

auch andere gallertartigen Gele sich ebenso verhalten, so soll die die Untersuchung auch auf diese ausgedehnt werden. Vielleicht läßt sich dieses Verhalten der Gallerten für die analytische Chemie nutzbar machen. Bisher wurde stets Temperaturerhöhung zur Vergrößerung des Kornes amorpher Niederschläge angewendet. Man weiß aber, daß dieses Hilfsmittel in einigen Fällen, wie namentlich bei der Kieselsäure, auch nur schwierig oder oft nicht vollständig zum gewünschten Ziele führte.

Dresden, den 8. November 1908. Laboratorium für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Königl. Techn. Hochschule.

620. H. Euler: Zur Konstitution der Diazoniumsalze.

[Aus dem Laborat. f. Allgem. u. Organ. Chemie der Hochschule Stockholml.]

(Eingegangen am 7. November 1908.)

Vor kurzer Zeit hat Hr. Hantzsch¹⁾ die neuen Diazonium- und Diazoformeln Hrn. J. C. Cains²⁾ einer Kritik unterworfen und kommt zu dem Ergebnis, daß Cains Formulierungen unhaltbar sind.

Hantzsch' Einwände sollen hier im einzelnen nicht diskutiert werden; indessen muß wohl zugegeben werden, daß schwerwiegende Bedenken gegen Cains Ammoniumtheorie geltend gemacht werden können, und daß diese jedenfalls einer eingehenden Begründung bedürfte. Andererseits scheint auch mir der Versuch gerechtfertigt, die Blomstrandsche Diazoniumformel durch eine solche zu ersetzen, welche die experimentellen Tatsachen vollständiger zum Ausdruck bringt. Auch Hr. Hantzsch scheint sich der Unvollkommenheit der Blomstrandschen Formel bewußt zu werden. Er schreibt:

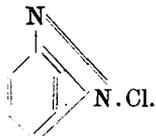
»Falls der Benzolrest bei Diazo- und Azokörpern eine wesentliche Rolle spielt, so kann er nur als ungesättigter Komplex mit der ebenfalls ungesättigten Diazo- und Azogruppe durch seine Residualaffinität, aber ohne strukturelle Änderung in Beziehung treten; oder mit anderen Worten: die üblichen Strukturformeln der Diazoniumsalze und der Azoverbindungen sind beizubehalten und höchstens etwa folgendermaßen weiter zu entwickeln:



¹⁾ Diese Berichte 41, 3532 [1908].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 91, 1049 [1907]; »Chemistry of the Diazocompounds« London 1908.

Wie sich Hr. Hantzsch die Anordnung der »Residualaffinitäten« bei den Diazoniumsalzen (von den Azoverbindungen können wir hier absehen) näher denkt, führt er nicht weiter aus. Vielleicht ist aber die von Hrn. Hantzsch jetzt geäußerte Auffassung nicht wesentlich verschieden von derjenigen, welche ich etwa ein Jahr vor Cains erster Diazoniumformel¹⁾ durch folgendes Strukturbild dargestellt habe:



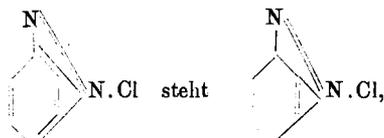
Ich schrieb: »Das Hauptproblem (der Diazochemie) liegt wohl in dem gegenseitigen Verhältnis von normalen (*syn*-) Diazotaten und Diazoniumsalzen. Ein erheblicher Mangel der jetzt allgemein angenommenen Diazoniumformel ist, daß dieselbe nicht zum Ausdruck bringt, weshalb nur aromatische und nicht aliphatische bzw. alicyclische Amine Diazoniumsalze bilden. Das obige Symbol²⁾ bringt sowohl diesen wesentlichen Punkt zum Ausdruck als den Übergang von Diazoniumsalz in Diazotat:



