

78. Giuseppe Oddo: Über das Nitrosyl von A. Angeli.

[Aus Palermo eingegangen am 16. Dezember 1936.]

Hr. Prof. Livio Cambi hat kürzlich unter diesem Titel eine Arbeit¹⁾ veröffentlicht, in der er versucht, die von mir und Deleo²⁾ erbrachten experimentellen Beweise für die Additionsprodukte von Aldehyden, sowohl mit dem Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins, als auch mit der freien Benzolsulphhydroxamsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalien zersetzen und Hydroxamsäuren bilden, zu widerlegen. Dadurch wurde die von Angeli vor etwa 40 Jahren aufgestellte Hypothese von der bei solchen Reaktionen in alkalischem Medium erfolgenden intermediären Bildung des sogenannten Nitrosyls $[\text{NOH}, \text{HNO}$ oder $\text{HN}(\text{OH})_2]$, das durch Addition an die Aldehyde die genannten Säuren liefert, ihrer Grundlage beraubt.

Die Widerlegungen Cambis gründen sich auf zwei Punkte:

Zunächst wirft er uns vor, andere Reaktionen nicht in Betracht gezogen zu haben, bei denen Angeli und Mitarbeiter die Bildung des Nitrosyls mitunter feststellten, mitunter nicht zu bemerken glaubten. Unvorhergesehenerweise mußten wir unsere Arbeiten aus äußeren Gründen abbrechen. Sonst hätten wir unsere Untersuchungen nach der Methode, die uns bisher so wertvolle Ergebnisse geliefert hatte, auch auf das Studium der Reaktionen ausgedehnt, die Cambi erwähnt, sowie auf andere, die er übergeht; alle diese Reaktionen wurden von Angeli und Mitarbeitern in etwa 30 Abhandlungen zu demselben Zweck beschrieben und in der zusammenfassenden Mitteilung in den *Memorie dell'Accademia dei Lincei* und dann in „Ahrens Sammlung“³⁾ veröffentlicht.

Der zweite Punkt ist experimenteller Natur. Cambi hat unter anderen Versuchsbedingungen gearbeitet als wir, weshalb er andere Ergebnisse erhalten hat und das, was uns zu beweisen gelungen war, nicht bestätigen konnte. So gelang es ihm nicht, das Additionsprodukt von Aldehyden mit dem Dinatriumsalz des Nitrohydroxylamins bei seiner Arbeitsweise in absolut trockenem Medium zu erhalten, da bekanntlich die Säuren ($\text{HO}\cdot\text{NO}$, $\text{HO}\cdot\text{Cl}$ u. a.) und nicht ihre Salze ($\text{NaO}\cdot\text{NO}$, $\text{NaO}\cdot\text{Cl}$ u. a.) sich leicht addieren; wir beließen indessen die in der Masse verteilte Feuchtigkeit, weil wir gerade sie als für das Zustandekommen der Addition notwendig erachteten, die tatsächlich durch leichte Hydrolyse an der bei den Salzen entscheidenden großen Oberfläche erfolgte. Dies gilt nicht für die mehr oder weniger großen Mengen Wasser, die er bei anderen Versuchen plötzlich den trocknen Produkten zusetzte.

Wir berufen uns auf die Ergebnisse unserer mit sorgfältig gewaschenen und getrockneten Produkten ausgeführten Analysen, in denen wir Kohlenstoff, Wasserstoff und Natrium bestimmten. Deshalb kann kein Zweifel über die von uns daraus gefolgerte chemische Natur der Produkte bestehen.

Mit der freien Benzolsulphhydroxamsäure konnte Cambi nach dem oben Gesagten das Additionsprodukt nicht erhalten. Aber anstatt unsere Vorschriften zur Reinigung und Analyse des Produktes sorgfältig zu befolgen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und das Mol.-Gew. zu bestimmen, wie wir es gemacht hatten, und das von uns beschriebene Verhalten zu prüfen, hat er nur qualitative Proben, noch dazu mit dem unreinen Produkt, angestellt.

Deshalb halten wir alles, was wir auf Grund unserer Versuche über die Nichtexistenz des Nitrosyls von Angeli gefolgert haben, vollkommen aufrecht.

Palermo, 12. Dezember 1936.

¹⁾ B. 69, 2027—2033 [1936].

²⁾ B. 69, 294—298 [1936].

³⁾ A. Angeli, Ahrens Sammlung 1905, S. 1—83.