

Zur Darstellung der freien α -Hydroxylaminbuttersäure wurde das Silbersalz derselben durch Einwirkung zweier Moleküle Silberoxyd auf das salzaure Salz dargestellt. Das Silbersalz wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und die erhaltene wässrige Lösung auf dem Wasserbad concentrirt. Man erhält eine weisse Substanz, die bei 156° unter Zersetzung schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf die erwartete Verbindung, doch konnte dieselbe wegen Substanzmangel nicht eingehender untersucht werden. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich, in Aether und Ligroin unlöslich.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$.

Procente: N 11.76.

Gef. → → 11.84.

Universität Zürich, October 1896.

501. G. Ciamician und P. Silber: Hrn. Hesse zur Antwort.

(Eingegangen am 9. November.)

Im letzten Heft dieser Berichte (29, 2322) kommt Hr. Hesse auf die Schmelzpunktsfrage des Phenylcumalins nochmals zurück; jedoch abermals ohne beweisende Thatsachen für die Richtigkeit seiner Behauptungen zu bringen.

Wir hatten für diesen Körper den Schmelzpunkt 68° angegeben¹⁾, Hr. Hesse fand dagegen $61 - 62^{\circ}$ und glaubte unsere Angabe auf einen Gehalt unseres Präparats an Cotoïn zurückzuföhren zu sollen²⁾. Wir haben die Unrichtigkeit dieser Vermuthung unlängst durch J. A. Leben³⁾ zurückweisen lassen. Statt nun die Reinheit seines Phenylcumalins doch einmal durch die Analyse zu prüfen, hilft sich Hr. Hesse einfach mit der Behauptung, es seien unsere Schmelzpunktsangaben überhaupt um 4° oder 6° zu hoch.

Diese sonderbare Art, immer von der eigentlichen Frage abzuwenden und durch allerlei Ausflüchte dieselbe zu umgeben, kennen ja leider zur Genüge alle diejenigen, welche das Unglück hatten, mit Hrn. Hesse das gleiche Gebiet zu bearbeiten; auf die bleibenden Folgen solcher Art, die Polemik zu führen, kommen wir weiter unten nochmals zurück.

Wir wollen nun zunächst bemerken, dass alle Thermometer, die in unserem Laboratorium zu Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Bestimmungen dienen, alljährlich mehrere Male auf ihre Richtigkeit geprüft

¹⁾ Diese Berichte 27, 841. ²⁾ Ebend. 28, 2508. ³⁾ Ebend. 29, 1673.

werden, und wiederholen hier nochmals, dass für Temperaturen, welche oberhalb 100° liegen, wir immer Thermometer gebrauchen, deren Skala mit 70° beginnt; daher können unsere diesbezüglichen Angaben z. Th. als corrigirt angesehen werden.

Was den Schmelzpunkt des Phenylcumalins anbelangt, so hat schon die Firma E. Merck, als dieselbe im Jahre 1893 diesen Körper in der Cotorinde entdeckte und uns zur Untersuchung übersandte, dafür den Schmelzpunkt $67-68^{\circ}$ gefunden. Dieses Präparat wurde von uns zur Analyse durch Krystallisation aus Petroläther gereinigt, und die Reinheit desselben durch Ueberführung in das Hydrobromid erhärtet. Hr. Hesse hat dagegen sein Präparat in etwas ungewöhnlicher Art aus dem sogenannten Dicotoin gewonnen. Letzteres ist aber eine Verbindung von Cotoin und Phenylcumalin, die nur in fester Form besteht und durch Abdunsten gleichmolekularer Lösungen der beiden Körper erhältlich ist. Zur Reindarstellung des Phenylcumalins dürfte sie sich wohl schlechter eignen als das Hydrobromid, welches als schwerlösliche, krystallinische Verbindung sich aus der Lösung des Phenylcumalins in gesättigter Bromwasserstoffsäure abscheidet.

Ob die Hesse'sche Methode der Reindarstellung oder dessen Analyse mangelhaft ist, wollen wir nicht entscheiden; sicher ist, dass folgende Vergleichung der Analysen nicht zu Gunsten Hesse's spricht:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_2$.	C 76.74, H 4.65.
Gef. Procente: (Hesse ¹⁾)	» 76.08, » 4.79.
» » (Ciamician und Silber ²⁾)	» 76.56, » 4.66.

Hr. Hesse³⁾ behauptet zwar, dass »die kryoskopische Bestimmung und die sonstige Prüfung (welche?) die absolute Reinheit« seines Präparates ergeben habe, und er deswegen eine Wiederholung der Analyse für überflüssig hielt; doch ist dagegen anzuführen, dass wohl Niemand kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen zur Feststellung der Reinheit eines Körpers verwenden wird. Erstens können dabei die Fehlergrenzen viel weiter sein als bei der Elementaranalyse, und ferner braucht nur die etwaige Beimengung ungefähr das gleiche Molekulargewicht zu besitzen, um diese Prüfungsmethode ganz illusorisch zu machen.

Der hier besprochene Schmelzpunktsunterschied ist an sich so wenig wichtig, dass er kaum dieser langen Auseinandersetzung bedürft hätte; wir hielten es aber für unsere Pflicht, diese Veranlassung zu benutzen, um zu zeigen, wie sehr die Hesse'sche Art, wissenschaftliche Polemik zu führen, die richtige Feststellung der Thatsachen erschwert.

¹⁾ Ann. d. Chem. 282, 198.

²⁾ Diese Berichte 27, 842.

³⁾ Diese Berichte 28, 2507.

Die gegenwärtig erscheinende 3. Auflage des Handbuches von Beilstein giebt uns eine weitere Gelegenheit, dies durch auffallende Beispiele zu beweisen.

