

Verbindung ist das Trifluorochrom, welches konstitutionell folgendermaßen zu schreiben ist: $2 \left[\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{OH}_2)_3 \\ \text{Fl}_3 \end{array} \right] + 1 \text{H}_2\text{O}$. Die drei letzten Chromfluoridhydrate haben grüne Farbe. Das in der Literatur beschriebene Hydrat mit 4 Molekülen Wasser haben wir bis jetzt noch nicht untersucht.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1908.

**659. Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel:
Notiz zu »Bemerkungen« von G. Minunni.**

(Eingegangen am 25. November 1908.)

Wir¹⁾ hatten 1903 durch Oxydation von *m*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon mit Amylnitrit u. a. drei (oder wahrscheinlich vier) Isomere von der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_6$ erhalten, von denen »unerwarteter Weise kein einziges in seinen Eigenschaften den Angaben entsprach, welche Minunni²⁾ über die beiden, unter gleichen Bedingungen von ihm (1897) erhaltenen Substanzen von obiger Formel gemacht hat.«

1904 veröffentlichte³⁾ Minunni »Bemerkungen zu einer Arbeit von Bamberger und Pemsel«, denen zufolge seine und unsere Produkte — letztere hatten wir als I und III bezeichnet — »vollkommen identisch« sind.

Wir halten die Richtigkeit dieses Ausspruchs trotz erheblicher Unterschiede⁴⁾ in den beiderseitigen Angaben nicht für unmöglich

¹⁾ Diese Berichte 36, 92. [1903].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 27, II, 222—224 [1897].]

³⁾ loc. cit. 34, II, 1904. — Die sonst von Minunni beim Hydrotetrazon angeführten Zahlen (140°, 150°) sind Zersetzungangaben, da die Substanz in ein auf 210° bzw. 190° vorgeheiztes Bad getaucht wurde.

⁴⁾ Wir erinnern u. a. daran, daß unser I vollständig unter lebhaftem Aufschäumen schmolz, ohne Umlagerungserscheinungen zu zeigen, wie sie von Minunni konstatiert wurden. Ferner fanden wir, daß III durch einstündige Behandlung mit kochendem Benzol oder Eisessig in IV umgelagert wird, während Minunni sein Dehydrohydrazon, das mit III identisch sein soll, »durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Benzol reinigte und, da die Substanz sich darin sehr schwer löst, einen Überschuß des Lösungsmittels anzuwenden und dann die Lösung einzuengen empfiehlt.« Die von uns beobachtete Isomerisation muß Minunni, wenn nicht bei seiner ersten Arbeit, dann doch wenigstens bei deren Kontrolle beobachtet haben. Solche wichtigen

und fügen hinzu, daß wir uns nicht für befugt hielten, das Inkognito der Minunnischen Substanz zu lüften, da es sich um Differenzen handelt, welche die Grenze des Erlaubten doch etwas stark überschreiten. Hier die Gegenüberstellung einiger Eigenschaften der vier Substanzen:

<p>Körper I. (Bamberger und Pemsel) Schmp. 166° (Bad 150°). Je nach Erhitzungsart etwas variabel.</p>	<p>Di-<i>m</i>-nitrobenzal-di- (Minunni.) phenyl-hydrotetrazon Schmp. 147°, 148°¹⁾, langsam erwärmt. (Nicht vollständiges Schmelzen wegen Umlagerung in einen neuen Körper.)</p>
<p>Körper III. (Bamberger und Pemsel.) Schmp. 216—217° (Bad 190). (Je nach Erhitzungsart etwas höher oder tiefer.) Löslichkeit in CHCl₃: ziemlich leicht schon in der Kälte.</p>	<p>Dehydro-<i>m</i>-nitrobenzal- phenylhydrazon. (Minunni.) Schmp. schwankt zwischen 190° und 194° je nach Heizgeschwindigkeit. (Nochmals S. 225 und S. 261 angegeben.) Löslichkeit in CHCl₃: kalt und wärm wenig löslich¹⁾.</p>

Wir bemerken ausdrücklich, daß es keine Schwierigkeiten bereitet, diese schön krystallisierenden Hydrazinderivate in ganz reinem Zustand und konstant schmelzend zu erhalten²⁾. Nach Minunni's Ausdrucksweise sollte man glauben, daß unsere Reinigungsmethoden recht kompliziert und mühsam sind. Aus diesen Berichten 36, 94 und 95 [1903] ist zu ersehen, daß dies nicht der Fall ist. Die Eigenschaften der reinen Präparate konnte Minunni überdies an Proben kennen lernen, die wir ihm lange vor seiner zweiten Publikation übersandt haben.

Nach dem Erscheinen unserer Arbeit vom Jahr 1903 hat Minunni seine ursprünglichen Angaben »auch zusammen mit Dr. Vassallo nochmals kontrolliert und vollständig bestätigt gefunden«. Dieser Satz würde, wenn er richtig wäre, nur beweisen, daß Minunni die Reinigung seiner Präparate auch mit Hilfe von Dr. Vassallo nicht gelungen ist. Aber der Satz ist nicht einmal richtig: in seiner ersten

Tatsachen werden von Minunni bei Diskussion der Identitätsfrage überhaupt nicht erwähnt; da er das von uns übersandte Präparat III zur Verfügung hatte, mußte er doch prüfen, ob das seinige sich ebenso verhält. Wie er unter diesen Umständen behaupten kann, daß wir »seine Resultate vollständig bestätigt hätten«, ist uns nicht verständlich.

¹⁾ In seiner letzten Arbeit (1904, nach dem Erscheinen der unserigen) bemerkt Minunni, daß diese Angabe seiner früheren Arbeit von 1897 auf einem Druckfehler beruhe, während sie im Arbeitsjournal richtig stehe.

