

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

Soda nahezu neutralisirt, giebt das Reagens mit Anilinwasser Nitrosobenzol.

#### Verhalten des Reagens zu Aceton.

Setzt man einen Tropfen Aceton zu etwa einem Cubikcentimeter Reagens, das mit Eis abgekühlt ist, so scheidet sich sofort das bei 132–133° schmelzende Acetonsuperoxyd der vorigen Mittheilung aus. Da Wasserstoffsuperoxyd überall vorrätzig gehalten wird, empfiehlt sich diese Methode zum Nachweis des Acetons.

3 ccm gewöhnliches medicinales Wasserstoffsuperoxyd werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. 1 ccm dieser Mischung, mit Eis abgekühlt, giebt auf Zusatz eines Tropfens Aceton sofort einen krystallinischen Niederschlag von Acetonsuperoxyd. Gegenwart von Alkohol verlangsamt die Reaction, verhindert sie aber nicht. Die Reaction gelang noch mit einigen Tropfen einer Lösung von 5 Theilen Aceton in 100 Theilen Alkohol.

Auch gegen ringförmige Ketone verhält sich das neue Reagens ebenso wie das Caro'sche. 10 ccm Reagens wurden unter Kühlung mit einer Lösung von 4 Tropfen Tetrahydrocarvon in conc. Schwefelsäure versetzt. Als eine isolirte Probe nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde nicht mehr nach Tetrahydrocarvon roch, wurde Eis zugesetzt, ausgeäthert und der Aether mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Es resultirte ein Oel, das sich in kochender Natronlauge löste, unter Bildung der in der vorigen Mittheilung beschriebenen Alkoholsäure, die durch das Silber- und das Kupfer-Salz identificirt wurde. Das Tetrahydrocarvon ist also durch die Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure in das zugehörige Lacton verwandelt worden.

#### II. Einfache Superoxyde von Ketonen.

In der ersten Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir die Hoffnung ausgesprochen, durch das Studium des Verhaltens kohlenstoffreicherer Ketone die merkwürdigen, bei der Einwirkung des Caro'schen Reagens auf Ketone auftretenden Erscheinungen erklären zu können. Diese Hoffnung ist schneller in Erfüllung gegangen, als wir gedacht haben. Behandelt man nämlich Diäthyl- oder Dipropyl-Keton in der beim Aceton l. c. beschriebenen Weise, so erhält man sehr stechend riechende, augenblicklich auf Jodkalium wie das Reagens einwirkende Oele, welche offenbar aus den einfachen Superoxyden bestehen, da sie bei längerer Berührung mit dem Reagens oder bei der Destillation diese Eigenschaften verlieren. Aus dem Diäthylketon wurde z. B. durch 1-stündiges Stehenlassen ein Product erhalten, welches augenblicklich Jod aus Jodkalium abschied, stechend roch und beim Ueberhitzen ziemlich heftig explodirte. Bei der Destillation unter gewöhn-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3627.

lichem Druck ging das Product grösstentheils bei  $180^{\circ}$  über. Das Destillat roch ätherisch und wirkte nicht mehr auf Jodkalium ein.

Als bei Wiederholung des Versuches das Reaktionsgemisch drei Stunden stehen gelassen war, wurde nur ein indifferentes Oel erhalten, welches unter 8.5 mm Druck bei  $82-98^{\circ}$  siedete. Das Oel hat offenbar die Zusammensetzung eines Diäthylketonsuperoxyds,  $C_5H_{10}O_2$ , ist aber jedenfalls wegen des hohen Siedepunktes ein Polymeres.

0.2600 g Subst.: 0.5453 g  $CO_2$ , 0.2181  $H_2O$ .  
 $C_5H_{10}O_2$ . Ber. C 58.82, H 9.80.  
 Gef. » 57.20, » 9.32.

Nachdem so die Eigenschaften des primär entstehenden Oxydationsproductes der Ketone ermittelt waren, konnte auch die Spaltung der polymeren Superoxyde bewerkstelligt werden. Concentrirte Schwefelsäure bewirkt nämlich die Spaltung sowohl des polymeren Aceton-, als auch des polymeren Diäthylketon-Superoxyds. Wenn man einige Körnchen Acetonsuperoxyd auf einem Uhrglas mit conc. Schwefelsäure zusammenbringt, so bräunt sich ein darüber gelegtes, angefeuchtetes Jodkaliumpapier, und man nimmt zuerst den Geruch von Ozon, dann einen stechenden Geruch wahr. Beim Superoxyd des Diäthylketons entstand unter denselben Umständen derselbe stechende Geruch, den das primäre Oxydationsproduct zeigt, und ebenso wurde auch Jodkaliumpapier gebräunt. Wir schliessen daraus, dass bei der Einwirkung der Caro'schen Säure auf Ketone mit offener Kette in erster Linie die einfachen, auf Jodkalium wirkenden Superoxyde entstehen, die sich dann mehr oder weniger leicht in polymere Formen verwandeln. Diese polymeren Superoxyde werden durch concentrirte Schwefelsäure anscheinend wieder in die einfachen zurückgeführt.

#### 14. A. Bernthsen und M. Bazlen: Zur Kenntniss der hydro-schwefligen Säure.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Wie der Eine von uns vor längeren Jahren eingehend dargelegt hat<sup>1)</sup>, entbehrt die ältere Formel des hydroschwefligsauren Natriums,  $NaHSO_2$ , welche Schützenberger<sup>2)</sup> aufgestellt hat, nicht nur einer zuverlässigen analytischen Grundlage, sondern sie entspricht über-

<sup>1)</sup> A. Bernthsen, diese Berichte 13, 2277, desgl. Ann. d. Chem. 208, 142; 211, 285.

<sup>2)</sup> Die frühere Litteratur ist in Ann. d. Chem. 208, 142 etc. zusammengestellt.