

hauptet, obgleich uns die frühere irrige Angabe Dawsons von der Existenz von Kupferdiammin hierzu wohl berechtigt haben könnte; wir haben aber zweitens doch nach obigem erweisen müssen, daß die Ergebnisse der Verteilungsmethode über die Natur der ammoniakalischen Kupferlösungen wirklich unzuverlässiger sind, als die unserer optischen Methode.

Dennoch sei natürlich gern zugegeben, daß jede der beiden Methoden, also auch die von Dawson, unter gewissen Bedingungen gegenüber der anderen Vorzüge darbietet, so daß sie sich in willkommener Weise ergänzen können.

316. A. Hantzsch: Schlußwort zu den Theorien des Hrn. J. C. Cain.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

Zu der letzten Entgegnung des Hrn. Cain¹⁾ auf meine Kritik seiner Theorien der Diazonium- und Ammoniumsalze nehme ich aus folgenden Gründen nur noch einmal ganz kurz das Wort.

Erstens übergeht Hr. Cain den wichtigsten Einwurf, daß seine Diazotheorie, die vor allem die Nichtexistenz aliphatischer Diazoniumsalze erklären soll, nicht einmal die Nichtexistenz aliphatischer Azoverbindungen erklären kann. Zweitens werden andere Einwände von ihm nur durch Verschiebung der Streitfrage scheinbar widerlegt; so z. B. der, daß die spontane Zersetzung der Methyldiazoniumsalze schon durch die gesteigerte Zersetzlichkeit der trimethylierten Benzoldiazoniumsalze vorbereitet wird und daher gar nicht, wie nach Cains Theorie, ganz isoliert dasteht. Denn wenn Hr. Cain demgegenüber auf die bekannten Unterschiede zwischen α - und β -Tetrahydronaphthylamin bei der Diazotierung hinweist, so steht diese Erscheinung mit der obigen weder in direktem Zusammenhang, noch in Widerspruch; sie soll aber dennoch nach Hrn. Cain den obigen Einwand als »nicht stichhaltig« erweisen.

Ferner sind mir die neuen Entwicklungen des Hrn. Cain, durch die er seine Theorien verteidigen und ihren zahlreichen Widersprüchen ausweichen will, größtenteils nicht mehr verständlich. So z. B. die nach ihm bestehende Analogie zwischen Diazoniumsalzen und Chinonchlorimiden, sowie zwischen Diazoniumperbromiden und Chinonbromiden, obgleich sich die Sechsringe in Diazokörpern und in Chinonderivaten ganz verschieden verhalten; ebenso seine Behauptung,

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1208 [1909].

daß ich bei der seiner Diazoniumformel widersprechenden Bildung von Hydrazinsalzen aus Diazoniumsalzen »das Problem ganz falsch aufgefaßt habe«; weiter seine Erörterungen über Strukturchemie, die dadurch veranlaßt waren, daß Hr. Cain eine Strukturformel (seine neue Diazoniumformel) und eine eventuell mögliche Nebenvalenzformel (der Diazoniumsalze) nicht als wesentlich verschieden anzusehen vermag; endlich seine Annahme, daß die nach seiner Ammoniumtheorie zu verlangenden zahlreichen Isomereu, z. B. $(\text{CH}_3)_3\text{N}:$
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ und $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3$, deshalb nicht existieren, weil »die betreffenden Gruppen sich von selbst in die stabilere Position umlagern«; daß meine Einwände gegen die nach ihm bei der Ionisierung von $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}:\text{O} \leftarrow \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ + \text{OH}^-$ spontan anzunehmende Umlagerung (Wanderung des Methyls vom Sauerstoff zum Stickstoff) »vollkommen falsch sind«; u. a. m.

Schließlich habe ich mit meiner Kritik derartiger Theorien durchaus nicht erwartet, ihren Autor zu bekehren¹⁾, sondern nur beabsichtigt, sie vor einem objektiven Forum zu charakterisieren.

Mit der Erreichung dieses Zweckes ist auch die Diskussion mit Hrn. Cain für mich erledigt.

317. E. Wedekind und F. Ney: Über einen weiteren Fall von Stereoisomerie bei Verbindungen mit asymmetrischem Stickstoff und aktivem, asymmetrischem Kohlenstoff.

(37. Mitteilung²⁾ über das asymmetrische Stickstoffatom.)

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Mai 1909.)

Vor kurzem zeigten E. und O. Wedekind³⁾, daß der *N*-Äthyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester in zwei stereoisomeren Formen von verschiedener Löslichkeit, optischer Drehung usw. auftritt, die den theoretisch vorauszusehenden Symbolen (+ —) und (— —) entsprechen. Dieser Fall von Stereoisomerie

¹⁾ Aus ähnlichen Gründen verzichte ich auch von vornherein auf eine Kritik von Chattaways Auffassung der Diazoniumperbromide $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Br}_2$ als Bromstickstoff-Derivate vom Hydrazintypus $\text{Ar} \cdot \text{NBr} \cdot \text{NBr}_2$ (Journ. Chem. Soc. **93**, 852).

²⁾ Die beiden letzten Mitteilungen s. diese Berichte **42**, 300 ff. und 303 ff. [1909].

³⁾ Vergl. diese Berichte **41**, 456 ff. [1908].