

Das Hydrazon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und gibt darin mit Oxydationsmitteln eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in orange umschlägt. (Bülow'sche Reaktion.)

In gleicher Weise wurde das Jodmethylat des Dimethylaminoanils des Pyridyl-2-methanals mit Salzsäure und Phenylhydrazin behandelt. Die Spaltung ist auch hier momentan, dagegen verläuft die Kondensation zum Hydrazon langsamer und wird vorteilhaft durch Kochen gefördert. Das Hydrazon krystallisiert aus heißem Wasser in prachtvollen orangegelben Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer. Es schmilzt bei 244° unter langsamer Zersetzung und gibt ebenfalls die Bülow'sche Reaktion. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° abgegeben werden.

1.3146 g Subst. verloren 0.1228 g H_2O .

$C_{13}H_{14}N_3J, 2H_2O$. Ber. H_2O 9.6. Gef. H_2O 9.3.

0.1260 g Subst.: 14.2 ccm N (20° , 714 mm). — 0.1187 g Subst.: 0.0806 g AgJ.

$C_{13}H_{14}N_3J$. Ber. N 12.4, J 37.4.

Gef. » 12.3, » 36.7.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

223. A. Hantzsch:

Berichtigungen zu der Arbeit von K. Auwers »Über die Absorptions- und Refraktions-Methode«.

(Eingegangen am 31. Mai 1912.)

Die kürzlich unter diesem Titel erschienenen, sehr ausführlichen Erörterungen und Diskussionen des Hrn. Auwers¹⁾ veranlassen mich, wenigstens auf einige der von ihm kritisierten Punkte nochmals kurz einzugehen.

1. Hr. Auwers hält meinem Einwurf gegenüber daran fest, »daß die Kohlenwasserstoffe der Terpenreihe bei der gewöhnlichen Destillation nicht in merklicher Weise verändert werden«. Hierzu wird mir auf meine Anfrage vom besten Kenner dieses Gebietes, O. Wallach, auf den sich Hr. Auwers hierbei beziehen zu dürfen glaubt, freundlichst mitgeteilt, »daß er zwar den Siedepunkt der Terpene bei gewöhnlichem Druck anzugeben für zweckmäßig hält, zur Reinigung und Bestimmung der Konstanten aber von jeher im Va-

¹⁾ B. 45, 963—976 [1912].

kuum destilliert und die Veränderlichkeit z. B. von Pinen, Phellandren, Terpinen u. a. beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck oft hervorgehoben hat«. Der Auwerssche Satz, »daß Wallach bei diesen Körpern . . . nur in Ausnahmefällen die Vakuumdestillation anwendet«, ist also unrichtig. Auch in der Technik, z. B. in Schimmels Fabrik ätherischer Öle, werden die Terpene stets bei niederem Druck fraktioniert. Mein Vorwurf, daß Auwers bei seinen systematischen refraktometrischen Untersuchungen der Terpene ihre sehr bekannte Zersetzlichkeit nicht genügend berücksichtigt habe, ist also nicht, wie Hr. Auwers sagt, »ungerechtfertigt«, sondern durchaus gerechtfertigt. Und wenn die Refraktions- und calorimetrischen Konstanten nach Auwers trotzdem »in der Regel sehr gut übereinstimmen«, so beweist dies nur die geringere Empfindlichkeit dieser Methoden, nicht aber, wie Hr. Auwers meint, daß ich »die Zersetzlichkeit dieser Verbindungen überschätzt habe«.

2. Daß die Absorptionsmethode vor der Refraktionsmethode den Vorzug größerer Einfachheit, Anschaulichkeit und Empfindlichkeit besitzt, wird jeder Kenner beider Methoden, zu denen Hr. Auwers nach seiner eigenen Erklärung nicht gehört, zugeben. Und daß erstere Methode auf dem Gebiete der Terpenchemie noch nicht die Erfolge der Refraktionsmethode aufzuweisen hat, liegt nur daran, daß sie hier noch nie systematisch angewandt worden ist.

3. Hr. Auwers rechtfertigt seine gegen mich eröffnete Polemik dadurch, daß ich mein »ungünstiges Urteil über die refraktometrische Methode nicht zurückgenommen habe«. Diese Zurücknahme war deshalb nicht nötig, weil die geringere Genauigkeit dieser Methode gegenüber der Absorptionsmethode gerade in Bezug auf den Acetessigester nach wie vor bestehen bleibt, wie ich am Schlusse nochmals zeigen werde.

