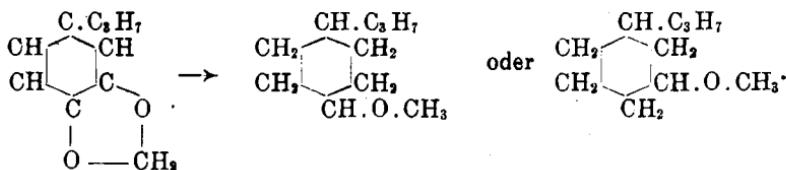


der Analyse muß angenommen werden, daß hier das Isomere des Hexahydro-anethols entsteht:



Die Hydrierung des Dihydro-safrols wurde bei 180° in 10—12 Stunden unter ständigem Röhren durchgeführt. Das ausgeschiedene Produkt ging völlig bei 207—212° über, zur Analyse wurde die Fraktion 208—209° (746.7 mm) genommen. $d_{20} = 0.9096$.

0.1962 g Sbst.: 0.5474 g CO₂, 0.2188 g H₂O.

C₁₀H₂₀O. Ber. C 76.92, H 12.83.

Gef. • 76.10, • 12.38.

Der verhältnismäßig geringe Fehler beim Kohlenstoff und Wasserstoff ist höchstwahrscheinlich durch Anwesenheit von sehr geringen Mengen des Äthers des zweiseitigen Phenols, OH.C₆H₅(O.CH₃).C₃H₇ (C 69.77 %, H 11.62 %) zu erklären.

Somit beobachten wir bei der Hydrierung des Dihydro-safrols dessen Umwandlung in einen Polymethylen-Alkohol unter Entfernung eines Sauerstoffatoms, so daß ein einwertiger Alkohol entsteht.

St. Petersburg, 13. September 1913.

457. Hans v. Liebig: Erwiderung.

(Eingegangen am 30. Oktober 1913.)

Die mir gewidmete Abhandlung Kehrmanns im letzten Heft der Berichte¹) versucht den Anschein zu erwecken, meine experimentellen Angaben seien sehr der Korrektur bedürftig. Kehrmann hält an der von mir angezweifelten Beweiskraft seiner Befunde fest; diesen mehr theoretischen Meinungsverschiedenheiten gegenüber möchte ich nur auf meine früheren Auseinandersetzungen²⁾ hinweisen. Im Folgenden seien lediglich die »Tatsachen« erörtert, auf die Kehrmann die Behauptung von der Korrekturbedürftigkeit meiner Angaben stützt.

1. Kehrmann und Scheunert schrieben³⁾:

»Zur Analyse (des Chlorids des Fluorescein-trimethyläther-esters) wurde eine Probe bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.«

C₂₃H₁₉O₅Cl. Ber. Cl 8.64. Gef. Cl 8.78.

¹⁾ B. 46, 3028 [1913]. ²⁾ J. pr. [2] 88, 26 [1913]; B. 46, 2736 [1913].

³⁾ A. 372, 327 [1910].

Ich bemerkte dazu¹⁾:

Das Chlorid »spaltet bei 100° Salzsäure ab und verliert auch Methylalkohol; nach 3—4-stündigem Trocknen im Wasserbad-Schrank ist der Chlorgehalt von 8—9 % auf etwa 3—4 % gesunken.« »Auch die nur exsiccator-trockne Substanz, die dem Kehrmann und Scheunertschen Befund entsprechende Chlorzahlen zwischen 8 und 9 % liefert, entspricht auf keinen Fall der von ihnen angegebenen Zusammensetzung $C_{23}H_{19}O_5Cl$, die zwar 8.64 % Cl, aber 67.23 % C und 4.62 % H erfordert, während die Elementaranalysen Kohlenstoffgehalte von 57—58 % und ungefähr 5.3 % H ergaben.«

Kehrmann »korrigiert²⁾ nun folgendermaßen:

»Wenn man nämlich das reine Chlorid . . . während $\frac{1}{4}$ Stunde³⁾ bei 100° trocknet, so wird Gewichtskonstanz erreicht. Trocknet man allerdings 4—5 Stunden lang, so geht Chlor verloren.«

Sollte hier nicht auch eine starke Verdünnung unseres bisherigen Begriffs vom »Trocknen zur Gewichtskonstanz« vorliegen?

