

V. Dibrom- β -dinaphtylthiocarbonat.

Zu 3 g β -Dinaphtylthiocarbonat wurden in einer Bombenröhre ca. 3 ccm Brom gefügt und zur Bindung der frei werdenden Bromwasserstoffsäure etwas Wasser zugesetzt. Das Gemenge wurde im Schiessofen 10 Stunden lang bei 150° C. erhitzt. Hierauf wurde der Röhreninhalt mit Wasser behandelt, abgezogen, ausgewaschen und getrocknet. Es resultirte ein schwach röthliches Pulver. Der Körper löst sich ziemlich schwer in Alkohol, Aether, Aceton, Benzin und Benzol, am besten in Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig krystallisirten mikroskopisch kleine Blättchen vom Schmelzpunkt 171° C. (unc.).

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{12}O_2SBr_2$.

Procente: C 51.63, H 2.45, Br 32.78.

Gef. » » 51.14, » 2.60, » 32.89.

630. Eug. Bamberger: Ueber den *p*-Nitrodiazobenzolmethylester.

(Eingegangen am 13. December.)

[XV. Mittheilung über Diazokörper.]

In einer kürzlich erschienenen Publication hält Hantzsch¹⁾ an seinem Ausspruch fest, dass der v. Pechmann'sche *p*-Nitrodiazobenzolmethylester, $NO_2 \cdot C_6H_4N_2 \cdot OCH_3$, ein »Isodiazoester« sei. Ich habe in Folge dessen meine Versuche — obwohl ich keinen Augenblick an ihren Resultaten irre geworden war — abermals wiederholt und erkläre, dass ich meine früheren Behauptungen in vollem Umfange aufrecht erhalte. Bedauerlicher Weise muss ich meinen bisherigen Vorwürfen sogar noch neue hinzufügen.

Nach Hantzsch »verhält sich der Ester in alkoholischer Lösung gegen eine möglichst wenig freies Alkali enthaltende Lösung von Naphтолнatrium fast genau so, wie das *p*-Nitroisodiazo benzolnatrium unter gleichen Bedingungen etc.«. Als Antwort theile ich folgende Versuche²⁾ mit, bei welchen die Kupplung des Esters in Folge der

¹⁾ Diese Berichte 27, 2968.

²⁾ Unter Alkohol ist käuflicher absoluter verstanden. » β -Naphтолнatrium« bedeutet eine aus überschüssigem β -Naphтол und 10 procentiger, wässriger Lauge hergestellte Lösung. Das »alkohol. β Naphтолнatrium« wurde aus 1.5 g Naphтол und 10 ccm 4 procentigem alkoholischen Natron hergestellt. Angewandt wurde jedesmal etwa 0.03 g Substanz, gelöst in 3 ccm Alkohol. Unter Ester ist stets (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OCH_3$ (4) unter Na-Salz (1) $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NNa \cdot NO$ (4) verstanden.

Anwendung alkoholischer Lösungen sogar besonders langsam erfolgt, sehr viel langsamer, als wenn man wässrigen Alkohol benutzt:

1) Eine alkoholische Lösung des Esters, mit 3 Tropfen β -Naphtholnatrium versetzt, ist nach einigen Minuten rothviolett, nach 10 Min. undurchsichtig; nach 1 Std. bereits reichliche Krystallabscheidung.

1a) Na-Salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Std. keine Farbstoffbildung (rothbraun wie am Anfang).

2) Ester, wie unter 1) behandelt; ausserdem noch 10 Tropfen alkoholisches Kali (4 pCt.) hinzugefügt. Resultat ähnlich wie bei 1); nur die Menge der auch erheblich langsamer ausgeschiedenen Krystalle ist geringer.

2a) Na-Salz, ebenso behandelt, zeigt auch nach 36 Std. keine Farbbildung (rothbraun wie am Anfang).

3) Eine alkoholische Lösung des Esters wurde mit 8 Tropfen alkoholischem β -Naphtholnatrium versetzt. Nach circa 5 Min. rothvioletter Ton, nach 20 Min. undurchsichtig violett. Nach 24 Std. Abscheidung von Krystallen.

3a) Na-Salz — ebenso behandelt — nach 36 Std. noch unverändert (rothbraun wie am Anfang).

