

1 g ganz reiner Nitrosobenzylalkohol wird mit 70 ccm Wasser übergossen und am Rückflusskühler erwärmt.

Zunächst entsteht eine vollkommen klare Lösung, deren anfänglich grasgrüne Farbe allmählich in Gelbgrün und schliesslich in reines Gelb übergeht; am Boden der nach kurzer Zeit trüben Flüssigkeit ist ein wenig dunkles Harz abgeschieden. Sendet man jetzt einen Dampfstrom durch die Lösung, so nimmt derselbe 0.4 g reines Anthranil mit sich; es wurde aus dem Destillat in bekannter Weise isoliert und in alkoholischer Lösung in die Sublimatverbindung übergeführt. Letztere war ohne Weiteres analysenrein (Schmp. 178.5°):

0.1723 g Sbst.: 6.3 ccm N (17°, 726 mm).

$C_7H_9NOHgCl_2$ . Ber. N 3.6. Gef. N 4.04.

Die vom Anthranil befreite und kochend von etwa 0.2 g dunklem Harz abfiltrirte wässrige Lösung setzte beim Erkalten 0.35 g *o*-Azoxybenzylalkohol in Form haarfeiner, schwach gelblicher, langer Nadeln ab.

0.1102 g Sbst.: 10.95 ccm N (16°, 729 mm).

$C_{14}H_{14}N_2O_3$ . Ber. N 10.86. Gef. N 11.04.

Wie leicht sich Azoxyverbindungen aus aromatischen Nitrosokörpern bilden, ist ja aus früheren Arbeiten hinreichend bekannt.

Hrn. Dr. Leo Rudolf danke ich für seine vortreffliche Assistenz.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

### 163. W. H. Perkin jun: Ueber den Abbau des Brasilins.

(Eingegangen am 11. Februar 1903.)

Unter diesem Titel erschien in diesen Berichten im August letzten Jahres (Seite 2946) eine kurze Notiz, in welcher ich darauf aufmerksam machte, dass Kostanecki und Paul bei der Veröffentlichung ihrer Abhandlung »Ueber den Abbau des Brasilins« (diese Ber. 35, 2608 [1902]) meine Notiz über den gleichen Gegenstand nicht kannten, welche kurz zuvor in den Proceedings of the Chemical Society (18, 147 [1902]) erschienen war. Ich würde diese Angelegenheit nicht nochmals erwähnt haben, wenn nicht Kostanecki in einer neueren Abhandlung (diese Berichte 35, 4285 [1902]) einige Bemerkungen gemacht hätte, welche zu berichtigen ich für nöthig halte.

Seine Abhandlung enthält auf Seite 4287 die folgenden Worte: »Wenn die experimentellen Angaben Perkin's auch nach drei Jahren nicht controllirt werden dürften, so wären seine Einwände zuweilen überhaupt nicht zu prüfen«.

Es ist wohl kaum notwendig zu erwähnen, dass ich niemals Anstoss daran genommen habe, dass meine Resultate controllirt werden. Dem wahren Forscher kann es nur Freude bereiten, wenn seine Arbeiten von Collegen controllirt werden, weil eventuelle experimentelle Fehler, welche selbst in den sorgfältigsten wissenschaftlichen Arbeiten nicht ausgeschlossen sind, auf diese Weise oft herausgefunden und corrigirt werden können und ihre Uebertragung in die Litteratur dadurch vermieden wird.

Unmittelbar unter den oben angeführten Zeilen finden sich die Sätze: »Kostanecki und Lampe haben lange gearbeitet, ehe sie ihr Chromsäure-Oxydationsproduct mit dem »Trimethylbrasilon« Perkin's identificiren konnten wegen der uncorrecten Angaben, die Gilbody und Perkin über diese Substanz gemacht haben. Herzig, der dasselbe Oxydationsproduct isolirt hat, konnte es mit dem Perkin'schen »Trimethylbrasilon« nicht sicher identificiren und hat es als » $\beta$ -Trimethylbrasilon« beschrieben.«

Wie Herzig angiebt (Monatshefte für Chemie 23, 175 [1902]) stimmt das Verhalten seines Productes mit demjenigen des Trimethylbrasilons von Perkin und Gilbody bis auf die Zersetzungstemperatur vollkommen überein.

