

291. K. List: Erklärung.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Da die von Hrn. Prof. v. Gorup - Besanez in No. 10, S. 901 abgegebene Erklärung geeignet ist, Zweifel an der Vollständigkeit des Gmelin'schen Handbuchs als Material beim Quellenstudium zu erwecken, so muss ich darauf aufmerksam machen, dass aus den auf dem Titelblatte der einzelnen Bände angegebenen Jahreszahlen nicht darauf geschlossen werden darf, dass erst in dem betreffenden Jahre der ganze Band gedruckt, oder gar das Manuscript der ersten Bogen abgeschlossen sei. Vom 6. Bande, welcher die Erörterungen von R. Wagner und v. Gorup-Besanez hervorgerufen hat, sind, obgleich der Titel die Jahreszahl 1859 trägt, die beiden ersten Bogen schon im Anfang des April 1854 gedruckt. So erklärt es sich, dass der 6. Bogen dieses Bandes, welcher den Artikel Peucedanin enthält, zum Druck gelangt ist, bevor R. Wagner's ausführliche Abhandlung veröffentlicht wurde.

Zur weiteren Orientirung sei noch bemerkt, dass die erste Hälfte des 6. Bandes bis zum 30. Bogen, mit welchem meine Arbeit an dem Handbuch ihr Ende erreicht hat, schon im Sommer 1856 vollendet wurde.

Hagen i. W., den 15. Juli 1874.

292. W. Weith: Erwiderung.

(Eingegangen am 6. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer Abhandlung „Noch ein Wort über die Entschwefelung des Phenylsenföls“ im letzten Hefte dieser Berichte ¹⁾ hat Hr. A. W. Hofmann einige Sätze ausgesprochen, welche mich, zu meinem Bedauern, zwingen, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

1) muss ich constatiren, dass die neuerdings von Hrn. Hofmann angegebenen Thatsachen mit den in seiner ersten Kritik ²⁾ meiner Arbeit angeführten nicht im Einklang stehen. In der ersten Mittheilung sagt nämlich Hr. Hofmann, dass das Produkt der Einwirkung von Kupfer auf Phenylsenföl aus Sulfocarbanilid bestehe, welchem „reichliche Mengen harzartiger Materien“ und „ganz wenige Procente Benzonitril“ beigemengt seien. Vom Sulfocarbanilid erhielt Hr. Hofmann „sehr erhebliche Mengen“, und er identificirte die Substanz durch Beobachtung der Eigenschaften und eine Schwefelbestimmung. —

¹⁾ Diese Ber. VII, S. 814.²⁾ Diese Ber. VII, S. 523.

Aus der jüngsten Mittheilung des Hrn. Hofmann erfahren wir dagegen, dass das Reactionsprodukt „sehr grosse Mengen von unverändertem Senföl“ enthalte, welches durch den Siedepunkt constatirt wurde. Von der Anwesenheit des in Hrn. Hofmann's voriger Abhandlung als „Hauptprodukt“ bezeichneten krystallinischen Sulfo-carbanilids, von welchem ich keine Spur erhielt, ist dies Mal nicht mehr die Rede, ebensowenig wie in seiner vorigen Mittheilung der Anwesenheit des Senföls auch nur mit einer Silbe Erwähnung gethan wurde.

2) Hr. Hofmann nimmt in seiner neuesten Abhandlung die Priorität für die Umwandlung der Senföle in aromatische Nitrile, welche, so viel ich weiss, von mir zuerst ausgeführt und zur Synthese aromatischer Säuren verwerthet wurde, für sich in Anspruch. Er citirt hierbei seine früheren Abhandlungen über die Einwirkung der Phosphorbasen auf Senföle, welche ihn, wie er jetzt angiebt, zur Bildung der Nitrile geführt hat. Ein Jeder, der diese Abhandlungen¹⁾ durchliest, wird sich überzeugen, dass in denselben der Entstehung von Nitrilen mit keinem Worte Erwähnung geschieht. Vielmehr beschreibt Hr. Hofmann hier nur die Bildung der den Nitrilen isomeren Isocyanüre; dass es sich dort um diese handelt und nicht um ihre Isomeren, kann um so weniger bezweifelt werden, als Hr. Hofmann zu wiederholten Malen hervorhebt, dass die gebildeten Isocyanüre sich durch ihren furchtbaren Geruch ausgezeichnet haben, während bekanntlich die aromatischen Nitrile einen angenehmen Bittermandelölgeruch besitzen.

