

ganz geringem Maasse vor sich. Die Temperatur blieb nicht bei 232° stehen, sondern stieg constant von 220—261°, bei welcher Temperatur die Hauptfraction übergang, und welche deshalb als der Siedepunkt des Carbinols unter gewöhnlichem Druck anzusehen ist. Immerhin zeigte das Destillat schon deutlichen Anisgeruch, was schon auf eine Wasserabspaltung hinweist. Zu einer vollständigen wurde dieselbe, wenn man dem Carbinol vor der Destillation auch nur einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zusetzte.

Mit diesem beständigeren Carbinol gelang es uns jetzt auch, das Phenylurethan vom Schmp. 74° zu erhalten, sodass wir in dieser Beziehung die Angaben von Klages bestätigen und unsere früher darüber ausgedrückten Zweifel als nicht berechtigt anerkennen müssen.

Die Eigenschaften des aus dem *p*-Carbinol erhältlichen *p*-Anethols sind bekannt. Es wurde weiterhin charakterisirt durch das von Wieland beschriebene *p*-Anetholpseudonitrosit und das zuerst von Tilden dargestellte *p*-Anetholnitrosochlorid.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule. April 1905.

287. Carl Hell: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Wie aus der vorhergehenden Abhandlung ersichtlich ist, haben sich die Widersprüche, welche zwischen den Angaben des Hrn. Klages und mir über das Verhalten des *p*-Methoxyphenyl-äthyl-carbinols, je nachdem es aus Anisylpropionyl durch Reduction mit Natrium und Alkohol (Klages) oder nach der Grignard'schen Synthese aus Anisaldehyd und Aethylmagnesiumbromid (Hell und Hofmann) dargestellt wurde, durch den Einfluss, welchen kleine Mengen von Säuren ausüben, in sachlicher Beziehung aufgeklärt. Es bleibt mir nur noch übrig, auf die persönlichen Angriffe, welche Hr. Klages in seinen beiden Abhandlungen ¹⁾ gegen mich zu richten für gut findet, zu antworten.

Hr. Klages glaubt, dass die Kritik, welche ich an seinen experimentellen Arbeiten geübt habe, auf Grund von Analogieschlüssen geschehen sei, wie dies aus dem an die Spitze seiner Erwiderung gestellten Satze: »Beweise durch Analogieschluss sind stets unzuverlässig« hervorgeht.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1447 [1904]; 38, 912 [1905].

Dies ist jedoch ein grosser Irrthum. Die Wahrheit dieses Satzes habe ich schon zu einer Zeit erkannt und danach gehandelt, als noch keine Mittheilungen des Hrn. Klages in den »Berichten« erschienen sind, und ich muss mich daher aufs entschiedenste dagegen verwahren, dass ich diesmal meinen Grundsätzen untreu geworden sei.

Der Grund, warum ich die Richtigkeit und Zuverlässigkeit seiner Angaben in Zweifel zu ziehen mir erlaubte, liegt hauptsächlich in seinen Analysenangaben, und in dieser Hinsicht muthet es mich geradezu sonderbar an, wenn Hr. Klages sich (S. 912) beschwert, dass ich die Richtigkeit seiner Beobachtungen trotz der von ihm angeführten Analysen bezweifle, und dieses Argument in gesperrter Schrift hervorhebt, um mein Vergehen, Zweifel an der Unfehlbarkeit seiner Analysen gehabt zu haben, noch schwärzer erscheinen zu lassen.

Es thut mir leid, Hrn. Klages nochmals darauf hinweisen zu müssen, dass es gerade die von ihm mitgetheilte Analyse des Methoxyphenyläthylcarbinols war, welche Zweifel und Misstrauen gegen die Zuverlässigkeit seiner Beobachtungen in mir hervorgerufen hat.

Hr. Klages giebt für die von ihm ausgeführte Analyse der in Frage stehenden, von ihm 1-Propylol-(1')-4-Methoxybenzol genannten Verbindung folgende Zahlen an (diese Berichte 35, 2263 [1902]):

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 74.16, H 7.86.

Gef. » 74.47, » 7.86.

Die Formel $C_{10}H_{14}O_2$ verlangt aber C 72.29, H 8.43. Hr. Klages hat somit mehr als 2 pCt. C zu viel und nahezu 0.6 pCt. H zu wenig gefunden. Wer darf uns daher einen Vorwurf machen, wenn wir auf Grund von solchen Analysen zu der Meinung kommen konnten, dass Hr. Klages gleichfalls ein Product in Händen hatte, das schon zum Theil in das Anethol übergegangen war, und wir uns nicht veranlasst sahen, die Klages'schen Versuche zu wiederholen?

Hr. Klages scheint, wie es aus dem gereizten Ton seiner Publicationen über arylirte Aethylene und ihre Reduction zu Arylparaffinen ¹⁾, sowie aus seiner Erwiderung ²⁾ auf unsere Arbeit über *p*-Methoxyphenyläthylcarbinol ³⁾ hervorgeht, die Ansicht zu haben, dass ich mich auf illoyale Weise in ein Arbeitsgebiet eingedrängt habe, das zu bearbeiten er für sein ausschliessliches Recht beansprucht. Diesen Ansprüchen gegenüber möchte ich nur hervorheben, dass ich mich schon seit 1885 mit Untersuchungen über Anethol, Eugenol, Safrol und deren Isomeren beschäftigt, dass noch weitere Untersuchungen über aromatische Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten, die in

¹⁾ Diese Berichte 37, 1447 [1904].

²⁾ Diese Berichte 38, 912 [1905].

