schaft basischen Sauerstoffs befinden, einen verstärkenden Einfluss auf die Basicität der Substanz ausüben. Die Fähigkeit, Salze zu addiren, scheint aber nicht von der Basicität, mindestens nicht von dieser allein abzuhängen. Offenbar ist es speciell die im Mesityloxyd, im Pyron, in der Chelidonsäure¹⁾, nicht aber im Methylheptonon und nicht im Cineol vorhandene Gruppe $\text{CO}\cdot\text{CH}$:, welche jene Additionsfähigkeit begünstigt.

Damit stimmt überein, dass auch Zimmtaldehyd beim Schütteln mit concentrirter Sublimatlösung sofort zu einer voluminösen Krystallmasse erstarrt. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in seidenglänzende Nadeln, welche von stud. F. Patzschke analysirt wurden.

0.5226 g Sbst.: 0.2985 HgS und 0.3625 AgCl.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}\cdot\text{HgCl}_2$. Ber. Hg 49.6. Gef. 49.2.

» Cl 17.5, » 17.1.

Demnach vereinigt sich auch in diesem Falle das Quecksilberchlorid in molekularer Menge mit der organischen Verbindung.

708. Alfred Stock und Werner Siebert: Zur Darstellung des gelben Arsens.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. November 1904.)

Die Existenz einer gelben Arsenmodification wurde im Jahre 1867 von Bettendorf²⁾ erkannt, als er Arsendämpfe schnell abkühlte. Er und Andere, die seine Versuche wiederholten, erhielten dabei nur ganz geringfügige Mengen des interessanten Körpers; das meiste Arsen schlägt sich wegen der Unbeständigkeit der gelben Form schwarz nieder. Lösungen des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff sind viel beständiger; Erdmann und von Unruh³⁾ hatten den glücklichen Gedanken, durch Condensation von Arsendampf in Schwefelkohlenstoff zunächst eine Lösung darzustellen, aus welcher dann durch starke Abkühlung krystallisirtes gelbes Arsen zu erhalten ist. Aber auch bei ihrer Methode geht ein erheblicher Theil des verdampften Arsens wieder in die schwarze Form über.

Der nachstehend beschriebene Apparat erlaubt, ohne Anwendung eines Lösungsmittels schwarzes Arsen — zunächst allerdings nur in

¹⁾ Eine Quecksilberchlorid-Verbindung des Chelidonsäurediäthylesters wurde ebenfalls von Willstätter (loc. cit.) dargestellt.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 110 [1867].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].

geringer Menge — quantitativ in gelbes überzuführen. Das Arsen wird im tiefen Vacuum verdampft und der Dampf bei der Temperatur der flüssigen Luft condensirt; es entsteht dabei nur die gelbe Form.

In das mit dem seitlichen, zu einer Quecksilberluftpumpe führenden Ansatzrohr *B* versehene äussere Glasgefäss *A* (s. d. Zeichnung) ragt ein Rohr *C* aus Jenaer Glas von 9 mm Durchmesser hinein, welches an seinem unteren Ende an kleinen Glasösen ein mit dünnem Platindraht befestigtes Glasbecherchen *D* trägt. Innen befindet sich eine etwa 2 cm hohe Schicht Kryptolmasse, in die zwei mit dünnen Glasröhren isolierte, an ihren Enden ringförmig umgebogene Kupferdrähte *E*⁺ und *E*⁻ gesteckt sind. Sie sind mit einer vierzelligen Accumulatoren-batterie verbunden, ein eingeschalteter Regulirwiderstand gestattet, die Stromstärke zu regeln und das Kryptol auf beliebige Temperaturen zu erwärmen. 400° z. B. wurden durch einen Strom von 2–3 Ampère erreicht. Zur Temperaturmessung ist in die Kryptolmasse ein durch Glasrohr isolirtes Platin-Platinrhodiumthermoelement eingeführt [in der Zeichnung fortgelassen].

In den etwa 2 mm weiten Raum zwischen Glasbecherchen *D* und Rohr *C* wird etwas durch Sublimation im Vacuum frisch gereinigtes Arsen gegeben, *C* am oberen Ende von *A* mittelst Siegellack luftdicht befestigt und aus dem Raum zwischen *A* und *C* alle Luft mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe entfernt. Dann füllt man in das äussere durchsichtige Weinhold-Gefäss *G* filtrirte flüssige Luft. Erwärmt man nun die Kryptolmasse auf 425–450°, so verdampft das Arsen in dem Becherchen *D*, und nach kurzer Zeit schlägt sich gelbes Arsen im birnenförmigen Theile von *A*¹⁾ nieder. Weil der Dampf, ohne mit Körpern mittlerer Temperatur in Berührung zu kommen, sofort auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt wird, entsteht ausschliesslich die gelbe Modification. Sie erscheint entweder als hellgelber, den Schwefelblumen gleichender Anflug oder überzieht — bei langsamerem Destilliren — *A* wie ein klar-durchsichtiger gelber Lack, der im rothen Licht kaum zu bemerken ist. Die ganze Operation muss nämlich im Dunkelmzimmer bei rothem Lichte vorgenommen werden; das auf diesem trocknen Wege dargestellte gelbe Arsen ist ausserordentlich lichtempfindlich, wohl noch mehr als das grosskry-

¹⁾ Sein Durchmesser betrug 4 cm.