Darüber schreibt er wie folgt: »Erhitzt man das  $\beta$ -Trimethylbrasilon direct, so beginnt es bei 150° unter Aufschäumen zu schmelzen, bei 160° ist es vollkommen geschmolzen.«

Ich glaube das Richtige zu treffen, wenn ich annehme, dass der Grund der auch von Kostanecki bemerkten Schwierigkeiten dem Umstande zuzuschreiben ist, dass er den Schmelzpunkt 165° fand, während Gilbody und ich den Schmelzpunkt des Trimethylbrasilons zu 191° angegeben haben.

Wenn man Trimethylbrasilon genau nach unseren Angaben herstellt (Journ. Chem. Soc. 81, 1041 [1902]), so schmilzt es, wenn die Bestimmung auf gewöhnlichem Wege gemacht wird, bei 184–187°. Da sich jedoch Trimethylbrasilon bei dieser Temperatur zersetzt, so ist es nicht möglich, einen scharfen Schmelzpunkt anzugeben. Damit aber ein möglichst genauer Werth erhalten wird, wurden verschiedene Bestimmungen gemacht, bei welchen Capillar-Röhrchen schnell in Schwefelsäure, die in den verschiedenen Experimenten von 180–191° erhitzt war, gebracht wurden. Der auf diesem Wege gefundene Schmelzpunkt war 191°, und die Richtigkeit dieser Bestimmung ist von unabhängigen Beobachtern wiederholt bestätigt worden. Von »uncorrecten Angaben« meinerseits kann daher keine Rede sein.

Der nächste Satz in der Abhandlung von Kostanecki ist der folgende: »Wir glauben vielmehr, dass Hr. W. H. Perkin sich an

den unter Fachgenossen herrschenden Usus nicht gehalten hat, als er trotz der Ankündigungen von Bollina, Kostanecki und Tambor, an die Bearbeitung der Spaltungsproducte des Nitrobrasilintrimethylätherdiols wieder herantrat u. s. w.

Es ist schwer zu verstehen, was mit dieser Bemerkung eigentlich gemeint ist. Nicht nur das Trimethylbrasilon, sondern auch die oben erwähnte Nitroverbindung, sowie deren Spaltungsproducte (vergl. Hertzig, diese Berichte 36, 399 und 400 [1903]) wurden zuerst von Gilbody und mir im Jahre 1899 dargestellt.

Kostanecki wird doch wohl sicherlich den Entdeckern einer vollkommen neuen Reihe von Verbindungen, wie die oben erwähnten, nicht das Recht bestreiten wollen, ihre Untersuchungen fortzusetzen, selbst wenn dieselben 3 Jahre in Anspruch nehmen sollten.

Kostanecki wird finden, wenn er die Literatur nachliest, dass meine Untersuchungen über Brasilin und Hämatoxylin ohne Unterbrechung fortgesetzt worden sind. Seine Bemerkung »wieder herantrat« ist daher jedenfalls vollkommen unzutreffend. Fraglich aber erscheint es mir, ob Kostanecki sich an den »unter Fachgenossen herrschenden Usus« hielt, als er seine Arbeit über Trimethylbrasilon begann, ohne eine Verständigung mit mir zu suchen.

Meinerseits betrachte ich diese Sache jetzt als erledigt und werde daher keinen Antheil an einer weiteren Discussion nehmen.

Manchester. Owens College.

#### 164. Johannes Thiele und Oscar Giese: Ueber Condensationsproducte der $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure.

(Eingegangen am 9. März 1903.)

Die Condensirbarkeit des Cyclopentadiens, Indens und Fluorens<sup>1)</sup>

scheint durch den fünfgliedrigen Ring  $\text{C}:\text{C}.\text{CH}_2.\text{C}:\text{C}$  bedingt zu sein, da sie sich bei dem Tropoliden<sup>2)</sup> nicht wiederfindet. Ebenso wenig sind nach Versuchen des Hrn. Albrecht<sup>3)</sup> das Dihydronaphthalin,

<sup>1)</sup> Marckwald, diese Berichte 28, 1503 [1895]. Wislicenus, diese Berichte 33, 771 [1900]. Thiele, diese Berichte 33, 666, 851, 3395 [1900].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 319, 226.

<sup>3)</sup> Inauguraldissertation München 1902. Die Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden. Zu ähnlichen Resultaten ist auch Hr. Prof. Duden gelangt (Privatmittheilung).