

30. Rob. Henriques: Ueber Thioderivate des β -Naphtols.

(Eingeg. am 22. Januar.)

Zu der Bemerkung von M. Schiller-Wechsler¹⁾ in Bezug auf meine Arbeit über Thioderivate des β -Naphtols erwidere ich, dass das D. R.-P. 64816 und der in diesen Berichten erschienene Auszug desselben von mir leider übersehen worden sind, andernfalls hätte ich nicht unterlassen, auf die offenbare Identität meines Dehydrodioxydinaphtylsulfids mit dem dort allerdings nur sehr oberflächlich beschriebenen »Thiodinaphtyloxyd« hinzuweisen. Wenn Hr. Schiller-Wechsler aber nunmehr den Schmelzpunkt seiner Substanz zu 159—160° angiebt und aus dem von mir um 4—5° niedriger gefundenen Schmelzpunkt schliesst, mein Körper sei unrein gewesen, so muss ich dagegen Verwahrung einlegen. Auch ich habe, wie mein Laboratoriumsjournal zeigt, die oftmals und in grösseren Quantitäten gewonnene Substanz nach einmaligem Krystallisiren mit dem obigen, höheren Schmelzpunkt erhalten; da aber derselbe bei weiterer Reinigung sich nicht erhöhte, sondern vielmehr auf 155° zurückging, so muss ich meine früheren Angaben durchaus aufrecht erhalten. Sollte ich meine Ansicht über die Formel dieses Körpers, wie Hr. Schiller-Wechsler meint, noch modificiren, so wird mich wahrlich dazu eine grössere Reinheit meines Präparats nicht veranlassen. Am allerwenigsten aber wird mich dazu eine Ansicht von der Zusammensetzung der Substanz bekehren, die sich in der durchaus unzutreffenden Bezeichnung derselben als Thiodinaphtyloxyd kundgiebt.

31. W. Marckwald: Die Constitution der Ringsysteme.

(Eingeg. am 28. Januar.)

Die Gesetze über die Eigenschaften partiell hydrirter Ringsysteme, die Bamberger aufgefunden hatte, veranlassten ihn, die Hypothese der centrischen Bindungen, die schon früher vorübergehend für den Benzolring in Erwägung gezogen worden war, mit gewissen Modificationen zunächst für die complexen Ringsysteme wieder aufzunehmen und später auch auf die fünfgliedrigen Ringsysteme von aromatischem Charakter zu übertragen. Ich hatte nun in zwei ausführlichen Abhandlungen²⁾ den Nachweis erbracht, dass die Bamberger'sche Hypothese einerseits zur Erklärung der von ihm aufgefundenen empirischen Gesetzmässigkeiten überflüssig ist, andererseits mit gewissen, von mir aufgefundenen Thatsachen nicht in Einklang

¹⁾ Diese Berichte 27, 3448.

²⁾ Ann. d. Chem. 247, 331; 279, 1.

steht. Auf diese, von anderer Seite ¹⁾ als wohlbegründet anerkannten Einwendungen hat Bamberger sich bisher nicht geäußert. Es überraschte mich daher nicht wenig, dass derselbe eine kürzlich erschienene Abhandlung ²⁾, die sich mit der Hypothese der centrischen Bindungen beschäftigt, mit den Worten schliesst: »Sollte irgend eine Thatsache bekannt werden, welche mit der von mir befürworteten Auffassungsweise . . . nicht übereinstimmt, so würde ich sie selbstredend sofort zurückziehen«. Dabei hat Bamberger an der citirten Stelle nur einige nebensächliche Punkte aus meinen Erörterungen anzugreifen versucht, ohne auf den Kern derselben überhaupt einzugehen. Gleichwohl glaube ich auch diese Ausführungen nicht unerwidert lassen zu sollen.

