

438. A. Hantzsch: Ueber Pseudosäuren. Antwort auf Hrn. Euler's Kritik.

(Eingegangen am 24. Juli 1906.)

Gegenüber Hrn. Euler's letzten Bemerkungen über Pseudosäuren<sup>1)</sup> beschränke ich mich auf eine kurze Berichtigung des Wesentlichen. Hr. Euler hält an der Spitze seiner Antwort als kurzes Resumé seines Standpunktes folgende Sätze aufrecht:

1. Die Hantzsch'schen Merkmale (der Pseudosäuren) entbehren der theoretischen Begründung.

2. Diesen Merkmalen kommt nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu.

Da Hr. Euler »nicht sehen kann, dass ich etwas zur Widerlegung dieser Sätze beigebracht habe«, will ich dies nur für einen Fall nachholen und damit diese apodiktisch aufgestellten Sätze auf ihren wahren Werth zurückführen.

Zu 1. Die von mir entdeckten langsamen Neutralisationsphänomene können nach meiner Ueberzeugung garnicht anders als durch intramolekulare Umlagerung erklärt werden; sie bilden also nach allgemein üblicher Ausdrucksweise einen Beweis oder ein entscheidendes Kriterium für diesen Vorgang, also für die Existenz der Pseudosäuren. Wenn dieses Merkmal nach Euler's Ausspruch der theoretischen Begründung entbehrt, so hätte Hr. Euler die Pflicht, diesen Ausspruch zu begründen. Da dies nicht geschehen ist und nach meiner Ueberzeugung auch nicht geschehen kann, so ist der obige Satz 1 in seiner Allgemeinheit ungerechtfertigt und unrichtig.

Zu 2. Diesen Merkmalen soll also zweitens keine entscheidende Bedeutung zukommen — und zwar nach Hrn. Euler's Auffassung sogar nach meinem eigenen Geständniss, weil ich selbst geäußert habe, dass »keiner meiner Sätze in dem Sinne umzukehren und zu verallgemeinern ist, dass er für alle Pseudosäuren gültig wäre«.

Um dies wieder auf die langsamen Neutralisationsphänomene anzuwenden, so vertritt Hr. Euler also (und unterstellt mir durch Missdeutung des zuletzt citirten Satzes) die Ansicht, dass diese Erscheinung, weil sie nicht bei allen Pseudosäuren nachgewiesen oder beobachtet werden kann, kein »entscheidendes Kriterium« sei.

Da es ihm also »nicht verständlich ist, wie ich mit diesem Kriterium die Zugehörigkeit von Körpern zu den Pseudosäuren beweisen will«, so sei dies für Hrn. Euler an einem bekannteren Beispiel erläutert. Optische Activität ist nicht bei allen Verbindungen mit einem

<sup>1)</sup> Diese Berichte 39, 2265 [1906].

asymmetri-schen Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atom nachgewiesen, genau wie langsame Neutralisationsphänomene nicht bei allen Pseudosäuren. Nach Hrn. Euler's Standpunkt wäre also deshalb die optische Activität von Kohlenstoff- oder Stickstoff-Verbindungen kein entscheidendes Kriterium für das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoff- oder Stickstoff-Atoms, genau wie langsame Neutralisationsphänomene deshalb, weil sie nicht bei allen Pseudosäuren nachgewiesen sind, kein entscheidendes Kriterium für die Zugehörigkeit der Stoffe zu den Pseudosäuren sein sollen. Thatsächlich liegt die Sache natürlich so, dass wie hier die Inactivität, so dort das (anscheinende) Fehlen langsamer Neutralisationsphänomene auf spontane oder unmessbar grosse Umwandlungsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Die von mir in diesem Sinne betonte Nicht-Umkehrbarkeit gilt eben bekanntlich nach den Gesetzen der Logik für alle solche Sätze, ohne, wie Hr. Euler glaubt, dadurch deren Beweiskraft im geringsten zu beeinträchtigen. Wenn also alle diese Sätze ausnahmslos als »Regeln ohne allgemeine Gültigkeit« hingestellt werden, so zeigt dies nur, dass der Autor einer solchen Kritik trotz der Betonung seines exacten Standpunktes leider an die Grundlagen seiner eigenen Kritik einen exacten Maassstab nicht angelegt hat.

