

155. August Klages: Hrn. C. Hell zur Erwiderung.

(Eingegangen am 13. Februar 1905.)

Beweise durch Analogieschluss sind stets unsicher. Deshalb ist es unzulässig, sie zur Kritik bereits vorliegender experimenteller Arbeiten anderer Forscher heranzuziehen, so lange der Kritisirende sich nicht der Mühe unterzogen hat, die Versuche, an denen er Kritik übt, auch wirklich zu wiederholen. Diese Arbeit hat Hr. C. Hell¹⁾ sich erspart; er schreibt aber trotzdem über das von mir dargestellte 4-Methoxyphenyl-äthyl-carbinol, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$: »Ueber dieses Carbinol liegen schon Angaben von Klages vor, welcher es durch Reduction des Propionylanisols erhielt und als ein unter 16 mm Druck bei 141—142° ohne Zersetzung siedendes Oel beschreibt (Hell, 140—143° bei 16 mm). Klages will ferner durch Behandlung mit Phenylisocyanat das Phenylurethan, und durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das Acetat des Carbinols erhalten haben.« Hr. Hell hat das *p*-Methoxyphenyläthylcarbinol nicht nach der von mir angegebenen Vorschrift, sondern aus Anisaldehyd und Bromäthylmagnesium nach der Grignard'schen Reaction gewonnen. Da er weder ein Phenylisocyanatderivat, noch Acetat aus seinem Carbinol erhalten konnte, so bezweifelt er, trotz der von mir angeführten Analysen, die Richtigkeit meiner Beobachtungen, statt einfach zu folgern: die Carbinole sind in Bezug auf die Esterbildung und die Bildung des Phenylurethans verschieden.

Ich habe nun meine Versuche wiederholt und meine früheren Beobachtungen²⁾ in allen Stücken bestätigt gefunden.

20 g Propionylanisol wurden mit 20 g Natrium und absolutem Alkohol reducirt. Das erhaltene Product destillirt von 118—153° bei 18 mm, ziemlich gleichmässig steigend:

I. Fraction 118—124°, II. Fraction 124—132°, III. Fraction 132—138°,
IV. » 138—144°, V. » 144—155°.

Fraction IV (4 g) wurde mit dem gleichen Volumen frisch destillirten Phenylisocyanats und dem doppelten Volumen Ligroin versetzt. Die klare Lösung wurde in Eis gestellt. Sie trübte sich nach einiger Zeit unter Abscheidung eines Oeles, aus dem sich über Nacht sehr harte, kugelige, erbsengrosse Krystallaggregate abschieden. Auch Fraction III gab reichliche Ausscheidungen des Phenylurethans, als das sich neben Diphenylharnstoff abscheidende Oel mit einer Spur der Krystalle geimpft wurde. Ausbeute 3.8 g Phenylurethan, das

¹⁾ Diese Berichte 37, 4188 [1904]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2262 [1902].

bei Benzol leicht löslich war und bei 71—72° schmolz. Aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther wurde es, genau wie s. Z. angegeben, in derben Tafeln vom Schmp. 74° erhalten.

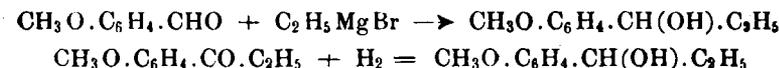
0.1301 g Sbst.: 6 ccm N (23°, 756 mm). — 0.2392 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 765 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$. Ber. N 4.92. Gef. N 5.17, 5.03.

Für das Acetat, das aus dem Carbinol durch Kochen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid bereitet wurde, fand ich den Sdp. 154—156° bei 21 mm (angegeben 156° bei 20 mm). Die nochmals ausgeführte Analyse stellte das Vorliegen des Acetates ausser allen Zweifel.

