

Angesichts dessen, dass andere Salze der Percarbonsäure nicht zu erhalten sind, sowie der Existenz der Verbindung $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ist es zu erwägen, ob nicht die hier beschriebenen Percarbonate eigentlich Doppelverbindungen der Carbonate mit Wasserstoffsuperoxyd sind, in welchen Wasserstoffsuperoxyd die Stelle des Krystallwassers vertritt. Gegen diese mögliche Auffassung sprechen aber: 1) und hauptsächlich das oben angeführte, thermochemische Verhalten des Natriumpercarbonats, 2) die Bildung des Kaliumpercarbonats, 3) die Nichtbildung analoger Verbindungen bei ähnlicher Behandlung anderer krystallwasserhaltiger Salze (z. B. Na_2SO_4 , Na_2HPO_4 , BaCl_2 etc.), die ich geprüft habe. Die Bildungsweise und das thermochemische Verhalten dieser Percarbonate erlauben es auch nicht, anzunehmen, dass dieselben Verbindungen der Percarbonate $\text{Me}_2\text{C}_2\text{O}_6$ mit Superoxyden (z. B. $2\text{Na}_2\text{CO}_4 = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{O}_2$) vorstellen.

Andererseits stellt das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ die Frage auf, ob es nicht eine noch höher oxydirte Kohlensäure giebt, das heisst, ob dieses Salz nicht ein Gemisch von Salzen Na_2CO_4 und Na_2CO_5 ist? Dagegen spricht, obgleich nicht entschieden, der Umstand, dass das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, bei der Zersetzung mit Salpetersäure, thermochemisch sich ebenso verhält wie das Salz $\text{Na}_2\text{CO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Odessa, Universität, $\frac{13.}{25.}$ Mai 1899.

239. Eug. Bamberger: Notiz über die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Oxime.

(Eingegangen am 31. Mai.)

J. Mai, der Entdecker dieser zwischen zwei Molekülen des Oxims und einem Molekül des Diazokörpers unter Austritt eines Moleküls Wasser sich vollziehenden Reaction ¹⁾, zieht für die Producte derselben — mit allem Vorbehalt — zwei Formeln in Betracht:



unter welchen er die erstere zu bevorzugen scheint.

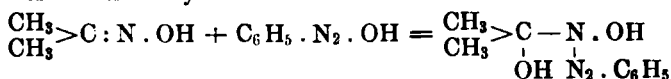
Gelegentlich einer oberflächlichen, nur vorübergehenden Beschäftigung mit einzelnen Vertretern der Mai'schen Körperklasse fiel mir

¹⁾ Diese Berichte 24, 3418; 25, 1687. Hr. Dr. Mai theilt mir mit, dass er in einer demnächst erscheinenden Abhandlung die mannigfachsten Spaltungen der von ihm entdeckten Körper qualitativ und quantitativ beleuchten wird, und dass er sich meiner Ansicht bezw. der Constitution derselben anschliesst, da sich auf ihrer Grundlage alle Zersetzungen ausgezeichnet erklären.

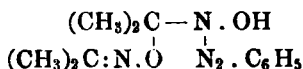
die Aehnlichkeit derselben mit den von mir entdeckten ¹⁾ Azohydroxyamiden, $\text{Ar} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{Alk}$, auf, welche aus β -substituirten Hydroxyl-

OH

aminen bei der Einwirkung von Diazoniumsalzen entstehen; besonders fiel mir die von Mai, wie es scheint übersehene (wenigstens nicht erwähnte), obwohl für die Constitutionsbeurtheilung wichtige Eigenschaft seiner Substanzen auf, durch Ferrichlorid — ganz ähnlich meinen Azohydroxyamiden — in sehr intensiver und charakteristischer Weise gefärbt zu werden. So wird — um nur ein Beispiel zu nennen — eine alkoholische Lösung des aus *p*-Diazotoluol und Acetoxim erzeugten Products durch wenig Eisensalz tief indigblau (durch mehr blaugrün, dann grün) gefärbt. Diese (offenbar auf Salzbildung beruhende) Farbenerscheinung dürfte mit der Mai'schen Formel I kaum, allenfalls mit der Formel II vereinbar sein. Aber mir scheint auch diese durch eine zweckmässigere ersetzbar. Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich Diazohydrat und Oxim zunächst im Sinne der Zeichen:



