30**, I [1927].