Ich hatte zum Vergleich mit dem Pyrrol das Diphenylamin und Dihydroacridin herangezogen, weil diese drei Verbindungen nach der üblichen Formulirung die Gruppe $\text{NH} \begin{matrix} \text{C} = \text{C} \\ \text{C} = \text{C} \end{matrix}$ enthalten und hatte ausgeführt, dass die beiden letzteren Verbindungen mit der ersteren die Eigenschaft theilen, sehr schwache Basen zu sein, während auch ihre Hydrirungsproducte ausgesprochen basischen Charakter zeigen müssten. So wenig Bamberger in diesen beiden Verbindungen fünfwerthigen Stickstoff annehme, so wenig sei diese Annahme beim Pyrrol und Indol berechtigt. Hiergegen wendet nun Bamberger ein, dass die Unterschiede in der Basicität zwischen dem Diphenylamin und Dihydroacridin einerseits und ihren Hydrirungsproducten andererseits nicht so tiefgreifend sein würden, wie diejenigen zwischen Pyrrol und Pyrrolin. Bamberger übersieht hierbei aber, dass, wenn bei der Reduction der ersteren Basen je ein Benzolring als solcher erhalten bleibt, die Basicität der Hydrirungsproducte quantitativ nicht mit dem Pyrrolin, sondern allenfalls mit dem im Pyrrolring hydrirten Dihydroindol verglichen werden darf. Die letztgenannte Base aber würde ebenso wie die entsprechenden Hydrirungsproducte des Diphenylamins und Dihydroacridins in ihrem basischen Charakter etwa dem Methylanilin oder Tetrahydrochinolin nahestehen.

Wenn Bamberger ferner hervorhebt, dass das aromatische (centrische) Valenzsystem im Pyrrol im Gegensatz zu den beiden andern Verbindungen sich bei der Hydrirung nicht ohne Mitbetheiligung der Imidgruppe ändern könne, so macht er die Behauptung zur Voraussetzung, bewegt sich also in einem Zirkelschluss.

Bamberger bestreitet weiterhin die »grosse Analogie« zwischen Cumaron und Inden, die nach meinen Ausführungen zu einer analogen Formulirung nöthigt. Demgegenüber begnüge ich mich, aus

¹⁾ Knorr, Ann. d. Chem. 279, 212.

²⁾ Diese Berichte 27, 3427.

der Abhandlung der Entdecker des Indens, G. Krämer und A. Spilker¹⁾, denen wir auch die genauere Kenntniss des Cumarons verdanken, den folgenden Satz zu citiren: »Das Inden zeigt also in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes und der dadurch bedingten ganz verschiedenen Zusammensetzung«.

Endlich schreibt Bamberger: »Die Annahme des tetravalenten Sauerstoffs scheint mir in Anbetracht der gasförmig existenzfähigen Verbindung $O(CH_3)_2HCl$ nicht bedenklich«. Bei den unsicheren Vorstellungen, die wir von dem Wesen der Valenz haben, scheint mir eine Discussion über die Frage, ob der Sauerstoff vierwerthig sein könne, wenig fördernd. Was Bamberger als Beweis dafür anführt, ist dagegen thatsächlich nicht richtig. Aus den sehr sorgfältigen und, soweit ich die Literatur verfolgt habe, einzigen Untersuchungen der Verbindung von Chlorwasserstoff und Methyläther, welche von Friedel²⁾ angestellt worden sind, ergibt sich vielmehr, dass sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $(CH_3)_2O \cdot HCl$ nicht einmal in flüssigem Zustand erhalten lässt, geschweige denn dass sie in gasförmigem Zustand beständig wäre. Nur eine geringe Contraction zwischen Methyläther- und Salzsäuregas konnte Friedel nachweisen, die wohl auch anders wie durch die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs gedeutet werden kann.

Berlin, im Januar 1895.

32. K. Lagodzinski: Neue Synthese von Chinizarin und Hystazarin.

[II. Mittheilung über Anthrachinone.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Bei der Fortsetzung meiner Untersuchung über die isomeren Anthrachinone stellte ich mir die weitere Aufgabe, durch Reduction des Chinizarins oder seines Aethers das noch unbekannte 1-Oxyanthracen zu gewinnen. Zur Zeit, als ich meine Versuche begonnen hatte, war nur eine Bildungsweise des Chinizarins bekannt, nämlich diejenige, welche sich auf die Einwirkung von Hydrochinon oder dessen directen Abkömmlingen auf Phtalsäureanhydrid unter Anwendung von Schwefelsäure als Condensationsmittel gründete. Diese zuerst von Baeyer und Grimm entdeckte Synthese liefert bei sehr

¹⁾ Diese Berichte 23, 3278.

²⁾ Bull. de la soc. chim 24, 160 und 241.