2. Kehrmann und Scheunert schrieben⁴⁾:

»Schüttelt man die wäßrige Lösung (des Chlorids) mit Äther, so nimmt dieser nichts auf.«

Ich bemerkte dazu⁵⁾:

»Ich habe beim Schütteln der verdünnten Lösung mit Äther stets einen Rückstand, mehr oder weniger reinen Dimethyläther, erhalten.«

Kehrmann »korrigiert⁶⁾:

»Wenn man das Chlorid genau nach unseren Angaben reinigt, so ist es frei von dem Chlorid des chinoiden Diäthers, vollkommen einheitlich, und seine wäßrige Lösung gibt an Äther so gut wie nichts ab.« (Den chinoiden Diäther vom Schmp. 208° bezeichne ich stets als Dimethyläther-ester, niemals als Dimethyläther; in dem nach meinen Angaben gereinigten Chlorid konnte ich chinoiden Dimethyläther-ester nicht nachweisen. v. L.) »Versetzt man die abgetrennte farblose Ätherschicht mit einem Tropfen konzentrierter Salzsäure, so beobachtet man eine schwache Gelbfärbung, welche durch eine Spur Carbinol hervorgerufen wird.« (Das Carbinol ist Zwischenprodukt bei der Umwandlung des Triäthers in den Dimethyläther. v. L.)

3. Kehrmann und Scheunert finden den Chlorgehalt (bei 100° getrocknet) des Chlorids zu 8.78 %⁷⁾.

Ich finde⁸⁾: 8.63, 9.33 % (exsiccator-trocken).

Kehrmann »korrigiert«: 0.2116 g, 0.3608 g Sbst.: 0.0717 g, 0.1118 g AgCl. Cl 8.37, 7.64 % (exsiccator-trocken).

¹⁾ J. pr. [2] 88, 33 [1913].

²⁾ B. 46, 3030 [1913].

³⁾ Die gesperrt gedruckten Stellen sind von mir hervorgehoben. v. L.

⁴⁾ A. 872, 328 [1910]. ⁵⁾ J. pr. [2] 88, 32 [1913].

⁶⁾ B. 46, 3030 [1913].

⁷⁾ A. 872, 327 [1910]. ⁸⁾ J. pr. [2] 88, 44 [1913].

Kehrmann erhält jetzt also selbst Unterschiede von über 1% (8.78, 7.64) und bestätigt damit meine Zweifel, daß nach seiner Methode einheitliche Chloride zu erhalten sind¹⁾. Auf die Gründe, weshalb ich diese Analysenzahlen nicht als zwingende Beweise für das Vorliegen einsäuriger Salze annehmen kann, geht er wieder nicht ein; er wiederholt lediglich die Behauptung, durch die Analyse sei die Einsäurigkeit bewiesen. Selbstverständlich beweist auch die neue Berechnung des Verhältnisses zwischen Lacton und Säure nichts; wenn in dem Chlorid, wie ich vermute, bi- und trimolekulare Mischverbindungen vorliegen, so muß z. B. eine Verbindung $C_{23}H_{20}O_6 \cdot C_{23}H_{22}O_6Cl_2$ das für ein einsäriges Salz vorliegende Verhältnis ergeben, obwohl das Salz zweisärig ist. Neuerdings habe ich Chloride erhalten, die, dem Chlorgehalt nach, einer Verbindung $C_{23}H_{20}O_6 \cdot C_{23}H_{21}O_6Cl$ entsprechen. Warum prüft Kehrmann meine Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen nicht nach und stellt auf Grund seiner Befunde eine glaubhafte monomolekulare Formel auf? Übrigens habe ich die Möglichkeit wasserlöslicher, einsäuriger Salze nicht nur zugegeben, sondern auch durch Aufstellung einer eigenen Formel dafür zu begründen versucht²⁾.

4. Die Trimethyl-fluorescein-Salze geben mit ganz verdünnter Kalilauge eine in diesem Fall allerdings rasch vorübergehende Blaufärbung, die auf der Bildung des blauen Kaliumsalzes beruhen. Wenn man nach Kehrmann deswegen, weil dabei eine Umlagerung stattfindet (der doch wohl die Lösung in Alkali vorhergehen muß), der ursprünglichen Substanz keine Acidität zusprechen darf, müßte man alle Stoffe, deren Salzbildung mit Farbänderung verbunden ist, wie Phenol-phthalein, Hydrochinon-phthalein usw., als »ausschließlich neutral« bezeichnen. Denn die Kehrmannsche Bezeichnung z. B. des Trimethyl-fluoresceinäther-esters als »ausschließlich basisch« ist dann auch falsch, da bei der Umwandlung dieses farblosen Körpers in das farbige Chlorid zweifellos auch eine Umlagerung stattfindet.

5. Kehrmann und Dengler³⁾ schrieben:

»Man erhält so aus Methylalkohol den Körper (Dimethyläther-ester des Fluoresceins) rein in ziegelroten, verfilzten Nadeln vom Schmp. 176—177°.«
»Das Chlorid bildet orangerote, glänzende Körner.«

Ich bemerkte dazu⁴⁾:

»Dieser Äther (der O. Fischer und Heppsche chinoide Dimethyläther-ester vom Schmp. 208°) krystallisiert aus Methylalkohol niemals in ziegel-

¹⁾ Vergl. B. 46, 2737 [1913] und J. pr. [2] 88, 33 [1913].