Um einen zweiten analogen Fall nur ganz kurz zu berühren, so hätte auch Hr. Euler bei seiner allgemeinen Kritik meiner Arbeiten über Pseudosäuren nicht nur nicht »keine Veranlassung«, sondern die Pflicht gehabt, auch meine Arbeiten über die Beziehungen zwischen Körperfarbe und Constitution zu berücksichtigen, zumal er daselbst mit keinem Worte, sondern erst nachträglich in einer Fussnote am Schluss seiner zweiten Arbeit (loc. cit. S. 2269) nebenbei bemerkt, dass sich seine »Mittheilung nur auf die für Lösungen gültigen physikalisch-chemischen Kriterien von Hantzsch bezog« (oder vielmehr beziehen sollte).

Nach alledem kann ich mich begüßen, zu erklären, dass auch Hrn. Euler's letzte Bemerkungen auf einem ähnlichen Missverständniß beruhen, wie seine früheren Missdeutungen meiner Arbeiten über die Kakodylsäure, und endlich, dass andere von ihm betonte Divergenzpunkte, wie die über die wahre Stärke der aus den Pseudosäuren hervorgehenden echten Säuren, ebenso erst noch durch Versuche aufzuklären sind, wie der von ihm noch zu erbringende Nachweis von der amphoteren Natur der Oximidoketone, die zugleich Pseudosäuren sind.

Ich habe daher nur noch, dem Wunsche des Hrn. Euler entsprechend, mit Bezug auf seinen »unrichtig angestellten Versuch« zu erklären, was ich unter einem solchen verstehe. Hr. Euler hat unter bestimmten Bedingungen die anscheinend momentane Bildung des Ammoniumsalzes aus Phenylnitramin und Ammoniak beobachtet.

Dieser Versuch ist, wie gern bestätigt wird und auch nicht anders zu erwarten war, richtig. Allein Hr. Euler hat aus diesem richtigen speciellen Versuch — im Gegensatz zu den veröffentlichten Angaben von Dollfus und mir — generell gefolgert, dass Diazobenzolsäure ebenso rasch wie Benzoësäure als Ammoniumsalz gefällt werde. Dies ist unrichtig; folglich ist Hrn. Euler's Versuch »unrichtig angestellt«.

Wenn aber Hr. Euler deshalb, weil ich über die Reaction zwischen Diazobenzolsäure und Ammoniak keine absolut genaue Angaben gemacht habe, »diese Art, experimentelle Divergenzen zu behandeln, nicht für nützlich hält«, so ist es meines Erachtens nicht nur nützlich, sondern unbedingt erforderlich, dass experimentelle Divergenzen erst durch Aenderung der Versuchsbedingungen möglichst aufgeklärt werden sollten, ehe man sie in der Oeffentlichkeit zu Schlussfolgerungen benutzt, die sich nachher als unrichtig erweisen.

Uebrigens lasse ich die genauen Angaben auf Wunsch folgen: Setzt man nicht nach Euler eine 0.03-n. Lösung von Ammoniak in Benzol, sondern eine etwa zehnmal so verdünnte Lösung tropfenweise unter Schütteln zu einer nach Euler bereiteten Lösung von Phenyl-nitramin in Benzol, so wird das Ammoniumsalz aus der kurze Zeit klar bleibenden Flüssigkeit langsam gefällt, während unter gleichen Bedingungen das Ammoniumsalz der Benzoësäure sofort gefällt wird.

Zum Schluss will ich aber gern erklären, dass die Mitarbeiterschaft eines so tüchtigen Physikochemikers wie des Hrn. Euler an der Förderung des grossen und noch sehr entwickelungsbedürftigen Gebietes der intramolekularen Umlagerungen nur zu begrüßen ist, wenn sie sich künftig von ungerechtfertigten Verallgemeinerungen freihält.

#### 439. Joh. Howitz und Paul Nöther: Ueber Halogenderivate des *o*-Toluchinolins und über Nitro-*o*-Chinolinaldehyd.

(Eingegangen am 30. Juli 1906.)

Der von dem Einen<sup>1)</sup> von uns aus dem  $\omega$ -Jod-*o*-Toluchinolin durch Oxydation mit Salpetersäure zuerst dargestellte und in Gemeinschaft mit W. Schwenk<sup>2)</sup> in seinen Eigenschaften eingehender studirte *o*-Chinolinaldehyd scheint sich nach den üblichen Methoden nicht nitriren zu lassen; wenigstens ist es uns trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, eine Nitrogruppe auf directem Wege einzuführen. Dagegen schien es uns wohl möglich, auf einem Umwege zu einem Nitro-*o*-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1273 [1902].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 38, 1280 [1905].