

haupt verändert war, sich in Isodiazotat verwandelt hatte, liess sich durch Farbreactionen deutlich feststellen.

Die

*Oxydation des Paraoxyazoxybenzols<sup>1)</sup> zu Isodiazobenzol*

erfolgt ebenso leicht, wie diejenige der bei 75.5–76° schmelzenden Orthoverbindung. Auch in diesem Fall wurde das Oxydationsproduct in Form reinen Phenylazo- $\beta$ -naphtols vom Schmp. 131.5–132° zur Abscheidung gebracht. Normales Diazotat war wiederum nicht nachweisbar.

Die Umwandelbarkeit in Isodiazotat eignet sich vortrefflich zum Nachweis geringer Mengen der Oxyazoxybenzole.

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

**308. Eug. Bamberger: Notiz über das Caro'sche Reagens.**

(Eingegangen am 25. Juni.)

Ohne der Frage nach der chemischen Natur des Caro'schen Reagens jemals experimentell näher getreten zu sein, habe ich doch — schon vor Jahresfrist — eine zufällige Beobachtung gemacht, welche bei all' ihrer Geringfügigkeit für die Beurtheilung jenes Körpers nicht ohne Interesse ist. Ich veröffentliche sie — entgegen meiner ursprünglichen Absicht — mit Rücksicht auf die neueren Publicationen von Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> und von Bach<sup>3)</sup>.

Damals wurde beobachtet, dass die (neutrale) Caro'sche Lösung, wenn sie mit Silbernitrat versetzt wird, bei gelindem Erwärmen lebhaft aufschäumt, indem sich ein ozonhaltiges Gas entwickelt<sup>4)</sup>; später zeigte sich, dass die gleichartige Erscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verschiedene Katalysatoren — Braun-

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3625; 33, 124, 861, 1569.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1506.

<sup>4)</sup> Baeyer und Villiger bemerken (diese Berichte 33, 1575), dass sie »das Auftreten des Ozongeruchs im Lauf ihrer Untersuchungen nur zweimal bemerkt haben, nämlich bei der freiwilligen Zersetzung des Caro'schen Reagens und bei der Zersetzung des Acetonsuperoxyds mit concentrirter Schwefelsäure von einem gewissen Gehalt an Wasser«. Ich habe beim Eintragen des Persulfats in concentrirte Schwefelsäure öfters schwachen Ozongeruch wahrgenommen, ferner auch, wenn die dabei erhaltene Paste mit Eis versetzt wurde.

stein, Silberoxyd, Bleisuperoxyd, Platinschwamm — hervorgerufen wird. Dass dem sich hierbei entwickelnden Sauerstoffgas Ozon beigemischt ist, ist nicht nur am Geruch, welcher besonders beim Erwärmen scharf hervortritt, sondern auch mittels Guajac, Jodkalium, Thallohydroxyd und schwach alkalischem Metaphenylendiamin<sup>1)</sup> erkannt worden. Die Caro'sche Lösung erzeugt also unter denselben Umständen ozonhaltigen Sauerstoff, unter welchen Wasserstoffsuperoxyd reines Sauerstoffgas entbindet. Das Reagens war frisch bereitet und, wie die Prüfung mit Chromsäure ergab, frei von Wasserstoffperoxyd. Es enthielt 0.63 pCt. activen Sauerstoff.

Die für die Caro'sche Lösung charakteristische Fähigkeit zur Ozonbildung ist wohl vereinbar mit der Annahme Bach's, nach welcher das Reagens Wasserstofftetroxyd,  $H_2O_4$ , enthält; vielleicht tritt dasselbe gepaart mit Schwefeltrioxyd — etwa als  $H_2SO_7$  — auf:



Versetzt man die Caro'sche Lösung mit einem Kupfersalz und dann mit Natronlauge, so scheidet sich ein tief braunschwarzer, sich bald zu Boden setzender Niederschlag aus — offenbar ein Kupfersuperoxyd —, welcher, ähnlich wie die oben genannten Oxyde, das Reagens unter Gasentwicklung zersetzt. Dieser Niederschlag ist seinem Ansehen nach durchaus verschieden von dem unter gleichen Bedingungen aus Wasserstoffsuperoxyd erzeugten. Caro's Reagens dürfte ein geeignetes Mittel zur Darstellung der höheren Oxydationsstufen der Metalle sein.