4. Hr. Auwers behauptet, daß ich mich bei meinen »Berechnungen der Mol.-Refraktion von Acetessigester-Derivaten willkürlich über allgemein anerkannte Grundsätze der Spektrochemie hinweggesetzt habe«. Mein Verfahren ist aber nicht willkürlich, sondern notwendig gewesen. Denn tatsächlich haben Dr. Hansen und ich zuerst nach Brühl bezw. Auwers, d. i. mit den nach den üblichen Grundlagen ermittelten Werten gerechnet, sind hierbei aber auf außerordentliche Unstimmigkeiten gestoßen, haben erst hierauf unseren, von Auwers als falsch bezeichneten Abänderungsmodus eingeschlagen und hierdurch weit bessere Übereinstimmung erzielt. Hierauf einzugehen, hält Hr. Auwers (l. c. S. 969) für »überflüssig«; er erklärt nur (l. c. S. 968) »Hrn. Hantzsch' Meinung, daß seine Rechnungen richtiger seien, beruht auf dem Glauben, daß seine Substanzen (Dimethyl- und Diäthyl-acetessigester) echte Homologe und nächstverwandte Stoffe seien«. Dieser »Glaube« beruht aber auf bisher allgemein für beweis-

kräftig gehaltenen Tatsachen und kann auch durch die von Auwers hervorgehobene, längst bekannte, größere Reaktionsfähigkeit des Dimethylesters nicht erschüttert werden; denn Methylverbindungen reagieren bekanntlich stets sehr viel schneller als ihre Homologen. So bleibt die große refraktometrische Differenz zwischen beiden Homologen nach wie vor eine unerklärliche Anomalie, die vollständig dazu berechtigte, ein abweichendes Verfahren der Rechnung anzuwenden, das sich auch durch seinen Erfolg als richtiger erwiesen hat. Und die Behauptung von Auwers, daß diese sehr bedeutenden Differenzen »nicht auf einer Änderung des Refraktionswertes, sondern in irgendwelchen Besonderheiten des Moleküls gesucht und gefunden werden müssen«, schwebt solange in der Luft, als er diese Besonderheiten nicht auffindet. Solange bleiben beide Stoffe echte nächst verwandte Homologe, für welche der »allgemein anerkannte Grundsatz der Spektroskopie von der Konstanz der Refraktionsäquivalente« nicht zutrifft. Und wenn Hr. Auwers daraus, daß ich selbst einen weiteren physikalischen Beweis für die optische Anomalie der beiden Ester erbracht habe, einen »schroffen Widerspruch« (l. c. S. 960) meines Verfahrens konstruieren will, so ist auch dies unzutreffend; diese Tatsachen liefern vielmehr nur einen neuen Beweis für die Vorzüge der Absorptionsmethode gegenüber der Refraktionsmethode. Denn die beiden Absorptionskurven von Dimethyl- und Diäthyl-acetessigester zeigen allerdings durch ihre Kreuzung auch eine der refraktometrischen Abnormität entsprechende Abnormität der Absorption an, sie verlaufen aber, wie ein Blick auf die Tafel (S. 567) zeigt, in dem weitaus größeren Bereich des Ultravioletts neben einander. Und man kann gerade mit Hilfe der Absorptionskurven die optischen Anomalien der Dialkyl-acetessigester bei der Berechnung der Keto-Enol-Gleichgewichte des Acetessigesters dadurch auf das Minimum reduzieren, daß man hierbei nur das recht große, fast normale Absorptionsgebiet berücksichtigt. Bei der Refraktionsmethode ist ein solches Verfahren aber nicht in gleicher Weise möglich, weil sie sich auf die Benutzung einzelner willkürlich herausgegriffener Spektrallinien beschränken muß, und nicht erkennen kann, ob diese in Gebieten normaler oder abnormer Absorption liegen. Aber selbst wenn man verschiedener Meinung sein könnte, ob es zweckmäßiger ist, nach Auwers mit Hilfe der konstanten Refraktionsäquivalente ganz inkonstante (ungeeignete stimmende) Refraktionswerte für die Acetessigester-Derivate zu berechnen, oder nach meinem Verfahren mit Hilfe spezifischer Refraktionsäquivalente weit konstantere Werte zu erzielen, so ist es jedenfalls absolut unzulässig, mein Verfahren und meine besseren Resultate als fehlerhaft mit der Motivierung zu diskreditieren, daß »sie auf

ungenügender Bekanntschaft mit der Spektroskopie und Flüchtigkeit in der Anwendung ihrer Methode beruhen«. Daß dies von Hrn. Auwers geschehen und auch in seiner letzten Publikation nicht zurückgenommen worden ist, muß hierdurch konstatiert werden.

Gegenüber diesem Tatbestande treten die übrigen von Auwers diskutierten Punkte so zurück, daß ich mich auf Folgendes beschränken kann: Wenn Hr. Auwers aus Anlaß der refraktometrischen Abnormität des Cycloooktatetraens auf seinen von mir »vergessenen« Ausspruch hinweist, daß die Spektrochemie zur Konstitutionsbestimmung nur nach Kenntnis aller optisch wirksamen Faktoren, d. i. nach Untersuchung analog gebauter Substanzen, verwendet werden kann, so wird gerade dadurch der refraktometrischen Methode das Zeugnis ihrer Beschränkung auf so enge Gebiete ausgestellt, daß sie als Methode zur Konstitutionsbestimmung fast bedeutungslos wird.