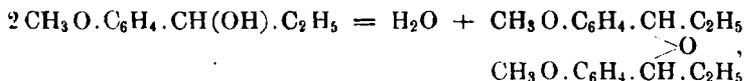
Schliesslich bemerke ich, dass auch das von mir dargestellte *p*-Aethoxyphenyl-äthyl-carbinol, $C_2H_5O.C_6H_4.CH(OH).C_2H_5$, ein gut charakterisiertes Phenylurethan und Acetat¹⁾ liefert, was mit den von Hell und Hoffmann²⁾ entwickelten Anschauungen in Widerspruch steht.

Da ich keinen Anlass nehme, an der Richtigkeit der Beobachtungen, die Hell an dem aus Anisaldehyd gewonnenen Carbinol gemacht hat, zu zweifeln, so liegt hier eine Verschiedenheit der nach den beiden Reactionen erhaltenen Carbinole:



vor, die, wenn die Constitution der beiden Carbinole wirklich dieselbe ist, sehr bemerkenswerth wäre. Ich behalte mir daher ausdrücklich das weitere Studium dieser Frage vor.

Lässt man auf Anisaldehyd (1 Mol.) Bromäthylmagnesium (2 Mol.) in der Kälte einwirken und zersetzt das Reactionsproduct mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure³⁾, so erhält man als Hauptproduct den Aether des Methoxyphenyl-äthyl-carbinols:



ein farbloses Oel von der Consistenz des Glycerins. Sdp. 215—216° (i. D.) bei 17 mm Druck.

0.1527 g Sbst.: 0.4279 g CO₂, 0.1231 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 0.4573 g CO₂, 0.1322 g H₂O.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2264 [1902]. ²⁾ l. c.

³⁾ Vergl. Hell, diese Berichte 37, 4190 [1904].

0.5032 g Sbst.: 23.19 g Benzol, 0.185° Erhöhung.

$n_D^{17} = 1.5394$, $d_4^{17} = 1.057$.

$C_{20}H_{28}O_3$. Ber. C 76.40, H 8.3, M.-G. 314, M.-R. 92.64.

Gef. » 76.43, 76.2, » 9.0, 9.0, » 306, » 93.09.

Heidelberg, Chem. Laboratorium der Universität, Februar 1905.

156. A. Werner: Beitrag zum Ausbau des periodischen Systems.

(Eingeg. am 6. Februar 1905; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Da sich das hauptsächlich von Newlands, Mendelejeff und Lothar Meyer entwickelte periodische System als der umfassendste Ausdruck für die Systematik der Elemente erwiesen hat, dennoch aber nicht alle wirklichen oder scheinbaren Analogien in den Eigenschaften der Elemente zum Ausdruck zu bringen vermag, so hat man sehr oft versucht, durch Umformung der ursprünglichen Anordnungen von Mendelejeff und L. Meyer, noch mehr Beziehungen zwischen den Elementen hervorzuheben. Für diese Umformungen waren hauptsächlich zwei Gesichtspunkte bestimmend. Einerseits suchte man den hypothetischen Begriff der Abstammung der Elemente von einem Urelement auch in der periodischen Anordnung zur Geltung zu bringen, und andererseits strebte man darnach, die Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Unterbringung einer Reihe von Elementen, z. B. derjenigen der seltenen Erden, in das System von Mendelejeff und L. Meyer entgegenstellen. Auf die Bestrebungen der ersten Art gehen wir hier nicht ein. Dagegen mögen im Folgenden die Schwierigkeiten, denen die Einreihung bestimmter Elemente in das periodische System begegnet, näher erörtert werden, um daran anschliessend zu zeigen, in welcher Weise dieselben vielleicht gehoben werden können.

Die von Ramsay entdeckten Edelgase finden bekanntlich eine zweckentsprechende Stelle als eine den Halogenen sich anschliessende Elementengruppe, welche Stellung ihnen auch auf Grund ihrer Atomvolumina zugesprochen werden muss. Dagegen erscheint die Einreihung der Metalle der Eisengruppe und der seltenen Erdmetalle auch heute noch als fast unmöglich. Die meisten der hierbei auftretenden Schwierigkeiten sind jedoch sicher nicht principieller Natur, d. h. nicht im Wesen der betreffenden Metalle begründet, sondern ergeben sich auf Grund der zur Verdeutlichung