4) Eine alkoholische Lösung des Esters, wie unter 3) behandelt; ausserdem 10 Tropfen alkoholisches Kali (4 pCt.) hinzugefügt. Nach ca. 5 Min. schwach rothviolett, nach 20 Min. undurchsichtig violett. Nach 24 Std. noch keine Krystallabscheidung.

4a) Na-Salz — ebenso behandelt — nach 36 Std. noch unverändert.

Der Ester kuppelt also — bald schneller, bald langsamer — unter den verschiedenartigsten Bedingungen, unter welchen das Natriumsalz unverändert bleibt. Wie Hantzsch seine Behauptung von dem »fast genau gleichen Verhalten« beider aufstellen und sogar wiederholen konnte, ist mir nicht verständlich.

Während der Ester nach Hantzsch's früherer Behauptung (S. 1865) »an sich nicht kuppelt«, sondern erst, nachdem er mit Eisessig in Berührung war und dadurch gedreht wurde, giebt er jetzt (S. 2971) »in alkoholischer Lösung auch mit stark alkalischem β -Naphthol fast augenblicklich eine violette Lösung, die rasch an Intensität zunimmt.« Kurz vorher (S. 2970) heisst es, dass er »in alkoholischer Lösung mit Natriumnaphtholatlösung anfangs keinen Farbstoff« erzeugt¹⁾. Es ist schwer, aus diesen widerspruchsvollen Behauptungen den wahren Sachverhalt herauszufinden.

¹⁾ Hätte Hantzsch einmal statt β - auch α -Naphthol benutzt, so würde er gefunden haben, dass der Ester mit diesem noch viel schneller kuppelt. In einem Fall, in welchem die Kupplung durch sehr viel alkohol. Kali absichtlich verzögert wurde, färbte sich die Lösung mit β -Naphthol ca. nach 1 Std., mit α -Naphthol nach 5—10 Min. intensiv.

Nach meinen Beobachtungen kuppelt der Ester unter den verschiedensten Bedingungen ¹⁾ um so schwieriger, je wasserfreier der Alkohol ist. Auch ein grösserer Ueberschuss von alkoholischem Kali wirkt ungünstig. Als man das 24 fache Gewicht Kaliumhydroxyd anwendete, trat die rothviolette Farbe erst nach etwa 7 Stunden ein. (Details des Versuchs: 0.05 g Ester in 5 ccm Alkohol, 15 ccm alkoholisches Kali (8 pCt.) 0.15 g β -Naphtol).

Von dem grossen Unterschied im Verhalten von Ester und Natriumsalz (den ich von jeher hervorgehoben habe) überzeugt man sich leicht, wenn man beide in wenig Alkohol löst, (fast bis zur Fällung des Esters) mit Wasser verdünnt und etwas schwach alkalische R-Salzlösung hinzufügt; die Lösung des Esters färbt sich momentan und ist nach einigen Secunden bereits undurchsichtig violet, die des Salzes auch nach Stunden unverändert.

Je mehr Alkali dem R-Salz zugefügt wird, um so geringer die Farbbildung. Von der Ursache dieser letzteren Erscheinung kann man sich leicht durch einen einfachen Reagenzglasversuch Rechenschaft geben: die Verseifung des Esters zum (nicht kuppelnden) Iso-Salz erfolgt um so rascher, je mehr Alkali zugegen ist, daher unter Umständen vor der Kupplung. Wie enorm leicht normales *p*-Nitrodiazobenzol durch Alkali isomerisirt wird, lehrt der folgende Versuch: eine Lösung des Nitrats wurde zu verschiedenen R-Salzlösungen gegeben; die erste, einen Tropfen Lauge (8procentig) enthaltend, kuppelte sofort äusserst intensiv und zeigte nachher keinen merkbaren Gehalt an Isosalz; die zweite, mit 6 Tropfen Lauge versetzte, kuppelte wesentlich schwächer und enthielt bereits deutlich nachweisbares Isosalz; die dritte, mit 10 Tropfen Lauge, kuppelte kaum direct und erwies sich fast ganz isomerisirt. Bei Gegenwart genügender Mengen Alkali kann also die Isomerisation schneller erfolgen als die Farbbildung. Ich überzeugte mich sogar, dass man eine Lösung des *p*-Nitrodiazonitrats nicht mit $\frac{1}{10}$ Normallauge (tropfenweis unter Rühren!) versetzen kann, ohne dass theilweise Isomerisation erfolgt, bevor alkalische Reaction eintritt.