stallinische, aus Schwefelkohlenstofflösung erhaltene. Die Strahlen eines in 10 cm Entfernung aufgestellten Auerbrenners oder einer elektrischen Glühlampe verursachen schon nach wenigen Secunden beginnende Bräunung, trotz der niedrigen Temperatur der flüssigen Luft. Schneller wirkt natürlich Sonnenlicht. Entfernt man die flüssige Luft, sodass sich der Arsenbeschlag erwärmt, so wird er momentan tiefschwarz; die damit verbundene Volumänderung giebt sich durch Bildung zahlloser Risse und Abspringen der schwarzen Splitter von der Glaswand zu erkennen. Während also die Umwandlung durch Wärme augenblicklich durch die ganze Masse erfolgt, ist das Bild ein anderes, wenn man Licht bei der Temperatur der flüssigen Luft wirken lässt. Hier schreitet die Veränderung, sobald ein gewisser Grad der Dunkelfärbung erreicht ist, nur langsam weiter, die Arsenschicht bleibt selbst im Sonnenlicht noch minutenlang rothbraun durchscheinend; durch die Bräunung wird der wirksame Theil der Strahlung offenbar aufgehalten.

Wir versuchten, ob bei der Umwandlung der gelben Arsenmodification in die schwarze etwa eine Leuchterscheinung zu bemerken wäre. Es wurde in der geschilderten Weise der Ueberzug von gelbem Arsen erzeugt, der Apparat durch Abschmelzen des Rohres *B* von der Luftpumpe getrennt und nach dem Löschen des Lichtes, sobald das Auge sich an die völlige Dunkelheit gewöhnt hatte, aus der flüssigen Luft heraus zur Erwärmung in Alkohol von Zimmertemperatur gesteckt. Starkes Knistern des abspringenden schwarzen Arsens bewies die Heftigkeit der Umwandlung, irgendwelche Lichterscheinung zeigte sich aber nicht.

Um uns zu überzeugen, dass es sich bei unseren Versuchen auch wirklich um das schwefelkohlenstofflösliche Arsen handle, gaben wir in das Gefäss *A* vor dem Abkühlen mit flüssiger Luft einige ccm Schwefelkohlenstoff. Nachdem sich das gelbe Arsen gebildet hatte, erwärmten wir den Apparat, der Schwefelkohlenstoff schmolz und löste beim Umschwenken das Arsen bis auf einen kleinen, durch die Temperaturerhöhung geschwärzten Theil auf. Die entstandene Lösung erwies sich als vollkommen identisch mit einer nach der Vorschrift von Erdmann und von Unruh dargestellten.

Die Menge gelbes Arsen, welche wir erhielten, war, wie schon erwähnt, nicht gross; sie betrug etwa $\frac{1}{10}$ g bei dem einzelnen, $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden währenden Versuche. Die Sublimation darf nicht zu sehr beschleunigt werden, denn sonst kann es geschehen, dass sich die Innenwand von *A* erwärmt und der gelbe Beschlag sich bräunt. Für die Darstellung in grösserem Maassstabe ist das von Erdmann und von Unruh ausgearbeitete Verfahren vorzuziehen. Unser Apparat

erlaubt aber, die Bildung des gelben Arsens aus dem schwarzen und seine Rückverwandlung in dieses als Vorlesungsversuch vorzuführen.

Übrigens kam es uns bei unseren Versuchen weniger darauf an, gelbes Arsen darzustellen, als den Apparat auszuprobiren; er sollte uns gewissermaassen als Modell dienen. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, ihn durch Verwendung anderen Materiales für grössere Temperaturunterschiede verwendbar zu machen, und wollen dann an die Lösung der Frage herangehen, ob sich mit ihm auch gelbes Antimon erhalten lässt. Vielleicht liefert uns diese moderne Modification der Deville'schen warm-kalten Röhre auch noch bei anderen Stoffen interessante Ergebnisse.

709. Emil Fischer und Umetaro Suzuki:
Synthese von Polypeptiden. VII.
Derivate des Cystins.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. November 1904.)

Nach den schönen Untersuchungen von K. A. H. Mörner¹⁾ ist das Cystin ein regelmässiger Bestandtheil der schwefelhaltigen Proteinstoffe, und da seine Menge in einzelnen Fällen bis fast zu 12 pCt. des Gesamtgewichts ansteigt, so spielt es auch in dem Molekül keineswegs eine untergeordnete Rolle. Es schien deshalb von Interesse, polypeptidartige Combinationen dieser geschwefelten Base mit anderen Aminosäuren herzustellen, weil derartige Producte aller Wahrscheinlichkeit nach beim successiven Auf- und Abbau der Proteine gebildet werden. In alkalischer Lösung lässt sich das Cystin in der That leicht mit halogenhaltigen Säurechloriden vereinigen und nimmt davon zwei Moleküle auf. Wir haben die Versuche mit Chloracetylchlorid, Brompropionylbromid und α -Bromisocapronylchlorid ausgeführt und in allen Fällen krystallinische Producte erhalten. Durch Behandlung mit Ammoniak entstehen daraus die entsprechenden Polypeptide, das Diglycyl-, Dialanyl- und Dileucyl-Cystin. Die schönsten Eigenschaften von ihnen besitzt das Alaninderivat, das aus Wasser krystallisirt, während die beiden anderen Combinationen nur in amorphem Zustand gewonnen wurden. Das von uns benutzte Cystin war aus Rosshaar durch Kochen mit Salzsäure gewonnen und derart gereinigt, dass wir annehmen können, die reine, optisch active Base verarbeitet zu haben. Infolge-

¹⁾ Zeitschr. für physiol. Chem. 34, 207 [1901].