



Bei einem Versuche, das von Bamberger und Lodter¹⁾ beschriebene *ac.*-Tetrahydro-naphthyl-chlorhydrin aus reinem Δ_2 -Dihydro-naphthalin und unterchloriger Säure darzustellen, erhielt ich — jedenfalls wegen zu großem Chlorgehalt der Hypochloritlösung — nicht das gewünschte Chlorhydrin, dessen Darstellung auf diesem Wege überhaupt auf Schwierigkeiten stößt, sondern einen neuen, schön krystallisierenden Körper. Die Suspension von Dihydronaphthalin in der nach der Vorschrift von Bamberger bereiteten Lösung von unterchloriger Säure wurde nach 24-stündigem Stehen mit Äther extrahiert und der Rückstand der ätherischen Lösung der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde auf niedere Temperatur gebracht, mit Hilfe einer Nutsche abfiltriert, der krystallinische Rückstand auf Ton abgepreßt und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. So erhielt ich aus 12.5 g Dihydronaphthalin 4.0 g reines Dichlor-tetrahydronaphthalin, das aus dem eben erwähnten Lösungsmittel in prächtigen, langen, glänzenden Nadeln anschoß und den Schmp. 84—85° zeigte.

0.2066 g Subst.: 0.2917 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Gef. Cl (35.28) — 0.35.

Die mit Wasserdampf flüchtige Substanz löst sich in heißem Alkohol und in Äther sehr leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer und in Wasser fast gar nicht.

122. F. Kehrmann: Zur Abwehr gegen Hrn. Hantzsch.

(Eingegangen am 19. April 1916.)

Hr. Hantzsch hat es für richtig befunden, seine schon seit einigen Jahren fortgesetzten grundlosen Angriffe gegen mich derartig persönlich zuzuspitzen²⁾), daß ich es zu meinem aufrichtigen Bedauern nicht länger vermeiden kann, jetzt mit einigen Worten darauf zu antworten.

Es soll dieses in der Weise geschehen, daß ich die Geschichte der Entdeckung und Bearbeitung der Jodide des Methylphenazoniums möglichst gedrängt chronologisch an der Hand der gemachten Veröffentlichungen darlege.

¹⁾ A. 288, 81 [1895].

²⁾ Vergl. B. 49, 511 [1916].

Im Jahre 1913¹⁾) haben Havas und ich gefunden, daß aus einer wäßrigen Lösung von Methylphenazonium-methylsulfat (welche durch Auflösen des rohen Additionsproduktes von Dimethylsulfat an Phenazon in Wasser und Abfiltrieren von etwas ausgeschiedenem Phenazon erhalten worden war und jedenfalls etwas freie Schwefelsäure enthielt) durch Jodkalium ein eigenartiges, dunkelgrün gefärbtes Jodid ausfällt, weiches wir mit Rücksicht auf die Begleiterscheinungen seiner Entstehung als ein Chinhedron-Salz ansahen.

Wegen der äußerlichen Ähnlichkeit dieses Salzes mit einigen von Hantzsch beschriebenen Acridin- resp. Acridinium-Salzen haben wir daran anknüpfend die Vermutung ausgesprochen, daß vielleicht auch einige der von dem genannten Autor beschriebenen Salze möglicherweise Chinhedrone sein könnten, und diese unsere Vermutung zunächst theoretisch zu begründen gesucht.

Unsere erste Mitteilung enthält keinerlei gegen Hantzsch gerichtete polemische Bemerkungen, sondern ist, wie sich jeder Leser überzeugen kann, durchaus objektiv gehalten.

Hierauf hat jedoch Hr. Hantzsch bald darauf²⁾ in unnötig scharfer Form erwidert, daß meine Behauptungen aus verschiedenen, hier nicht zu erörternden Gründen unrichtig seien, wodurch die Behandlung der Frage alsbald an Objektivität einbüßte, da Havas und ich gar keine Behauptungen aufgestellt, sondern nur Vermutungen zur Diskussion gestellt hatten.