Hantzsch spricht wiederholt von der Alkalistabilität des Esters, die alkoholische Lösung verseife sich mit viel Alkali erst nach stun-

¹⁾ Dass — entgegen Hantzsch's Behauptung — in kurzer Zeit nicht »wenig wirklicher Farbstoff« aus dem Ester erhalten wird (nach H. entsteht durch Wasserzusatz ein »leichte Trübung durch eine rothe Suspension«), lehrt folgender Versuch: 0.03 g Ester in 3 ccm Alkohol wurden mit 10 Tropfen 4 procentigem alkohol. Kali und 3 Tropfen β -Naphtolnatrium versetzt. Der nach 5 Minuten als dicker Brei mit Wasser gefällte Farbstoff betrug 0.036 g d. i. 75 pCt. der Theorie. In einem anderen Fall reagirten 0.25 g Ester in 30 g Alkohol mit 0.5 g Naphtol und 5 ccm 8 procentiger wässriger Natronlauge; der nach viertelstündigem Stehen durch Wasser abgeschiedene Farbstoffbrei wog 0.315 g = 78 pCt. der Theorie.

denlangem Stehen. Dies ist eine richtige Beobachtung von Hantzsch. Wenn er indess seine Versuche ein wenig variirt hätte, so würde er gefunden haben, dass bei Gegenwart von Wasser die Verseifung des Esters äusserst rasch schon bei 0° verläuft. Zum Beweise dienen folgende Versuche:

0.4 g Ester in 120 ccm Alkohol wurden unter Eiskühlung mit 20 ccm alkoholischem Kali (4 pCt.) versetzt. Die dunkel rothbraune Lösung wurde sofort in zwei gleiche Theile (a und b) getheilt. a wurde mit 50 ccm, nach 2 — 3 Min. abermals mit 50 ccm Wasser verdünnt; die grüngelbe Lösung war nach 15 Min. (bei 0°) fast völlig verseift, denn die R-Salzreaction war nur mehr sehr schwach. Nach weiteren 10 Min. erschien dieselbe bei einer Probe überhaupt nicht mehr. b wurde mit 100 ccm Alkohol verdünnt und zeigte nach 25 Min. (bei 0°) noch die gleich intensive R-Salzreaction wie am Anfang. Nach 30 Min. wurden sowohl a wie b mit viel Eiswasser versetzt und 5 Mal ausgeäthert. Der Aether von b hinterliess 0.16 g fast reinen Ester, also 80 pCt. unverändertes Ausgangsmaterial; dementsprechend enthielt die wässrige Lösung nur äusserst geringe Mengen Isosalz, welches in Form des β -Naphtholfarbstoffs (s. unten) zu isoliren versucht wurde, ohne dass indess mehr als einige unwägbare Farbstoffflocken gesammelt werden konnten. Der Aether von a hinterliess 0.01 g, bestehend aus Spuren unverseiften Esters, Nitrobenzol etc. Die wässrige Lösung enthielt reichliche Mengen Isosalz, sie wurde mit Salzsäure und 0.5 g β -Naphthol versetzt und nach mehrstündigem Stehen alkalisirt. Der auf gewogenem Filter gesammelte, fast reine Farbstoff betrug 0.22 g (entsprechend annähernd 70 pCt. des Esters). Die Wirkung des Wassers, vermuthlich auf der Bildung verseifend wirkender Na-Ionen beruhend, wird auch durch folgenden Reagenzglasversuch illustriert:

Eine alkoholische, mit 8—10 Tropfen alkohol. Kalis (4 pCt.) versetzte Lösung des Esters wird in 2 Theile getheilt; der eine mit dem gleichen Volum Alkohol, der andere mit ebenso viel Wasser (nicht soviel, dass der Ester ausfällt!) versetzt; zur Beschleunigung fügt man nach 1 — 2 Min. nochmals Wasser hinzu. Der wässrig-alkoholische Theil ist nach 4 — 5 Minuten nahezu völlig zum Isonatriumsalz verseift (Reaction mit R-Salz), der andere nicht merkbar verändert.