²⁾ B. 46, 2738 [1913]; J. pr. [2] 85, 134 [1912] und 88, 34 [1913].

³⁾ B. 42, 878 [1909]. ⁴⁾ J. pr. [2] 85, 123 [1912].

roten Nadeln, sondern entweder in orangegelben Nadeln oder in dunkelroten Prismen. »Kochender Methylalkohol liefert gelbe Nadeln oder rote Prismen vom Schmp. 194°.« »Wenn man den Ester über sein Chlorid reinigt, erhält man ihn aus viel Methylalkohol in hellrotlich-gelben Prismen, die schon bei 198° schmelzen¹⁾.« »Geschmolzen, schmelzen sämtliche Körper das zweite Mal bei 208°.« »Beim Erkalten (der salzauren Lösung) scheiden sich aber sofort schöne, spießige, rote Nadeln eines trimolekularen Salzes aus²⁾.« »Die Methylierung des Fluorescein-methylesters mit Dimethylsulfat liefert lediglich den schon bekannten . . . farbigen O. Fischer und Heppschen Ester vom Schmp. 208°³⁾.«

Kehrmann korrigiert:

»Nein, der Körper (das Kehrmannsche Phenolbetain vom Schmp. 176—177°) ist nicht aus der Literatur zu streichen, sondern vielmehr mit dem chinoiden Dimethyl-fluorescein von Fischer und Hepp zu identifizieren.« »Wenn man das Schmelzröhren mit den orangegelben Nadeln schnell in ein auf 180° erhitztes Bad bringt, so schmelzen sie momentan, um darauf wieder zu ersticken. Das Gemisch beider Formen schmilzt dann ungefähr bei 194°.« »Es ist sehr wahrscheinlich, daß der bisher beobachtete niedrigste Schmp. 177° dem wahren Schmelzpunkt der niedriger schmelzenden Modifikation am nächsten kommt.«

Eine Verbindung mit den Eigenschaften des Kehrmann und Denglerschen Phenolbetains vom Schmp. 176—177° haben weder O. Fischer und Hepp⁴⁾, noch ich erhalten können. So lange Kehrmann nicht einen Weg angibt, auf dem auch andre Forscher diese Modifikation erhalten können, halte ich meine namentlich an das Richtersche Lehrbuch gerichtete Forderung⁵⁾, diese Verbindung zu streichen und den O. Fischer und Heppschen Ester wieder einzusetzen, aufrecht.

6. Kehrmann schreibt: »Diese Verbindung (mein Fluorescein-dimethyläther vom Schmp. 255°) existiert nicht und ist aus der Literatur zu streichen.«

Diese Verbindung existiert, und wenn Kehrmann genau nach meinen Angaben arbeitet, wird er nicht nur, wie er das jetzt schon tut, die völlige Richtigkeit meiner Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindung zugeben müssen, sondern auch die gleiche, von seinem Befund abweichende Zusammensetzung in Bezug auf Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Methyl-Gehalt. Irrtümlich ist allerdings meine ursprüngliche Auffassung des Körpers als eines Dimethyläthers des Fluoresceins; es handelt sich vielmehr um den Dimethyläther (keinesfalls um einen Trimethyläther, wie Kehrmann und Loth glauben)

¹⁾ J. pr. [2] 88, 30 [1913].

²⁾ J. pr. [2] 85, 124 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 88, 29 [1913].

⁴⁾ B. 46, 1955 [1913].

⁵⁾ J. pr. [2] 88, 29 [1913].

eines Fluoresceins, in dem wahrscheinlich der Brücken-Sauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist.

Die Verbindung entdeckte ich bei der Methylierung des Fluorescein-dinatrium-Salzes mit Dimethylsulfat; Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Methylen-Bestimmung ergaben gut auf einen Dimethyläther des Fluoresceins stimmende Zahlen. Der Körper ist weniger basisch als der bekannte Dimethyläther des Fluoresceins vom Schmp. 198°; kochende, alkoholische Salzsäure verändert ihn nicht und liefert keine Salze; in kochender, alkoholischer Kalilauge löst er sich, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert wieder aus.

Nichts deutet also auf das Vorhandensein einer Amino- oder Imidgruppe hin, und es ist wohl begreiflich, wenn ich den Stickstoffgehalt anfänglich übersah. Selbstverständlich hatte ich von Anfang an vor, der Natur dieses Körpers nachzugehen, der Weg dazu war schon in meiner allerersten Veröffentlichung vorgeschrieben¹⁾. Kehrmann ist mir mit der Veröffentlichung des Stickstoffgehaltes der Verbindung durch die Dissertation seines Schülers Loth (Lausanne, Juli 1913), die ich rein zufällig in die Hände bekam, zuvorgekommen; es wird ihm das in allen ähnlichen Fällen ein Leichtes sein, da er über ein großes, gut ausgestattetes Laboratorium, Diener, Assistenten und Mitarbeiter verfügt, während ich infolge des Mangels an allen diesen Dingen nur sehr langsam vorwärts kommen kann.