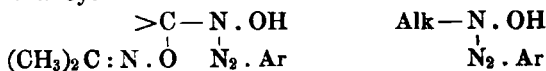
vereinigen und dass sich das Anlagerungsproduct alsdann mit einem weiteren Oximmolekül in der durch die Formel



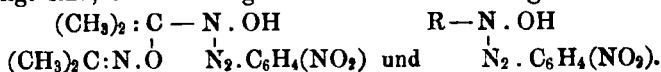
wiedergegebenen Weise condensirt. Man bemerkt in diesem Symbol die auch in meinen Azohydroxyamiden sich findende Atomgruppe $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$, welche erfahrungsgemäss Trägerin von Eisenreactionen obiger Art ist; man bemerkt darin ferner die des Oefteren (z. B. in gewissen, von Harries ²⁾ beschriebenen Phoronderivaten) ange-troffene Atomcombination $\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}$.

C

Die Aehnlichkeit der Mai'schen Körper mit den Azohydroxyamiden, in den Symbolen



zum Ausdruck kommend, tritt besonders in denjenigen Vertretern beider Körperklassen hervor, an deren Aufbau *p*-nitrierte Diazokörper betheiligt sind, sehr auffällig z. B. in den Verbindungen:



¹⁾ Diese Berichte 29, 103 und 30, 2283.

²⁾ Diese Berichte 30, 230 u. 2726; s. a. Vorländer u. Gärtner, Ann. d. Chem. 304, 4.

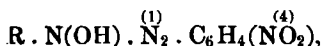
Die erstere, bisher nicht beschrieben, fällt aus einer Lösung von *p*-Nitrodiazobenzolacetat (Nitrat + Natriumacetat) auf Zusatz von Acetoxim als grünstichig gelber Niederschlag aus, welcher aus Benzol-Alkohol oder Aceton in hellgelben, glänzenden (nicht zu schnell erhitzt), bei 153—154° schmelzenden Blättchen krystallisirt.

0.1473 g Sbst.: 31.4 ccm N (16°, 727 mm).

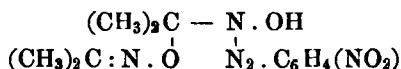
Ber. N 23.73. Gef. 23.69.

Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Ferrichlorid eine (bald verschwindende) blaugrüne Färbung an; Kupferacetat scheidet ein in Alkohol sehr schwer lösliches, schön krystallisirendes, gelbbraunes Kupfersalz ab. Alkalien nehmen die Verbindung mit tieferer Farbe auf (ziemlich schwierig, in Folge partieller Hydrolyse der Salze).

Wer sich der Charakteristik¹⁾ der Azohydroxyamide



erinnert, dem wird die unverkennbare Aehnlichkeit derselben mit der vorangehenden Beschreibung des Acetoxim-Diazokörpers, welchem ich die Formel



zuweisen möchte, gewiss nicht entgegen.

Bemerkenswerth ist, wie ausserordentlich geschwind die Mai'schen Körper durch Mineralsäuren schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt werden. Der aus *p*-Diazotoluol und Acetoxim entstehende²⁾ zerfällt, in alkoholischer Lösung der Einwirkung ganz wenig verdünnter Schwefelsäure überlassen, in kurzer Zeit (unter Gasentwicklung) in *p*-Diazotoluolimid, Acetoxim und *p*-Toluidin.

In Folge dieser zerlegenden Wirkung von Wasserstoffionen verblassen auch die oben erwähnten, durch Ferrisalze hervorgebrachten Färbungen sehr rasch, besonders bei Gegenwart von Wasser, welches die Hydrolyse des Eisenchlorids begünstigt und daher die Zahl jener Kationen vermehrt.

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

¹⁾ Diese Berichte 30, 2284 und 2285; vgl. auch die Dissertationen meiner Schüler.

²⁾ Dasselbe schmilzt, aus Alkohol krystallisirt, constant und scharf bei 145—146° (Mai 140—145°).