Uebrigens wird der Ester auch durch siedende wässrige, 2 procentige Natronlauge trotz seiner Unlöslichkeit im Verlauf von 3 Min. unter gleichzeitiger Harzbildung fast vollständig verseift. Man kann sogar nach 10 Minuten langem Schütteln des Esters¹⁾ mit Wasser bei

¹⁾ Für diesen Versuch eignet sich besser der Aethylester, welcher perlmutterglänzende, naphthalinähnliche Blätter vom Schmp. 24° bildet, zur Ueberschmelzung geneigt ist und daher leicht in öligem Zustand zur Verwendung gelangen kann.

Zimmertemperatur deutlich die Bildung von Nitroisodiazobenzol constatiren, welches nach meiner Ansicht aus primär entstehendem normalem Hydrat gebildet wird. Bei diesem Versuch äthert man die filtrirte Lösung zur Entfernung spurenweise gelösten Esters aus, bevor man die R-Salzreaction anstellt.

Ich stimme mit Hantzsch darin überein, dass der Ester als solcher der Kupplung fähig ist; das ist selbstredend bei einem normalen mindestens ebenso sehr wie bei einem Isoester zu erwarten.

Wenn man die wässrig-alkoholische Lösung mit α - oder β -Naphthol versetzt, so tritt momentan Färbung und nach wenigen Augenblicken Farbstoffausscheidung ein. Wieder beobachtet man hier die fördernde Wirkung des Wassers; in absolut alkoholischer Lösung sondert sich der Farbstoff ausserordentlich viel langsamer — erst im Verlauf einiger Stunden — ab; beim α -Naphthol auch hier unter sonst gleichen Umständen erheblich schneller als beim β -Naphthol. Giebt man zu der anfangs nur orange gefärbten, absolut alkoholischen Lösung Wasser, so fällt der Farbstoff fast momentan aus. Er wird nicht etwa durch das Wasser blos niedergeschlagen, sondern erst erzeugt, denn die Ausscheidung beträgt viel mehr, als der Löslichkeit des Farbstoffs im Alkohol entspricht.

In absolut alkoholischer Lösung kuppelt der Ester langsamer als freies Isodiazobenzolhydrat. Beide wurden unter gleichen Bedingungen mit β -Naphthol versetzt: das Hydrat färbt sich orange und beginnt nach etwa 2 Min. Farbstoff abzuscheiden, welcher sich schnell vermehrt. Die Esterlösung dagegen trübt sich erst nach etwa 2 Stunden und die Farbbildung schreitet auch dann nur ziemlich allmählich vor. Ich erwähne dies mit Rücksicht auf die Bemerkung von Hantzsch S. 2971. Auf die Erklärung, warum das freie Isodiazohydrat (wenn Wasser im Alkohol zugegen ist, besonders schnell) im Gegensatz zu seinen alkalischen Salzlösungen kupplungsfähig ist, komme ich später zurück.

Nach Hantzsch sind die Unterschiede zwischen Ester und Salz nur »scheinbare«; beide kuppeln, bei letzterem aber wirke wegen der sauren Natur des Nitroisodiazohydrats das überschüssige Alkali hemmend; das Hydrat »reagire mit Alkali und werde deshalb durch dieses beeinflusst.«

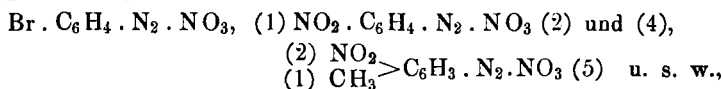
Wäre diese Erklärung ausreichend, so sollte das Alkali auf (nicht-nitriertes) Isodiazobenzol, welches doch wohl weniger sauer ist als das nitrierte, auch weniger »hemmend« wirken. Es ist aber — wovon sich Schraube und Schmidt und auch der Verfasser dieser Zeilen überzeugten — gerade das Gegentheil der Fall. Unter denselben Bedingungen, unter welchen Nitroisodiazobenzolnatrium (bei Vermeidung von viel überschüssigem Alkali) nach 12—14stündigem Stehen eine nicht

unbeträchtliche Menge des β -Naphtolfarbstoffs abgesetzt hatte, zeigte sich die Lösung des Isodiazobenzolkaliums noch unverändert.

