

dien wohl chemisch durch intermediäre Bildung von spontan zerfallenden Orthokohlensäure-Derivaten, z. B. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C} < \begin{smallmatrix} \text{SH} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5$ wirken

Nachschrift von A. Hantzsch. Die Bemerkungen des Hrn. V. Henri (S. 3650), die mir derselbe vorher freundlichst vorgelegt hat, veranlassen mich, noch einen Punkt zur Vermeidung von Mißverständnissen deutlich hervorzuheben, nämlich die Qualität der optischen Effekte bei der Salzbildung. Wenn nach V. Henri »die Salze der Fettsäuren viel weniger absorbieren als die Säuren selbst«, weil erstere etwa dreimal so schwach absorbieren als letztere, so ist meines Erachtens diese speziell auf die Fettsäure-Reihe bezügliche Auffassung deshalb mindestens irreführend, weil sie kaum anders als generell verstanden werden kann. Dieser optische Effekt ist aber geradezu verschwindend gegenüber den enormen optischen Differenzen, die dann eintreten, wenn die Salzbildung von einer tief greifenden, chemischen Veränderung begleitet wird; ist doch die Absorption des Acetessigester-Enols mehrhundert mal stärker als die des Ketons, und die des Enolsalzes wieder sehr viel stärker nach dem Rot zu verschoben. In Anbetracht dieser Verhältnisse ist es richtiger, die Veränderung der Absorption bei der Salzbildung der Fettsäuren als sehr gering zu bezeichnen.

455. A. Hantzsch:

Bemerkung über Methyl-phenazoniumjodid.

(Eingegangen am 22. Oktober 1913.)

Nach einer soeben veröffentlichten kurzen Bemerkung F. Kehrman's¹⁾ soll sich seine »Annahme, das grüne Jodid des Methyl-phenazoniums sei ein Chinhydronsalz, weiter bestätigt haben«.

Hierzu muß Folgendes erklärt werden: Ich habe Hrn. Kehrman gegenüber kürzlich gezeigt²⁾, daß dieses dunkelgrüne Salz das einfache, normale Methyl-phenazoniumsalz, also keine sogenannte chinhydronartige Verbindung mit dem Dihydrosalz ist. Wenn Hr. Kehrman auch jetzt noch an seiner gegenteiligen Behauptung festhalten will, so ignoriert er damit meine sämtlichen hierauf bezüglichen Versuche, ohne nur einen davon zu widerlegen. Hr. Kehrman wiederholt damit ein solches Verfahren zum zweiten Male in derselben Diskussion. Denn nachdem er gleichzeitig, ebenfalls ohne experimentelle Begründung, auch die dunkelfarbigsten Formen der Acridoniumsalze als Chinhydronsalze angesprochen und damit die von mir nachgewiesene

¹⁾ B. 46, 2820 [1913].

²⁾ Ebenda S. 1925.

Chromoisomerie dieser Salzreihe angegriffen hatte, hat er bereits meinen ersten Nachweis von der Unhaltbarkeit seiner Ansicht¹⁾ unbeachtet gelassen, da er in seiner Antwort²⁾ von der sogenannten Chromoisomerie dieser Salze spricht, zu deren experimenteller Behandlung er sich nunmehr berechtigt fühle. Zum dritten Male³⁾ endlich wiederholt Hr. Kehrman durch seinen oben angeführten Satz eine ihm als unrichtig nachgewiesene Behauptung, ohne sie auch nur durch eine einzige experimentelle Tatsache zu stützen.

Ich begnüge mich hiermit, eine derartige Behandlung wissenschaftlicher Fragen charakterisiert zu haben, und erkläre nur noch, daß durch meine letzten Versuche wohl für jeden Leser einwandfrei erwiesen worden ist, daß das fragliche Jodid kein sogenanntes Chinhydronsalz sein kann.

456. Wl. Ipatjew: Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisation der Phenole mit ungesättigter Seitenkette. XXVI.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Artillerie-Akademie zu St. Petersburg.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1913.)

Wie aus meinen Versuchen folgt, kann bei der Hydrogenisation der Doppelbindung wie in der Seitenkette, so auch im Kern, das Kupferoxyd als Katalysator dienen, bei Anwendung von CuO erfordert diese Reaktion eine Temperatur von 270–300° und der Benzolkern bleibt unberührt. Die diesbezüglich angestellten Versuche mit verschiedenen Phenolen und deren Äthern, welche eine Seitenkette mit Äthylenbindung enthielten, wie z. B. Anethol, Eugenol u. a., haben gezeigt, daß bei Anwendung von reduziertem Nickel als Katalysator und bei Hydrogenisation unter Druck eine Sättigung der Doppelbindung und dann erst die Hydrogenisation des aromatischen Kerns erreicht werden kann. Die Addition von Wasserstoff an die Doppelbindung findet erst bei 95° statt und erreicht eine große Geschwindigkeit bei Anwendung einer Rührvorrichtung zum Vermengen des Katalysators mit der Flüssigkeit. Zurzeit befindet sich an meinem Apparat für hohen Druck eine besondere Rührvorrichtung, welche mechanisch in Gang gebracht wird. Sie kann bei Drucken bis 50 Atm. andauernd in Betrieb bleiben; der Mechanismus, welcher sie in Bewegung bringt, ist einfach und verdirbt nicht während des Versuchs. Überhaupt ist die Handhabung mit meiner Rührvorrichtung viel bequemer als mit der von Wer-

¹⁾ Ebenda S. 692. ²⁾ Ebenda S. 1220. ³⁾ Ebenda S. 344, 1220, 2820.