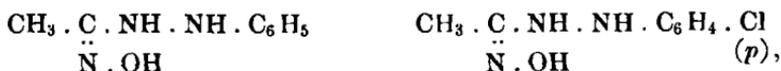


ist durch eine nach Niederschrift dieser Abhandlung¹⁾ in meinen Besitz gelangte Broschüre bestätigt worden, in welcher Hr. W. Manchot nachweist, dass verschiedene Phenole und Hydrazokörper durch Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsperoxyd oxydirt werden. Ich kann aus einer noch unveröffentlichten, gemeinsam mit Hrn. Jacob Grob ausgeführten Untersuchung²⁾ eine gleichartige Beobachtung anführen: die »gemischten« Hydrazokörper,



verwandeln sich beim Schütteln mit Luft in die entsprechenden Azokörper; in beiden Fällen entsteht zugleich Wasserstoffsperoxyd — nur sehr wenig, da dasselbe grösstentheils zur Oxydation noch unveränderter Hydrazomoleküle in Anspruch genommen wird.

Zürich. Analyt.-chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

12. J. W. Brühl: Antwort an Hrn. Hantzsch.

(Eingegangen am 18. December.)

Anlässlich einer Controverse über die Structur der sogenannten Nitrosoalkylurethane hat Hr. Hantzsch³⁾ einen allgemeinen Angriff gegen die spectrochemische Methode der Constitutionsbestimmung gerichtet. Er sucht den Anschein zu erwecken, als ob die Resultate der optischen Methode mit den Ergebnissen der chemischen Forschung in principiell, unlösbarem Widerspruche ständen. Sehen wir uns einmal diese Behauptungen etwas näher an.

Zunächst erklärt Hr. Hantzsch, dass die Producte aus Imidokörpern und salpetriger Säure allgemein als Nitrosoverbindungen gelten. Schon das ist notorisch nicht richtig. Denn die Verbindungen vom Typus des sogenannten Nitrosoacetanilids werden seit geraumer Zeit für diazoartige Gebilde gehalten. In Bezug auf die sogenannten Nitrosoalkylurethane bin ich auf Grund der optischen Eigenschaften zu der nämlichen Ansicht gekommen. Dass aber die chemische Beschaffenheit dieser Körper mit der Annahme einer diazoartigen Constitution nicht vereinbar sei, ist gänzlich unbegründet und das gerade Gegentheil zutreffend.

¹⁾ Ueber freiwillige Oxydation. Beiträge zur Kenntniss der Antoxydation und Sauerstoffactivirung von Dr. W. Manchot. Leipzig, Veit & Co. 1900.

²⁾ Ueber Acetylamidrazon und Hydrazone aliphatischer Nitroverbindungen. Dissertation von J. Grob. Zürich 1899.

³⁾ Diese Berichte 32, 3148 (1899).

In Bezug auf das Azoxybenzol will Hr. Hantzsch glauben machen, dass die von mir vertretene Auffassung:

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N} : \text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, chemisch widerlegt sei. Auch diese Behauptung ist falsch. Gerade auf Grund des chemischen Verhaltens ist ein genauer Kenner dieses Gegenstandes, Bamberger, zu der Ansicht gelangt, dass die erste Formel ebenso wohl anwendbar sei, wie die bisher übliche

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\text{N} \cdot \text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$$

Für die Salpetersäure habe ich die Strukturformel $\text{HO} \cdot \text{ON} : \text{O}$ als die relativ brauchbarste befunden. Dass dieselbe irgend einer chemischen Umsetzung des Körpers widerspräche, ist wieder nicht richtig. Wäre es der Fall, so hätte Victor Meyer, welcher bekanntlich diese Formel ebenfalls empfohlen hat, wohl schwerlich dafür eintreten mögen.