Die »Hemmung« des Alkalis muss also wohl doch noch auf andre Ursachen als die Acidität der Isodiazohydrate zurückgeführt werden.

Die Speculationen von Hantzsch über Diazoester im Allgemeinen beruhen nach meiner Ansicht auf einer Verkennung der Natur des Diazoradicals ($C_6H_5N_2$). Dasselbe ist allerdings, worauf ich selbst ja meinen Gegner früher¹⁾ hingewiesen habe, stark positiv, metallähnlich — aber nur in seinen Salzen, nicht in seinen Verbindungen mit organischen Radicalen. Jene metallähnliche Eigenschaft kommt voraussichtlich nur dem Ion ($Alph. N_2^+$) zu. Oder hält Hantzsch die Atomgruppe ($C_6H_5N_2$) im Azobenzol, Diazoamidobenzol, in den Farbstoffen wirklich für »metallähnlich«? Der von Hantzsch durchgeführte Vergleich eines Diazoesters mit einem Metallalkoholat ist daher aus theoretischen Gründen unberechtigt. Der Abschnitt über die Beziehung der Nitroesters zu Säureäthern ist derartig, dass ich ihn ignoriren kann.

Hantzsch bemerkt übrigens ohne weiteren Zusatz (als ob diese Thatsache bekannt wäre): die Diazosalze sind »neutral und hydrolytisch garnicht dissociirt.« Das ist aber erst von mir kürzlich festgestellt und Hr. Hantzsch privatim mitgetheilt worden. Griess sagt²⁾, dass die Diazosalze sauer reagieren. Ich überzeuete mich beim Diazobenzolnitrat von der Unrichtigkeit dieser Angabe und constatirte sogar bei negativ substituirtten Diazonitraten,



neutrale Reaction (gegen Lakmus, Congo). Das Radical ($Alph. N_2$) ist also positiver, als man annahm. Aus diesem Grunde dürfte das Symbol $Alph. N \vdots N \cdot R$ (mit fünfwerthigen Stickstoffatomen) als Formel der Diazosalze immerhin der Erwägung werth sein.

Die Sachlage bezüglich des *p*-Nitrodiazobenzolmethylesters ist jetzt folgende: Er zeigt das Verhalten einer normalen Diazoverbindung und verhält sich durchaus verschieden von den Isodiazosalzen. Hantzsch stellt gleichwohl beide in eine Reihe (in die der »Anti«diazokörper) und erklärt die unläugbar vorhandene Verschiedenheit im Verhalten (welche er bald bestreitet, bald einräumt) für »scheinbar«. Aus welchem Grunde, ist nicht ersichtlich.

Einen directen Beweis für die Zugehörigkeit des Esters zur normalen Reihe zu erbringen, etwa durch Verseifung zu normalem Diazosalz, dürfte kaum möglich sein, da sich das primäre Verseifungs-

¹⁾ Ann. d. Chem. 137, 195.

²⁾ Diese Berichte 27, 2590, 2592.

product unter den Entstehungsbedingungen isomerisiren muss; ich habe aber einen (indirecten) Wahrscheinlichkeitsbeweis insofern liefern können, als ich Diazobenzolmethylester, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, und sein Parabromderivat, $Br \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot OCH_3$, durch verdünnte, eiskalte Lauge zu den entsprechenden normalen Diazosalzen verseift habe; beide Ester aber verhalten sich im Wesentlichen ganz wie der *p*-Nitroester v. Pechmann's.

Obwohl Hantzsch's sehr spärliche, theilweis wieder unrichtige und — entgegengesetzt seiner Behauptung — garnicht »variirte« Versuche durchaus nicht hinreichen, um ihm ein Urtheil über die Natur des v. Pechmann'schen Esters zu ermöglichen, erklärt er denselben mit der ihm eigenen Bestimmtheit für einen Isoester.

Zum Schluss noch einige Worte über einen mir von Hantzsch gemachten Vorwurf. Meine Angabe »Isodiazokörper kuppeln nicht alkalisch« sei unrichtig. Auch sie setzen allmählich mit alkalischer β -Naphhtollösung Farbstoff ab und das Iso-Nitrokaliumsalz gebe mit β -Natriumnaphhtolat (das kein überschüssiges Alkali enthält, aber »stark alkalisch reagire«) schon nach einigen Minuten »massenhaft« Farbstoff.

