

Die Bildung des höher schmelzenden Superoxyds beruht daher auf einer spezifischen Wirkung des Caro'schen Reagens.

Oxydation des Terpineols.

5 g Terpineol wurden unter Zusatz einiger Tropfen Aether mit 50 ccm des verdünnten Reagens geschüttelt. Als das Terpineol nach ganz kurzer Zeit verschwunden war, wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisiert, zur Trockne gebracht und mit Alkohol extrahiert. Es wurde so in reichlicher Ausbeute ein sirupöses, bei 15 mm Druck zwischen 185—190° siedendes Product erhalten, welches sich als identisch mit dem von Wallach¹⁾ durch Oxydation mit Permanganat erhaltenen Trioxyhexahydrocymol erwies, da es bei der Oxydation mit Chromsäure quantitativ in das von Wallach entdeckte Methylketon der Homoterpenylsäure²⁾, C₁₀H₁₆O₃, überging. Der Schmp. lag bei 63—64° (Wallach 62—63°).

Das Reagens wirkt auf die doppelte Bindung in Terpineol daher nicht spezifisch, sondern ebenso wie verdünnte kalte Permanganatlösung.

538. Eug. Bamberger: Nochmals zur Geschichte der Diazoniumsalze.

(Eingegangen am 21. December.)

Einige kürzlich³⁾ von Hantzsch in Bezug auf die Geschichte der Diazoniumformeln gethanen Aeusserungen veranlassen mich zu folgender Erwiderung; es ist mein letztes Wort⁴⁾ in dieser historischen Controverse.

Vor seinem Auftreten, meint Hantzsch, seien die Blomstrand'schen Formeln nicht zu allgemeiner Anerkennung gelangt. Gewiss nicht; das war aber auch nicht möglich, da H. bereits 4½ Monate nach dem Erscheinen⁵⁾ jenes Aufsatzes, in welchem ich die Diazosalze als unzweifelhafte Ammoniumsalze erklärte, diese Auffassung zur seinigen machte und die Reihe seiner bestätigenden Experimentaluntersuchungen eröffnete.

H. Goldschmidt, fährt Hantzsch fort, hat aus seinen kryoskopischen (die völlige Ionisation der Diazosalze beweisenden) Versuchen den Schluss auf die Blomstrand'schen Formeln >einfach deshalb nicht

¹⁾ Ann. d. Chem. 275, 150.

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 153.

³⁾ Diese Berichte 32, 3135.

⁴⁾ Vergl. meine frühere Notiz diese Berichte 32, 2043.

⁵⁾ Diese Berichte 28, 444. H.'s erste Arbeit, worin er sich der Diazoniumtheorie anschliesst, steht in diesen Berichten 28, 1734.

gezogen, weil er nicht nothwendig gezogen werden musste«. Das mag für die Zeit der Goldschmidt'schen Versuche vielleicht zutreffend sein (worüber sich übrigens streiten lässt), es ist aber sicher nicht zutreffend für das Jahr 1895, in welchem ich (vor H's Diazo-niumarbeiten) jenen Schluss tatsächlich zog, weil er unabweisbar war¹⁾; um diesen Schluss zu ziehen, bedurfte es wahrlich nicht der H.'schen Untersuchungen.

Bamberger hat, bemerkt Hantzsch weiter, selbst nach seiner Wiedereinführung der Blomstrand-Formeln das Diazonium für ein »unechtes und abnormes« Ammonium erklärt. Ich nannte es seiner Zeit in Bezug auf gewisse chemische Eigenschaften, »ein ganz besonderes, meinetwegen ein »unechtes« Ammonium«. Die in diesen Worten²⁾ (welche übrigens eine Concession an Hrn. H. bedeuteten!) liegende Ansicht hat mich doch niemals, wie Hr. H. wohl weiss, an dem Symbol ($C_6H_5N:N$) irre gemacht. Im Gegentheil.

Hantzsch wirft mir — nun schon zum zweiten Male — vor, dass ich das Diazonium mit Zink oder Blei verglichen habe. Ich wiederhole ihm, dass mir dies niemals in den Sinn gekommen ist³⁾.