Als besonders gravirend wird mir von Hantzsch vorgehalten, dass nach dem optischen Befunde der molekulare Stickstoff und das Stickstoffoxydul gar keine Strukturformel besitzen. Dieser Ketzerei muss ich mich freilich schuldig bekennen, und ich will sogar nicht verhehlen, dass meines Dafürhaltens jene beiden Körper keineswegs die einzigen sind, welche ein strukturformellosoes Dasein fristen. Uebrigens stehe ich mit dieser Ansicht nicht allein, es giebt vielmehr Fachgenossen genug, welche bei anorganischen Körpern, wenigstens vorläufig bei den complicirteren, an Strukturformeln im Sinne der Valenzlehre nicht glauben.

Nicht leugnen kann ich es ferner, dass meine Beobachtungen manche der von Hantzsch verkündeten Lehren über die Diazoverbindungen und die damit zusammenhängenden Nitramine und Isositramine nicht bestätigt haben. Ich bedaure dies um so mehr, als gerade diese Versuche zum Theil auf besonderen Wunsch des Hrn. Hantzsch und an von ihm gelieferten Präparaten ausgeführt worden sind. Aber ich meine, dass aus dem Mangel an Uebereinstimmung unserer Resultate noch nicht ganz einwandfrei hervorgeht, dass diejenigen von Hantzsch die richtigen sein müssten. Denn es könnte doch wohl nur im Scherze behauptet werden, dass die Hantzsch'schen Hypothesen unumstösslich bewiesen seien. Meines Wissens ist im Gegentheil die weitaus überwiegende Mehrzahl der Fachgenossen anderer Ansicht. So kann doch beispielsweise von einer allgemeinen Annahme der sterischen Diazoisomerie, ungeachtet aller Hantzsch'schen elektrochemischen Messungen, welche auch wohl anders gedeutet werden könnten, gar keine Rede sein,

und Bamberger, der berufenste Sachverständige, ist von einer solchen Anerkennung entfernter denn je.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass die spectrochemische Methode sich schon wiederholt Angriffen gewachsen gezeigt hat und bekanntlich trotz solcher von zahlreichen Fachgenossen seit Jahren und bis auf die Gegenwart mit oft genug anerkanntem Erfolge benutzt wird. Es ist wohl kaum anzunehmen, dass die Aeusserungen des Hrn. Hantzsch hierin eine wesentliche Aenderung bewirken werden. Jedenfalls ist aber von der Fortsetzung der Polemik keinerlei Nutzen zu erwarten, und so erkläre ich denn, dass dieselbe für mich hiermit endgiltig erledigt ist.

Heidelberg, im December 1899.

13. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone.

[Zweite, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

I. Das Caro'sche Reagens.

Bei der weiteren Beschäftigung mit dem Caro'schen Reagens haben wir gefunden, dass das wirksame Prinzip desselben nichts anderes ist als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Wasserstoff-superoxyd, da man eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure zu einer wässrigen Lösung von Wasserstoff-superoxyd giesst, oder in dieselbe Natrium- oder Baryum-Superoxyd einträgt. Die im Reagens enthaltene Säure, welche wir vorläufig »Caro'sche Säure« nennen wollen, dürfte daher ein Analogon der Bleikammerkrystalle sein.

Zur Darstellung des Reagens wurde Wasserstoffsuperoxyd (käufliches, als medicinale bezeichnet, etwa 5 pCt. enthaltend) unter guter Kühlung mit dem fünffachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es entspricht dies Verhältniss der Bildung des ersten Hydrates der Schwefelsäure, in der That verhält sich dieses Gemisch auch ähnlich, wie das flüssige Reagens der vorigen Mittheilung, das heisst wie ein Gemisch von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure mit einem Molekül Wasser.

Mit Wasser verdünnt, fällt das neue Reagens aus Jodkaliumlösung sofort Jod als schwarzes Pulver, vorausgesetzt, dass genügend viel Reagens vorhanden ist, während ein Gemisch von Wasserstoffsuperoxyd mit verdünnter Schwefelsäure dies nie thut. Verdünnt und mit