Als mir Hr. Hantzsch diese, wie er wohl glaubte, neue Entdeckung brieflich mittheilte, verwies ich ihn auf eine diesbezügliche Beobachtung von Schraube und Schmidt, welche in der allerersten Arbeit über Isodiazokörper mitgetheilt ist. (Daraufhin hat Hantzsch diese Stelle auch citirt.) Von »Unrichtigkeit«¹⁾ kann also schon deshalb nicht die Rede sein, weil mir das, was »richtig« ist, lange — viel länger als Hantzsch — bekannt ist. Aber selbst eine Ungenauigkeit in der Ausdrucksweise kann ich kaum zugeben. Schraube drückte sich (z. B. S. 517) gerade so aus wie ich, obwohl er das allmähliche Nachkuppeln an anderer Stelle besonders hervorhebt. Unsere Bezeichnung »alkalisch nicht kuppeln« bedeutet selbstverständlich, dass eine Lösung des Phenols in überschüssigem Alkali (nicht eine »alkalisch reagirende«, der Zusammensetzung nach neutrale Natriumphenolatlösung) mit Isodiazosalzen innerhalb der üblichen Beobachtungszeit, d. h. selbst mehrerer Stunden, keine Farbbildung erkennen lässt. Wenn man, wie Hantzsch, jeden Alkaliüberschuss absichtlich vermeidet, so muss die sich sonst nach Tagen einstellende Farbausscheidung noch viel schneller — schon nach Minuten — erfolgen. Uebrigens trifft die Hantzsch'sche Angabe auch nur für wässrige Lösungen zu; alkoholische bleiben mit β -Natriumnaphhtolat selbst nach 36 Stunden noch unverändert.

Ich hatte überdies um so weniger Veranlassung, die Erscheinung des Nachkuppelns zu »berücksichtigen«, als das von mir beschriebene

¹⁾ Ausserdem macht sich Hantzsch selbst eben dieser »Unrichtigkeit« schuldig! s. die spätere Fussnote.

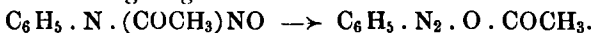
β -Isodiazonaphtalinnatrium (und ebenso Isodiazobenzolkalium) dieselbe bei Anwendung einer »alkalischen« β -Naphtholnatrium- oder R-Salzlösung selbst nach 36 Stunden nicht zeigt — unter Bedingungen, unter welchen Schraube's Nitrosalz schon eine recht merkbare Farbstoffmenge abgeschieden hatte. Letzterem ist also die von Hantzsch hervorgehobene Erscheinung in besonderem Grade eigentümlich. In meiner gegen Hantzsch gerichteten Kritik aber ist das »Nachkuppeln« aus dem einfachen Grund nicht erwähnt worden, weil mein Gegner selbst es mit keinem Wort berührt hatte!

Bei längerem (mehrtägigem) Stehen kuppeln auch β -Isodiazonaphtalin- und Isodiazobenzolkalium mit alkalischen Phenollösungen merkbar.

Ich kann Hantzsch übrigens mittheilen, dass bei gänzlichem Ausschluss von Alkali — bei Verwendung des freien Hydrats $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}$ — die Kupplungserscheinungen, zumal wenn wässriger Alkohol¹⁾ benutzt wird, momentan ganz wie bei normalen Diazokörpern auftreten. Unter diesen Umständen verschwinden die Unterschiede der Isomeren fast gänzlich. Deshalb sind auch von Schraube und mir ausdrücklich alkalische Lösungen zur Unterscheidung empfohlen worden.

Man weiss längst, dass Isodiazokörper tautomer reagiren (z. B. $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$); es bedeutet also durchaus kein neues Moment, wenn jetzt festgestellt wird, dass diese Tautomerieerscheinung auch gegenüber Phenolen zum Ausdruck kommt, sobald man freie Isohydrate anwendet oder doch Alkali nach Möglichkeit ausschliesst. Alkalien legen eben die Nitrosaminform fest und verhindern resp. erschweren die Reactionsäusserung der Form $\text{Alph. N}_2 \cdot \text{OH}$. Will man daher normale und Isodiazokörper unterscheiden, so Sorge man für Anwesenheit freien Alkalis; geringe Mengen genügen.