Da in der zitierten Erwiderung Hr. Hantzsch soweit geht, nicht nur für seine Acridinium-Salze, sondern auch für die Azonium-Derivate die Chinhedron-Formel für unhaltbar zu erklären³⁾), so haben Danecki und ich, die wir überzeugt waren, daß wenigstens für das grüne Jodid unsere Auffassung im wesentlichen zutreffen müsse, zunächst das Studium dieser Verbindung neu aufgenommen.

Da wir sehr schnell fanden, daß unsere Ansicht durchaus begründet war, haben wir in einer kurzen Bemerkung⁴⁾ dieselbe Hantzsch gegenüber aufrecht erhalten, und, wie es nur natürlich war, die Absicht ausgesprochen, auch die von Hantzsch als chromoisomer betrachteten Acridin-Derivate zum Zwecke der Vergleichung in den Kreis unserer Untersuchungen einzubeziehen. Während nun Danecki und ich mit unseren Versuchen beschäftigt waren, die sich als experimentell recht schwierig herausstellten, ist uns Hr. Hantzsch mit seiner Veröffentlichung: »Über Herrn Kehrmanns sogenannte Chinhedron-Salze der Phenazonium-Reihe«⁵⁾ zuvorgekom-

¹⁾ B. 46, 344 [1913], eingegangen am 14. Januar.

²⁾ B. 46, 682 [1913]. ³⁾ Vergl. l. c. Seite 683, Zeile 12 von oben.

⁴⁾ B. 46, 1220 [1913], Fußnote. ⁵⁾ B. 46, 1925 [1913].

men, in der er glaubt, klipp und klar bewiesen zu haben, daß meine Chinhydron-Theorie falsch sei, und daß für die Erklärung der Eigenchaften des grünen Methylphenazoniumjodids die Annahme von Chromoisomerie in Betracht komme. Unsere Arbeit war in diesem Moment noch nicht abgeschlossen, so daß ich mich veranlaßt sah, nochmals kurz zu wiederholen¹⁾), daß sich inzwischen unsere Annahme, das grüne Jodid des Methylphenazoniums sei ein Chinhydron-Salz, weiter bestätigt habe.

Hierauf antwortet nun Hr. Hantzsch²⁾), immer ohne unsere experimentelle Veröffentlichung abzuwarten, mit persönlichen Bemerkungen, indem er gleichzeitig seine Behauptung wiederholt, er habe für jeden Leser einwandfrei erwiesen, daß das fragliche Jodid kein Chinhydron-Salz sein könne.

Nachdem bald darauf unsere Versuche abgeschlossen waren, haben wir dieselben veröffentlicht³⁾ und durch sie in absichtlich möglichst objektiver Form gezeigt, daß zwar unsere erste Analyse des grünen Jodids, ohne daß wir es bemerkt hatten, mit einem nicht einheitlichen Präparate ausgeführt worden war, daß aber andererseits von Chromoisomerie hier keine Rede sein kann und unsere erste Auffassung als Chinhydron-Salz durchaus richtig war, daß also Hr. Hantzsch, obwohl er mich fortwährend angriff, sich ganz einfach im Irrtum befand. Ich bemerke noch, daß meine und Daneckis Mitteilung schon am 31. Dezember 1913 bei der Redaktion der Berichte eingegangen st, also noch in demselben Jahre, in welchem unsere erste idiesbezügliche Veröffentlichung stattfand. Jetzt veröffentlicht nun Hr. Hantzsch⁴⁾ fast 2 1/4 Jahre später eine neue, von persönlichen Angriffen begleitete Mitteilung, in welcher er zwar einerseits die Richtigkeit der Befunde von Danecki und mir zugeben muß, andererseits aber die Schuld an seinem Mißerfolg meinen »zahlreichen unrichtigen Angaben« zuschiebt, die er in gutem Glauben für richtig gehalten hätte und wodurch er zur Annahme von Chromoisomerie geführt worden sei. Er habe zwar inzwischen schon längst den wahren Sachverhalt ebenfalls aufgedeckt, eine Veröffentlichung darüber aber bisher aus Rücksicht für mich aufgeschoben.