Wenn nun Hr. Hofmann jetzt sagt: „Der Gedanke, die Senföle zu entschwefeln und sie auf diese Weise in „Nitrile“ zu verwandeln, ist nicht neu; ich habe denselben schon vor Jahren durch die Einwirkung der tertiären Phosphorbasen sowohl in der Reihe der fetten als auch der aromatischen Senföle verwirklicht,“ — während er durch die Einwirkung der Phosphorbasen auf Senföle faktisch nicht Nitrile, sondern Isocyanüre erhielt, so drückt er damit offenbar aus, dass die Umwandlung der aromatischen Isocyanüre in Nitrile, die ich durch directes Erhitzen bewirkt habe, schon vor meiner Arbeit bekannt gewesen sei. Eine solche Angabe findet sich aber weder als Versuch noch als Gedanke in irgend einer Abhandlung des Hrn. Hofmann ausgesprochen, und wenn man für diesen Gedanken eine Priorität beanspruchen will, so würde diese Hrn. Gautier²⁾ gebühren, welcher die Umwandlung von Isocyanüren, wenigstens aus der Fettreihe, in Nitrile, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht hat, wie ich dies auch in meiner ersten, hierauf bezüglichen Mittheilung³⁾ hervorzuheben nicht unterlassen habe.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. S. 46. Diese Ber. III, S. 766.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 146, S. 128.

³⁾ Diese Ber. VI, S. 213.

3) Was weiter die Ausbeute an Benzoësäure anbetrifft, — Hr. Hofmann erhält davon nur 5, ich 20 pCt. der theoretischen Menge, — so kann ich meine früheren Angaben nicht modificiren. Hr. Hofmann widerspricht ebenso von Neuem meiner thatsächlichen Angabe, dass das Destillationsprodukt der Kupferphenylsenföreaction entweder sofort oder jedenfalls nach einmaliger Rectification über Kupferpulver schwefelfrei sei. Er führt im Gegensatz hierzu an, dass dasselbe noch nach zwölfmaligem Rectificiren über Kupfer schwefelhaltig gewesen sei. Ich muss dem gegenüber meine früheren Angaben auf das Bestimmteste aufrecht erhalten und hervorheben, dass bei einer sorgfältig geleiteten und gut gelungenen Operation sogar das einmalige Rectificiren über Kupferpulver nicht erforderlich ist, um ein schwefelfreies Destillat zu erhalten. Sowohl Phenylsenföl als Sulfocarbanilid, die hier zunächst in Betracht kommen, geben bekanntlich in alkoholischer Lösung ihren Schwefel bei Einwirkung ammoniakalischer Silbernitratlösung quantitativ als Schwefelsilber ab. Ich hebe daher besonders hervor, dass das fragliche Produkt, in Alkohol gelöst, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung erhitzt, nicht die mindeste Ausscheidung von Schwefelsilber bewirkt.

Zu einer neuerdings vorgenommenen Prüfung auf Schwefel wurde das ganze Reactionsprodukt verwendet, das durch einstündiges Erhitzen von 3 Gr. Phenylsenföl mit Kupferpulver auf 230° und einmalige Rectification über Kupferpulver gewonnen worden war. Durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Neutralisiren mit Kaliumcarbonat und Schmelzen wurde die organische Substanz zerstört. Im wässrigen Auszug der Schmelze liess sich durch Chlorbarium keine Schwefelsäure nachweisen. Das von mir früher und neuerdings wieder constatirte Vorkommen von freiem Anilin in dem Produkte der Phenylsenfölkupferreaction schliesst übrigens *a priori* die Anwesenheit von Phenylsenföl aus, da beide Körper sich bekanntlich direct zu Sulfocarbanilid vereinigen.

Wie dieser Widerspruch zu erklären, lasse ich dahingestellt. Die einzige Möglichkeit, diese unglaublich scheinenden Differenzen in dem einfachen Experimente der Schwefelprüfung zu entscheiden, dürfte die sein, dass ein anderer Chemiker sich der Mühe unterzieht, Phenylsenföl auf Kupfer nach der von mir angegebenen Vorschrift ¹⁾ einwirken zu lassen und sich von der An- oder Abwesenheit von Schwefel im Reactionsprodukt zu überzeugen.

Zürich, den 3. Juli 1874.

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 213 und VII, S. 791.