Die Tautomerie der Isohydrate im Sinne der Formeln $\text{R} \cdot \text{NH} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{R} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{OH}$ (welche an die der Säureamide erinnert) ist umsoweniger überraschend, als die structurell analogen Acyl-Nitrosamine genau dieselbe Erscheinung zeigen:



Nitrosoacetanilid verhält sich, worauf ich schon früher²⁾ hinwies, in vielen Reactionen ganz so, als ob es Diazobenzolacetat wäre. Bei der Wichtigkeit dieser Thatsache (denn hier ist kein Wasserstoffatom, sondern das Acyl Träger der Tautomerie) habe ich kürzlich noch einige diesbezügliche Versuche ausgeführt. Nitroso-*p*-acetatoluid³⁾ liefert

¹⁾ In absolut alkoholischer Lösung scheidet sich der β -Naphtholfarbstoff erst in 2—3 Minuten ab, in wässrig-alkoholischer sofort.

²⁾ Diese Berichte 27, 916 und 1949.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 27, 657.

mit alkalischem Resorcin Toluolazoresorcin; Nitrosoacetanilid kuppelt mit essigsauerm α -Naphthylamin¹⁾). Um nun den Einwand zu beseitigen, dass bei diesen Farbreactionen zunächst eine Verseifung zu normalem Diazosalz stattfindet, brachte ich Nitrosoacetanilid in natriumtrocknem Benzol mit α -Naphthol und α -Naphthylamin zusammen und konnte so ohne Schwierigkeit reines Phenylazo- α -naphthol (Schmp. 205—206^o) resp. Phenylazo- α -naphthylamin (Schmp. 123^o) isoliren.

Hantzsch hebt hervor, dass auch Fischer's Diazobenzolsulfonat mit »Naphtholnatrium« kuppelt (freilich noch langsamer als die Isodiazosalze) und folgert daraus die Zugehörigkeit desselben zur Isoreihe (obwohl es durch Säuren nicht isomerirt wird!), wie mir scheint, ohne alle Berechtigung. Schon Fischer hebt hervor, dass sein Salz »unzweifelhaft« eine Diazoverbindung, aber eine besonders »beständige« sei. Daher wird es auch kuppeln können, nur eben besonders langsam²⁾).

Wie weit die mir von Hantzsch in seiner letzten Abhandlung gemachten Vorwürfe berechtigt sind, wird der Leser nach dem Vorhergehenden selbst beurtheilen können. Ich glaube, mein Gegner wird später bedauern, dieselben niedergeschrieben zu haben.

Den Herren Dr. Meimberg und Böcking spreche ich für ihre Hülfe meinen verbindlichsten Dank aus.

Zürich. Chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

¹⁾ Diese Berichte 27, 916 und 1949.

²⁾ Uebrigens macht sich Hantzsch hier selbst der mir (s. oben) vorgeworfenen »Unrichtigkeit« bezüglich des Ausdrucks »alkalisch nicht kuppeln« schuldig. Früher sagte er, dass Fischer's Salz »sich nicht mit Phenolen in alkalischer Lösung zu Farbstoffen verbindet« (S. 1715). Dies thut es aber nach 5—6 tägigem Stehen in merkbarer Weise, auch wenn etwas überschüssiges Alkali zugegen ist. — Die HH. V. Meyer und Jacobson schlagen (in ihrem Lehrbuch, Band II, S. 303, s. dort auch die Begründung) für das Isomere des Fischer'schen Salzes, das Hantzsch'sche »labile« Salz, die Formel
$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot}{\text{N}} \text{:} \overset{\cdot}{\text{N}} \text{SO}_3\text{K}$$
 vor, die vielleicht der von Fischer und mir und der von Claus empfohlenen vorzuziehen ist. Für mich ist es von untergeordnetem Interesse, welches von diesen Symbolen man wählt; wesentlich ist mir nur der Hinweis, dass die Annahme der Structurisomerie dem Verhalten der beiden Salze besser entspricht als die Annahme der Raumisomerie.