Hr. Hantzsch schreibt dieses, nachdem Danecki und ich den von mir und Havas begangenen, sehr verzeihlichen Irrtum bereits vor 2 1/2 Jahren richtiggestellt hatten und es uns gelungen war, das unmöglich vorauszusehende, äußerst merkwürdige Verhalten der Methylphenazonium-Salze gegenüber Jodwasserstoff völlig aufzuklären.

¹⁾ B. 46, 2820 [1913], Fußnote.

²⁾ B. 46, 3588 [1913]. ³⁾ B. 47, 279 [1914].

⁴⁾ B. 49, 511 [1916], nachdem er vorher die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Acridin-Derivate studiert hatte. B. 48, 1338 [1915].

Seine jetzige Darstellung steht zu dem Zusammenhange der Dinge, sowie er sich aus der chronologischen Zusammenstellung klar ergibt, in auffälligem Gegensatz. Wir können es rubig der Beurteilung des Lesers überlassen, auf wessen Rechnung hier die in dieser Art »glücklicherweise zu den seltensten Ausnahmen gehörende« polemische Behandlungsweise der Frage zu stellen ist.

In erster Linie reduzieren sich »die zahlreichen unrichtigen Angaben Kehrmanns« auf den Umstand, daß Havas und ich nicht sofort erkannt hatten, daß die von uns analysierte Probe des grünen Jodids nicht einheitlich war, und ferner auf unsere nicht genügend präzise Angabe, daß die Reduktion durch Jodkalium zustande käme. Wer indessen aufmerksam unsere Mitteilung durchliest, dem kann es nicht entgehen, daß wir keineswegs der Meinung sind, daß dem Jodkalium als solchem diese Wirkung zukäme 'sondern daß wir eingesehen haben, daß vielmehr der Jodwasserstoff das wirkende Agens ist. Wir haben dieses 22 Zeilen weiter unten ausdrücklich gesagt mit den Worten: »Da sowohl Jodwasserstoff wie Schwefligsäure auf chinoide Substanzen oft reduzierend wirken, so ist es nicht auffallend, daß in der Azonium- und Acridinium-Reihe Chinhydron-jodide und Sulfite leicht entstehen.« Danecki und ich haben schon im gleichen Jahre¹⁾ unseren Irrtum bezüglich der Zusammensetzung des grünen Jodids erkannt und berichtigt, nachdem kurz vorher Hantzsch seine falsche Anschauung von der Chromoisomerie bei Azonium-Salzen durch Versuche gestützt zu haben glaubte.

In zweiter Linie habe ich nichts weiter getan als dasjenige, wozu mir die fortwährenden Angriffe Hantzschs das Recht gaben, nämlich immer wieder darauf hingewiesen, daß unsere Auffassung von der Natur des grünen Methyl-phenazoniumjodids trotz seiner gegenständigen Meinung zu Recht bestehe, und daß mit Rücksicht auf die Sachlage auch seine Resultate betreffend die Chromoisomerie der Acridin-Salze einer Nachprüfung bedürfen.

Während nunmehr der Streit über die Natur der farbigen Jodide des Methyl-phenazoniums zu unseren Gunsten entschieden ist, sind wir leider, wie wir es bereits kürzlich²⁾ gesagt haben, infolge höherer Gewalt (Ausbruch des Krieges) auch heute noch nicht in der Lage, unsere Nachprüfung der chromoisomeren Acridin-Salze abzuschließen, müssen also Hrn. Hantzsch noch um etwas Geduld ersuchen³⁾.

Lausanne, 15. April 1916. Org. Lab. der Universität.

¹⁾ l. c. ²⁾ B. 48, 1932 [1915].

³⁾ Auf die Bemerkung von Hrn. Hantzsch in Bertreff der Konstitution der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe behalte ich mir vor, später entsprechend zu antworten.

Kehrmann.