Bei dieser Gelegenheit noch einige Worte über die Einwirkung von Kaliumpercarbonat auf concentrirte Schwefelsäure. Man erhält, wenn man 5 g des Ersteren — das benutzte Präparat war 70-procentig — in 30 g mit Eis-Kochsalz gekühlte Schwefelsäure einträgt und dann 50 g Eis hinzufügt, eine Lösung, welche — mit Pottasche neutralisirt — Anilin (0.5 g) zu Nitrosobenzol (0.4 g vom Schmp. 68°) oxydirt. Da Kaliumpercarbonat durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd<sup>2)</sup> zersetzt wird und da dieses nach den Beobachtungen von Baeyer und Villiger mit concentrirter Schwefelsäure anscheinend das Caro'sche Reagens erzeugt<sup>3)</sup>, so ist es wahrscheinlich, dass die aus Percarbonat einerseits und aus Persulfat andererseits erhaltenen Lösungen identisch sind.

Auch die mittels Percarbonat dargestellte Lösung oxydirt Benzaldehyd und Acetaldehyd zu den entsprechenden Hydroxamsäuren und verwandelt Kupfersalze bei Gegenwart von Laugen in das bereits

<sup>1)</sup> Erlwein und Weyl, diese Berichte 31, 3158.

<sup>2)</sup> Constam und Hansen, Zeitschr. für Elektrochemie 3, 137.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 124.

erwähnte, schwere, schwarzbraune Kupfersuperoxyd. Dass sie, mit den genannten Katalysatoren versetzt, nur äusserst schwachen (bisweilen auch gar keinen) Ozongeruch entwickelte, mag daran liegen, dass die benutzte Lösung nur 0.19 g activen Sauerstoff enthielt.

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

### 309. H. Simonis und G. Wenzel: Ueber Tribromcumarin und einige Derivate desselben.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Durch die Ueberführung der gebromten Cumarine in Cumarilsäuren lässt sich mit Sicherheit feststellen, ob der Cumalinkern ( $\alpha$ -Verbindungen) oder der Benzolkern ( $\beta$ -Verb.) oder beide substituirt sind; aber die Frage nach einer genauen Stellung der Bromatome in den mannigfachen Halogenverbindungen, wie sie von Perkin <sup>1)</sup> und später von Ebert <sup>2)</sup> dargestellt worden sind, ist noch offen geblieben.

Wir haben für das von uns dargestellte Tribromcumarin <sup>3)</sup> die Constitution festzustellen gesucht, und dieses ist uns auch auf dem Wege der Synthese gelungen. Die Aufklärung lässt wegen der Beziehungen zu den übrigen Verbindungen auch auf deren Constitution sichere Schlüsse ziehen.

Die in der I. Mittheilung <sup>3)</sup> ausgesprochene Vermuthung, dass im Tribromcumarin eine  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -3.5-dibrom-Verbindung vorliege, hat sich bestätigt. Allerdings führt der Abbau nicht zum Ziele: Bei der Kalischmelze tritt erst eine Veränderung bei höherer Temperatur ein und dann unter weitgehender Zersetzung. Bei der Oxydation der Dibromcumarilsäure in Sodalösung mit Permanganat — die zu einer Dibromsalicylsäure führen musste — versagten im Reactionsproduct die für Salicylsäuren charakteristischen Reactionen (mit Eisenchlorid u. s. w.) vollständig.

Die — erfolgreichere — Synthese gründete sich auf Folgendes:

Der Dibromsalicylaldehyd liefert mit Essigsäureanhydrid nach Perkin das  $\beta$ -Dibromcumarin. Dieses musste durch Addition eines Mol. Brom ein Dibromid liefern, welches seinerseits bei der Verseifung mit alkoholischem Kali eine Dibromcumarilsäure giebt.

Letztere erwies sich mit der von uns aus Tribromcumarin dargestellten Dibromcumarilsäure identisch.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für Chem. 1870, 93 und 177.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 226, 317.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 421.