Trotz aller unserer Bemühungen, die Constitution der Coto-körper aufzudecken und in dieses scheinbar verwickelte Gebiet Klarheit zu bringen, ist leider in die letzte Auflage des Beilstein-schen Handbuches das Isobenzoylhydrocoton¹⁾ übergegangen, das sicher kein selbständiges chemisches Individuum darstellt und noch weniger ein wirkliches Isomeres des Benzophloroglucintrimethyläthers sein kann²⁾. Im besten Falle könnten die Hesse'schen Beobachtungen³⁾ auf Dimorphismus zurück geführt werden. Hr. Hesse⁴⁾ hat zwar die Bodenlosigkeit seiner ersten Annahme, nachdem wir ihn darauf aufmerksam gemacht hatten, dass dieselbe mit der allgemeinen Benzoltheorie im directen Wider-spruch stand, (allerdings nur in einer Fussnote!) zugegeben; doch hat er selbst, nachdem wir den Benzophloroglucintrimethyläther (Benzoyl-hydrocoton) synthetisch darstellten⁵⁾, seine Angaben nicht einer er-neuerten Prüfung und Berichtigung unterzogen.

Fast ebenso schlecht ist es bestellt mit den leider ebenfalls in Beilstein's Handbuch als β -Phenylcumalinsäure, β -Phenyl-cumalin und Oxyphenylcumalin⁶⁾ übergegangenen Substanzen, die unlängst Hr. Hesse in der Cotorinde entdeckt haben will⁷⁾.

Wir haben in einer im vorigen Jahre erschienenen Arbeit⁸⁾ auf die vielen Widersprüche, welche in dieser Hesse'schen Unter-suchung enthalten sind, hingewiesen und haben angedeutet, dass namentlich die β -Phenylcumalinsäure schwerlich diesen Namen ver-dienen dürfte, wenn sie überhaupt eine neue Verbindung und nicht etwa unreine p -Diphenylcarbonsäure ist. Auf unsere, allerdings mit Vorbehalt (wir haben nämlich die von Hesse beschriebenen Körper in dem Cotorindenextract nicht auffinden können) geübte Kritik, die aber zur Nachprüfung im hohen Maasse aufforderte, antwortete Hr. Hesse⁹⁾ einfach, dass J. A. Tod leider inzwischen gestorben sei, und er die Arbeit nicht fortführen könne.

Wir geben gerne zu, dass es mitunter vorkommt, dass man eine Untersuchung unfertig und lückenhaft veröffentlicht, auch wenn es nicht abzusehen ist, ob man im Stande sein wird, dieselbe wieder auf-zunehmen; so etwas aber wiederholt und in der Weise zu thun, wie

¹⁾ 3. Bd. S. 204.

²⁾ s. dazu Ciamician u. Silber, diese Berichte 26, 2637.

³⁾ Ann. d. Chem. 276, 340.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2792.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1497.

⁶⁾ 2. Band, S. 1680.

⁷⁾ Ann. d. Chem. 282, 199.

⁸⁾ Diese Berichte 28, 1549.

⁹⁾ Diese Berichte 28, 2509.

Hr. Hesse es für passend hält, kann nach unserer Ansicht der Wissenschaft nicht zum Vortheil gereichen. Namentlich rügbar ist es aber, Substanzen mit auf eine bestimmte Constitution hinweisenden Namen zu belegen, wenn deren Natur nicht mit der nöthigen Sicherheit festgestellt ist.

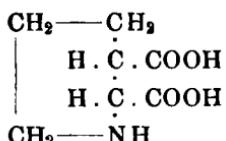
Bologna, 5. November 1896.

502. E. Besthorn: Ueber Hexahydrochinolinsäuren. II.

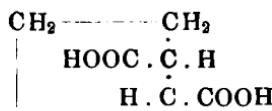
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. November.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 28, S. 3151) habe ich gezeigt, dass bei der Reduction der Chinolinsäure in äthylalkoholischer Lösung mit Natrium zwei isomere Hexahydrochinolinsäuren gebildet werden. Es wurde dabei auf die Beziehungen der Hexahydrochinolinsäure zur Hexahydro-ortho-phtalsäure hingewiesen, und die dort von v. Baeyer begründete *cis-trans*-Isomerie auch auf die analog constituirte hexahydrirte Chinolinsäure übertragen. v. Baeyer¹⁾ hat für die in Wasser schwerer lösliche und höher schmelzende Hexahydro-ortho-phtalsäure die *trans*-Configuration und für die leichter lösliche Säure vom niedrigeren Schmelzpunkte die *cis*-Configuration angenommen. In analoger Weise werde ich die höher schmelzende und in Wasser schwerer lösliche Säure als *trans*-Hexahydrochinolinsäure, die niedriger schmelzende, leichter lösliche als *cis*-Säure bezeichnen:



cis-Hexahydrochinolinsäure,
Schmp. 227°, in H₂O leichter löslich.



trans-Hexahydrochinolinsäure,
Schmp. 253°, in H₂O schwerer löslich.

Ich berichtete in der oben citirten Abhandlung über die optische Spaltbarkeit der *trans*-Säure und theilte mit, dass mir eine Spaltung der *cis*-Säure vermittelst ihrer Cinchoninsalze nicht gelungen sei. Beim Wiederholen des Versuches mit den Strychninsalzen des Nitroso-derivates dieser Säure habe ich auch hier eine optische Spaltung bewirken können.

Die Nitrosoverbindung der *cis*-Hexahydrochinolinsäure habe ich früher als ein Oel beschrieben. Es ist mir jetzt gelungen, auf fol-

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 145.