Hantzsch weist ferner darauf hin, dass die frühere Diazobenzol-perbromidformel $C_6H_5NBr \cdot NBr_2$ durch ihn beseitigt und dieser Körper erst durch ihn als Diazoniumtribromid, $C_6H_5.N.Br_3$, nachgewiesen sei.
N

Er vergisst dabei nur das Eine, dass der experimentelle Nachweis von ihm erst erbracht wurde, *nachdem* das Radical ($C_6H_5N_2$) mit Bestimmtheit für ein substituirtes Ammonium ($C_6H_5N:N$) erklärt worden war; es war selbstverständlich, dass, sobald einmal die üblichen Symbole $C_6H_5N:NCl$ durch Ammoniumformeln ersetzt waren, auch dem Perbromid das gleiche Schicksal nicht erspart bleiben

¹⁾ H. sagte kürzlich (diese Berichte 32, 1717) in Bezug auf den Stand der Diazofrage zu jener Zeit, in welcher ich die Diazoniumformeln einführte, Folgendes: »Die Neutralität der Diazosalze könnte durch völlige Abwesenheit von Ionisation und diese wieder recht gut durch die alte Azoformel $C_6H_5.N:N.X$ erklärt werden.« Ich erwiderte ihm darauf, es müssten ihm, als er dies niederschrieb, die 1891 in seinem eigenen Züricher Institut angeführten Goldschmidt'schen Molekulargewichtsbestimmungen entfallen gewesen sein, durch welche die völlige Ionisation der Diazosalze festgestellt war. Darauf erwidert er neuerdings nichts weiter, als »die Goldschmidt'schen Arbeiten waren mir nicht, wie Bamberger meint, entfallen«. Diese Art von Zurückweisung ist mir unverständlich. Wenn er sich jener Untersuchung erinnerte, wie kann er es dann für möglich halten, dass die Neutralität der Diazosalze »auf völlige Abwesenheit von Ionisation« zurückzuführen sei?

²⁾ Journ. prakt. Chem. 51, 590.

³⁾ Diese Berichte 29, 456.

konnte. H.'s Untersuchung über Diazoperhaloïde, deren Ergebniss mit Sicherheit vorauszusehen war, ist also nur eine Bestätigung der vorher eingeführten Ammoniumtheorie; ein neues Moment bedeutet sie nicht.

Das Gleiche gilt für den von Hantzsch erbrachten Nachweis, dass Diazoniumcarbonat löslich ist.

Schliesslich betont Hantzsch, erst ans seiner Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit des Diazoniums ergebe sich, dass in den Lösungen der Diazosalze das wasserfreie Radical ($C_6H_5N:N$) und nicht das hydratische $C_6H_5.N.H$ enthalten sei. Das mag wohl sein, allein $HO.N$

auch darin liegt kein neues Moment für die Ammoniumtheorie der Diazosalze. Dieselbe würde ebenso sicher feststehen, auch wenn jene Wanderungsgeschwindigkeit nicht bekannt wäre. H. überschätzt nach meinem Dafürhalten die rein chemische Bedeutung derartiger elektro-chemischer Versuche.

Hr. Hantzsch hat — ich wiederhole es — unbestreitbare Verdienste um die Diazochemie; zu diesen rechne ich auch dasjenige, dass er durch eine Reihe bestätigender Specialuntersuchungen die Berechtigung der schon vor seinem Auftreten experimentell und theoretisch begründeten Diazoniumtheorie von Neuem erwiesen und dadurch ihrer schnelleren Einführung beim chemischen Publicum förderlich gewesen ist.

Zürich, December 1899.

539. F. D. Chattaway, K. J. P. Orton und W. H. Hurtley:
Notizen über einige Anilide.

(Eingegangen am 20. December)

Im Laufe unserer Arbeit über die substituirten Stickstoff-Chloride und -Bromide (s. S. 3573) fanden wir Gelegenheit, eine Anzahl neuer Anilide darzustellen. Die vorliegende Mittheilung bringt die Beschreibung dieser und einiger anderer Anilide, welche bisher nur schwierig erhältlich waren. Wir haben dieselben entweder direct oder indirect durch Umlagerung der isomeren Stickstoff-Chloride und -Bromide dargestellt. Die acetylirten Stickstoff-Chloride und -Bromide sind so leicht zugänglich, dass es in der Regel am bequemsten ist, sie für die Bereitung der Aniline zu verwenden und die letzteren dann in die gewünschten Formyl- und Benzoyl-Derivate überzuführen.