Hr. Kehrmann hat keine einzige meiner experimentellen Angaben als unrichtig erweisen können; das einzige Tatsächliche, was er vorbringt, ist mein Übersehen des Stickstoffgehaltes der eben behandelten Verbindung, ein Übersehen, das ich inzwischen selbst richtig gestellt hatte²⁾. Und auf Grund dieses Materials behauptet er, in erster Linie seien meine experimentellen Angaben sehr der Korrektur bedürftig!

Kehrmann schreibt außerdem:

»v. Liebig übersieht ferner, daß ich die farblose Lactonform des Eosins schon vor ihm beobachtet habe.«

An der zitierten Stelle³⁾ findet sich folgender Satz:

»So ist beispielsweise die farbige Form des Eosins sehr unbeständig und wandelt sich rasch bei gewöhnlicher Temperatur in die farblose Lactonform um.« Das ist alles. Ich gebe aber gerne zu: ich habe diesen Satz übersehen, sonst hätte ich darauf hingewiesen. Aber wenn es Kehrmann so genau nimmt, warum verfährt er dann nicht gegenüber anderen ebenso und nennt z. B. in der Aufzählung der Forscher, die über die Äther und Ester des Fluoresceins gearbeitet haben, meinen Namen nicht⁴⁾? Tatsächlich habe ich nicht

¹⁾ J. pr. [2] 85, 277 [1912]. ²⁾ B. 46, 2739 [1913].

³⁾ A. 372, 312 [1910]. ⁴⁾ B. 46, 3035 [1913].

nur die blaue Zwischenform des Trimethyl-fluoresceinsäureesters aufgefunden; der farbige Monomethylester¹⁾, der farblose Monomethyläther und Monoäthyläther²⁾, die bei 194° und bei 198° schmelzenden Modifikationen des chinoiden Dimethyläther-esters³⁾, die Carbinolform des Trimethyl-fluoresceinesters⁴⁾ wurden von mir zuerst in reinem Zustand dargestellt. Auf der nächsten Seite bezeichnet er v. Baeyer als den Urheber der Brückenspaltungs-Hypothese in den blauen Hydrochinon-phthalein-Salzen, obwohl er aus meinen von ihm wiederholt zitierten Arbeiten wissen muß, daß diese Hypothese zwei Jahre vor Baeyer von mir aufgestellt worden ist⁵⁾. Was würde Hr. Kehrmann dazu sagen, wenn jemand, wie er es meinen Arbeiten gegenüber zu tun pflegt, alles, was in seinen Arbeiten bemerkenswert ist, unbeachtet ließe, dafür zusammentrüge, was er jeweils übersehen hat oder worin er sich geirrt hat, und auf Grund dieses gewiß sehr viel reichhaltigeren Materials ähnliche Sätze über den allgemeinen und besonderen Wert seiner Arbeiten aufstellen würde, wie er in der Berichte-Abhandlung über meine Arbeiten?

458. H. Reinhardt:
Über Dinitro-tolan und einige Tolan-Derivate.

(Eingegangen am 3. November 1913.)

Gelegentlich einer in den Jahren 1886/87 vorgenommenen Untersuchung über die Einwirkung alkoholischer Ätzalkalien auf *p*-Nitro-benzal-halogenide fand ich unter den zahlreichen Reaktionsprodukten u. a. eine bei 207° schmelzende Verbindung, die sich als Dinitro-tolan erwies. Elbs und Bauer⁶⁾ hatten als *p,p'*-Dinitro-tolan eine in gelben Nadeln von Schmp. 288° krystallisierende Substanz beschrieben, welche sie durch Erhitzen von *p,p'*-Dinitro-stilben-dibromid mit Natronkalk erhalten und durch Sublimation gereinigt hatten.

Eine eingehendere Untersuchung des nach Elbs und Bauer erhaltenen Rohproduktes ergab damals, daß diese Autoren das eigentliche Dinitro-tolan übersehen hatten. Man kann dieses allerdings, wenn auch nur durch umständliches und sehr verlustreiches Um-

¹⁾ J. pr. [2] 88, 28 [1913].

²⁾ J. pr. [2] 86, 489 [1912]; 88, 27 [1913]; gleichzeitig O. Fischer und Hepp, B. 46, 1953 [1913].

³⁾ J. pr. [2] 85, 124 [1912]; 88, 30 [1913].

⁴⁾ J. pr. [2] 88, 48 [1913]; B. 46, 2738 [1913].

⁵⁾ A. 360, 165 [1913].

⁶⁾ J. pr. [2] 84, 346.