Ferner will Hr. Auwers auch jetzt noch (l. c. S. 973) durch längere Zitate aus meiner Abhandlung belegen, daß ich meine ringförmige Nebenvalenzformel für Natracetessigester für bewiesen erachtet hätte. Das hierfür allein Wesentliche hat aber Hr. Auwers unbegreiflicherweise übersehen: ich habe l. c. S. 3053 durch die betr. Formel nur die »allein wahrscheinliche Erklärungsmöglichkeit« für die abnorm starke Absorption des Salzes wiedergeben wollen und erst von da ab natürlich mit jener Formel operiert. Hr. Auwers hat also trotz seiner Gegenerklärung durch seine Zitate den Tatbestand unrichtig dargestellt: Der Irrtum bleibt auf seiner Seite.

Und wenn endlich nach Auwers zwar nicht meine Spekulationen über den freien Acetessigester, wohl aber die über seine Salze »in der Luft schweben sollen«, so geht aus diesem absprechenden Urteil nur hervor, daß der Autor meine zahlreichen Arbeiten z. B. über die Natur der Chromoisomeren nicht zu beachten für nötig findet, in welchen sehr verschiedenartige Phänomene nur mittels desselben Prinzips — der Bindung des Metalls an zwei verschiedene negative Atome mit Haupt- und Nebenvalenz — befriedigend erklärt werden können.

Zum Schluß noch eine Bemerkung über das Schlußwort des Hrn. Auwers. Nicht die Leistungen der spektrochemischen Methode an sich und ihre erfolgreiche Weiterbildung durch Hrn. Auwers habe ich bestritten, sondern ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit speziell gegenüber dem Acetessigester-Problem; und zwar nicht, wie Auwers meint, ohne Grund, sondern auf Grund von Erfahrungen. Denn die ganze Differenz zwischen Hrn. Auwers und mir ist ja in letzter Instanz auf gewisse refraktometrische Anomalien und deren verschiedene Deutung und Behandlung zurückzuführen. Aber wenn sogar schon durch meine richtigere (nach Auwers angeblich willkürliche) Berechnungsart bisweilen ziemlich ungenaue Resultate erhalten werden, so gelangt man gerade nach Auwers' Verfahren zu derartig schwan-

kenden und teilweise sogar einander widersprechenden Werten, daß die Refraktionsmethode zur annähernden Ermittlung der Keto-Enol-Gleichgewichte von Acetessigester-Lösungen hinter den übrigen Methoden an Genauigkeit weit zurücksteht.

Auf eine Weiterführung der von Hrn. Auwers begonnenen Polemik verzichte ich.

224. A. Wohl und B. Mylo: Über den Malein-dialdehyd.

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium d. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 28. Mai 1912.)

Die Synthese des Weinsäure-dialdehydes, über welche A. Wohl und B. Mylo¹⁾ vor einiger Zeit berichten konnten, nahm ihren Ausgang vom Acetal des Acetylen-dialdehydes, das nach erfolgter Reduktion zum Äthylendialdehyd-acetal, $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, durch Oxydation in das Acetal des Weinsäure-dialdehydes übergeführt wurde. Inzwischen ist auch das Acetal des einfach ungesättigten Dialdehydes einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse im Folgenden mitgeteilt seien.

Zwar ließ sich das Acetal durch Einwirkung sehr verdünnter Säure leicht in den Aldehyd, $\text{CHO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$, überführen, die Isolierung in reiner Form bereitete jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da die Verbindung sowohl mit Wasserdämpfen flüchtig, als auch recht hygroskopisch und deshalb schwer von den letzten Wasseranteilen zu befreien war. Außerdem aber veränderte sich auch der reine Aldehyd sehr leicht schon bei 0° , wie es bei der hier vorliegenden Verknüpfung der Eigenschaften von Dialdehyd und ungesättigtem Aldehyd ohne weiteres zu erwarten war, und lieferte dabei neben einander eine ganze Reihe von Polymerisationsprodukten. Außer einer dünnflüssigen, im Vakuum destillierbaren Form, in welcher der Aldehyd sicher monomolekular vorliegt, existiert noch eine sirupöse und wenigstens eine feste Modifikation von amorpher Beschaffenheit, vielleicht aber auch deren zwei, da einmal auch ein kristallisiertes Produkt erhalten werden konnte. Von einer näheren Untersuchung des Molekularzustandes der einzelnen Modifikationen mußte bei ihrer großen Veränderlichkeit abgesehen werden; im ganzen aber liegen

¹⁾ B. 45, 322 [1912].