³⁾ Diese Berichte 37, 1488 [1904].

verschiedenen Dissertationen und Preisaufgaben eine allerdings beschränkte Veröffentlichung erfahren haben, in meinem Laboratorium ausgeführt worden sind, dass ich ferner mich schon seit vielen Jahren mit der Auffindung einer ausgiebigen Methode über Darstellung von Stilbenen, die ja zu den oben erwähnten Verbindungen in nächster verwandtschaftlicher Beziehung stehen, abgeplagt habe. Als daher Grignard seine so einfache und expeditiv Methode aufgefunden hatte, war es da nicht natürlich, dass ich mich derselben bediente, um das schon so lange Erstrebte zu erreichen? Es entspricht somit nicht den thatsächlichen Verhältnissen, wenn Hr. Klages angiebt, dass ich mich erst neuerdings mit diesem Gegenstand beschäftige.

Wenn Hr. Klages meint, dass er für ein grosses Gebiet von Verbindungen, welche nach einer typischen Reaction, die gar nicht von ihm, sondern von einem andern Forscher herrührt, dargestellt werden können, ein Monopol besitze, und sich geärgert fühlt, dass von anderer Seite und von anderem Standpunkt aus ähnliche Versuche unternommen werden, so möchte ich gegen derartige Monopolisirungsbestrebungen, welche gewiss nicht für die Wissenschaft förderlich sind, energische Verwahrung einlegen.

Auf einige weitere Bemerkungen des Hrn. Klages, welche geeignet sein könnten, den Werth meiner Arbeiten herabzusetzen, will ich nur kurz eingehen.

In Bezug auf die Darstellung des Benzylmagnesiumchlorids, der ich eine »Berichte«-Seite gewidmet haben soll, was, nebenbei gesagt, nicht richtig ist, habe ich zu bemerken, dass es bei der Darstellung desselben vor allem auf völligen Ausschluss des Wassers ankommt. Mit Aether, der nicht frisch über Natrium destillirt war, oder nicht ganz trockenem Benzylchlorid geht die Reaction nicht oder äusserst träge von statten. Schliesst man aber sorgfältig alle Feuchtigkeit aus, wendet man frisch destillirtes Benzylchlorid und frisch über Natrium destillirtes Aether an, so tritt die Reaction auch ohne vorhergehendes Erwärmen schon nach wenigen Minuten ein und ist in kurzer Zeit vollendet. Ein Zusatz von jodhaltigem Jodmethyl, wie Klages empfiehlt, ist nicht erforderlich.

Weiter führt Hr. Klages an, dass die Unbeständigkeit der Dibromide von 1.1-diarylrten Aethylenen schon vor 30 Jahren von Hepp beobachtet wurde, und dass ich diese Beobachtung neuerdings bestätigthabe. Wenn Hr. Klages damit andeuten will, dass ich mit meinen Untersuchungen eine längst bekannte Thatsache wieder aufgewärmt habe, so ist darauf zu erwidern, dass die Beobachtung, dass gewisse Dibromide unbeständig, andere dagegen beständig sind, nicht nur von Hepp und mir, sondern auch schon von anderen Forschern gemacht wurde, dass es jedoch einen Unterschied bedeutet, ob man einfach

diese Beobachtungen anführt, oder ob man durch systematisch angestellte Versuche bestrebt ist, die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens zu ergründen.

Sehr bezeichnend für die ganze Denk- und Sinnesweise meines Gegners ist auch die von ihm in seiner neuesten Erwiderung gemachte Bemerkung, dass er sich ganz ausdrücklich das weitere Studium der Frage wegen der Verschiedenheit der auf verschiedenem Wege dargestellten Carbinole vorbehalte! Ich bin der Ansicht, dass er mir nicht verbieten kann, auch das meinige zur Aufklärung beizutragen.

Auf weitere Widersprüche, die mir bei der Untersuchung anderer Verbindungen, die auch von Hrn. Klages dargestellt wurden, aufgefallen sind, werde ich bei passender Gelegenheit zurückkommen.

Ich schliesse diese Polemik mit dem Wunsch, dass mein Gegner mit der Zeit zu einer objectiveren Beurtheilung der Leistungen anderer gelangen und sich daran gewöhnen möchte, der eigenen Unfehlbarkeit weniger zu vertrauen.

Stuttgart, Laboratorium für allgemeine Chemie der technischen Hochschule, April 1905.

288. Br. Pawlewski:

Ueber einige Derivate der Anthranilsäure.

(Eingegangen am 15. April 1905.)

Bei weiterer¹⁾ Untersuchung der Anthranilsäure habe ich eine Reihe neuer Körper erhalten und über einige von ihnen will ich hier berichten.

N-Phenylsulfon-anthranilsäure, $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, habe ich erhalten durch einstündiges Erwärmen auf Siedetemperatur der Lösung einer molekularen Mischung von Anthranilsäure und Benzolsulfochlorid in Xylol. Nach Beendigung der Reaction wurde das Product bis zum Trocknen abgedampft und der Rückstand einige Male aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. Es wurden dicke, lange, federförmige, vollkommen farblose Krystalle erhalten, welche bei 214—215° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit zusammenschmolzen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_4\text{S}$. Ber. C 56.31, H 3.97, N 5.05, S 11.55.

Gef. » 55.82, » 4.19, » 5.29, » 11.72.

Dieser Körper ist in kaltem Wasser fast unlöslich; im heissen löst er sich nur unmerklich. In concentrirter Schwefelsäure ist er

¹⁾ Diese Berichte 37, 593 [1904].