²⁾ Minunni »konnte das Hydrotetrazon (I) nicht mit gleichmäßigem und konstantem Schmelzpunkt erhalten.«

Arbeit sagt Minunni vom Dehydro-*m*-nitrobenzalphenylhydrazon wörtlich:

Schmp. schwankt zwischen 190° und 194° je nach Geschwindigkeit des Erhitzens; in der zweiten Arbeit: »Schmp. 194° bei langsamem, 210–212° bei raschem Erhitzen. (Bad 190°.) Neue Bestimmung.«

Wir möchten in solchem Fall kaum von »völliger Bestätigung« sprechen.

Im übrigen enthalten Minunnis »Bemerkungen« eine Reihe von Unrichtigkeiten, deren Besprechung durch die Bedeutung des Gegenstandes nicht gerechtfertigt erscheint. Nur gegen einen, den Tatsachen direkt widersprechenden Satz erheben wir Einspruch:

»Obwohl Prof. Bamberger beharrlich¹⁾ versichert, meine Versuche wiederholt zu haben, hat er in Wirklichkeit meine ursprüngliche Arbeit zwar zitiert, meine Angaben aber nur zum kleinsten Teil befolgt.«

Jeder kann²⁾ sich überzeugen, daß wir Minunnis Versuch genau nach seiner Vorschrift wiederholt haben. Nur in der Art der Absonderung und Reinigung der Reaktionsprodukte gingen wir eigene Wege und zwar lediglich deshalb, weil Minunnis Verfahren der mechanischen Trennung unzuverlässig ist und ihn nach eigenem Zugeständnis nicht zu reinen Stoffen führte. Er gibt zu, daß

»ihm die mechanische Trennung der zwei Isomeren bei seiner Kontrollarbeit bisweilen ernste Schwierigkeiten bereitet hat« und daß *»sich das Hydro-tetrazon nicht immer und vollständig in jener Form . . . abscheidet, welche für die Trennung von Isomeren notwendig ist.«*

An einer anderen Stelle sagt er sogar:

»Es ist wahrscheinlich, daß sich durch die Methode der mechanischen Trennung . . . der beiden Isomeren und bloßer Krystallisation aus kochendem Benzol meine Produkte nicht zu dem Grade chemischer Reinheit habe bringen können, zu denen Bamberger durch . . . gelangt ist.«

Unter den sechs (vielleicht sogar sieben) von uns erhaltenen Körpern befindet sich auch eine von Minunni übersehene Säure ($\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NO}_2) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$)⁴⁾, die wir selbstredend mittels Lauge vom übrigen getrennt haben. Derartiger »Nichtbefolgungen« der Vorschrift haben wir uns allerdings schuldig gemacht.

Minunni hätte gut getan, die Identitätsfrage auf sich beruhen zu lassen, bis er seine Präparate gründlich gereinigt hat, und zwar unter

¹⁾ Unsere »beharrliche Versicherung« lautet folgendermaßen: »Wir wiederholten Minunnis Versuch und erhielten . . . (die und die Substanzen). Wir führten den Versuch 4-mal aus, zuerst mit käuflichem, später mit einem von uns selbst frisch destilliertem Amylnitrit; das Ergebnis war in allen Fällen dasselbe.«

²⁾ S. diese Berichte 36, 93 [1903]. ⁴⁾ Ibid. S. 95.

Benutzung der von uns empfohlenen Methoden, die er merkwürdigerweise auch bei seinen, nicht zum Ziel führenden Kontrollversuchen verschmähte. Wir kommen überhaupt auf die Frage nur deswegen zurück, weil wir die Richtigstellung ungenauer Angaben auf alle Fälle für nötig halten.

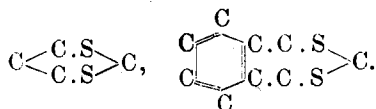
Daß wir Minunnis Mitteilung erst so spät beantworten (nach 4 Jahren), liegt an äußeren Umständen, die wir nicht ändern konnten. Für uns ist das Thema hiermit erledigt.

Zürich. Analyt.-chem. Lab. des Eidgenöss. Polytechnikums.

660. W. Autenrieth und Alfred Geyer: Über Pentamethylenmercaptan und vielgliedrige cyclische Mercaptole und Disulfone.

[Mittlg. aus d. med. Abt. d. Chem. Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 19. November 1908.)

Der eine von uns hat seinerzeit in Gemeinschaft mit K. Wolff¹⁾ und R. Hennings²⁾ eine ganze Reihe von cyclischen schwefelhaltigen Verbindungen, nämlich cyclische Mercaptole, Mercaptale und Disulfone, beschrieben, die sich sämtlich von dem folgenden sechs- bzw. sieben-gliedrigen schwefelhaltigen Ringsystem ableiten:



Derartige schwefelhaltige Substanzen werden leicht erhalten, wenn man Trimethylen- und *o*-Xylylenmercaptan mit Aldehyden oder Ketonen unter Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Reaktion bringt. Unter Austritt von Wasser wird das betreffende Kondensationsprodukt gebildet, das durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure in das entsprechende Disulfon übergeht.

Mit Hilfe der vor kurzem von J. von Braun³⁾ aufgefundenen, äußerst glatt verlaufenden Reaktion kann man jetzt leicht zu größeren Mengen von 1.5-Dibrom-pentan, $[\text{BrCH}_2]_5 \cdot \text{Br}$ gelangen. Im Hinblick auf die oben erwähnten Arbeiten des einen von uns lag der Ge-

¹⁾ W. Autenrieth und K. Wolff, diese Berichte **32**, 1375 [1899].

²⁾ W. Autenrieth und R. Hennings, diese Berichte **35**, 1388 [1902].

³⁾ J. von Braun, diese Berichte **37**, 3210 [1904].