Die Formel steht weder mit herrschenden elektrochemischen Theorien, noch mit Tatsachen im Widerspruch und auch nicht, wie ich betonen möchte, mit der Hantzschschen Theorie der Diazokörper. Einerseits stellt sie besser als die Blomstrandsche Formel die Reduzierbarkeit des Diazoniumsalzes zu Phenylhydrazin dar, andererseits ist, wie unbedingt gefordert werden muß, das Stickstoffatom, an welches das Anion gebunden ist, fünfwertig. Besonders aber scheint mir erheblich deutlicher als nach den früheren Formulierungen die Analogie zwischen dem Übergang Diazoniumhydrat-*syn*-Diazohydrat einerseits und

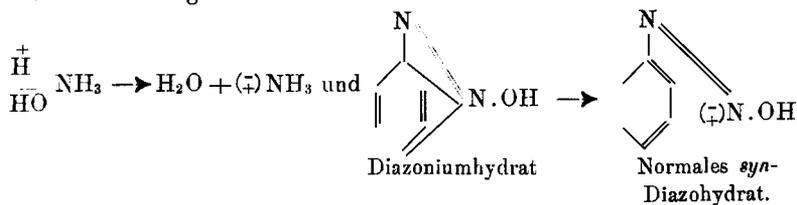
¹⁾ Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. 2, 22 (Juli) [1906].

²⁾ Leider ist im Original die Formel durch einen, wenn auch leicht bemerkbaren, so doch störenden Druckfehler entstellt, welcher in das Referat über meine Mitteilung im Chemischen Zentralblatt (1907, I, 1573) übergegangen ist. Statt



wodurch also 2 Kohlenstoffatome 3-wertig, 2 andere Kohlenstoffatome 5-wertig wurden.

dem Übergang Ammoniumhydrat-Ammoniak andererseits hervorzutreten: In beiden Fällen verursacht der Übergang von fünfwertigem in dreiwertigen Stickstoff den völligen Wechsel im Charakter des Radikals: Behandelt man, wie ich dies zuerst getan habe¹⁾, Ammoniak und Ammoniakderivate als amphotere Elektrolyte, so ergibt sich folgende Übereinstimmung:



621. Edmund O. von Lippmann: Aceton-dicarbonensäure aus Zuckerkalk.

(Eingegangen am 10. November 1908.)

Wie ich vor längerem mitteilte²⁾, tritt unter nicht näher erforschten Verhältnissen zuweilen Aceton-dicarbonensäure als Produkt der allmählichen Zersetzung reinen Zuckerkalkes auf. Weitere Erfahrungen über diesen bemerkenswerten Vorgang sind meines Wissens seit 1893 nicht bekannt geworden, und ich selbst begegnete der Substanz erst vor einiger Zeit wieder; in einer Fabrik wurde nämlich, gelegentlich meines Besuches, zufälliger Weise eine größere Glasflasche geöffnet, die, ziemlich gefüllt mit einem Präparate reinen dreibasischen Zuckerkalkes, mehrere Jahre im Laboratoriumsschranke stehen geblieben war, und hierbei machte sich ein außergewöhnlich starker Geruch nach Aceton bemerklich. Daraufhin schritt man nun zu Versuchen, das Material meiner früheren Beschreibung gemäß aufzuarbeiten, und erhielt hierbei tatsächlich eine größere Menge weißer, schön krystallisierter Substanz, die bei 136° schmolz und dabei Kohlensäure und Aceton entwickelte.

Hr. Prof. Dr. D. Vorländer hatte die besondere Freundlichkeit, die Identifizierung vorzunehmen und mir nachstehenden Bericht zu schicken, wofür ich ihm gerne auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank ausspreche. Die gelieferte Säure gibt die Eisenchloridfärbung der β -Ketonsäuren und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Wein-

¹⁾ Diese Berichte **37**, 1704 [1904]. ²⁾ Diese Berichte **26**, 3057 [1893].