

Schwierigkeiten bei der Verbrennung bieten, während Stoffe, die sich beim Erhitzen zunächst unter Ausscheidung von Kohlenstoff zersetzen, wie z. B. die verschiedenen Zuckerarten, leicht verbrennen.

Es ist unzweifelhaft, dass die Analyse schwefelhaltiger Körper in der Autoclave mit unvergleichlicher Einfachheit gelingt.

Während meine eigene Autoclave noch unverhältnissmässig schwer war, ist es inzwischen gelungen, das Gewicht auf etwa 250 g herunterzubringen, der Preis derselben wird etwa 50 Mark¹⁾ betragen. Noch immer hoffe ich, den rein volumetrischen Weg so vereinfachen zu können, dass er allen Ansprüchen einer handlichen Methode genügt; ich gedenke später ein grösseres Zahlenmaterial zu veröffentlichen.

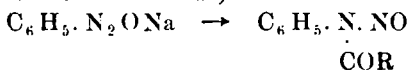
37. Eug. Bamberger: Einige vergleichende Versuche über normale und Iso-Diazotate.

[XXIX. Mittheilung über Diazokörper.]

(Eingegangen am 25. Januar.)

Ich wies unlängst²⁾ darauf hin, dass die in der Ueberschrift genannten Körperklassen in ihrem Verhalten eine Reihe erheblicher Unterschiede aufweisen. Zur Vervollständigung jener Darlegungen theile ich noch Folgendes mit:

Normales Diazobenzol- oder Diazo-*p*-toluol-Natrium verwandelt sich, wenn es der Baumann-Schotten'schen Reaction unterworfen wird, in ein nitrosirtes Säureanilid³⁾:



Das Isomere dagegen erzeugt — mit Acetanhydrid (oder Benzoylchlorid) und Natronlauge geschüttelt — kein acylyrtes Nitrosamin⁴⁾, sondern lagert sich (in andauernd stark alkalischer Lösung!) normalem Diazotat um. Dieses (recht unerwartete) Ergebniss steht in scheinbarem Widerspruch mit den bisherigen Erfahrungen, denen zufolge gerade umgekehrt alkalische Agentien die Umwandlung von normalen Diazometallsalzen in die Isomeren herbeiführen.

¹⁾ Mechaniker Oscar Leuner, Technische Hochschule zu Dresden, liefert die gesammten nothwendigen Apparate.

²⁾ Diese Berichte 29, 447.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 3505; 27, 651. Wohl, diese Berichte 25, 3631.

⁴⁾ Die Benzoylirungsversuche lieferten freilich sehr geringe Mengen der acylyrten Nitrosamine, ich zweifle aber nicht, dass dieselben den durch die Reaction erzeugten normalen Diazotaten entstammen (s. unten).

Ich glaube, das merkwürdige Verhalten des Isodiazobenzol- und Isodiazotoluol-Kaliums durch die Annahme erklären zu dürfen, dass diese Körper sich mit Benzoylchlorid zunächst im Sinne der Gleichung $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK + Cl \cdot COC_6H_5 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot Cl + C_6H_5 \cdot COOK$ umsetzen, und alsdann das Diazoniumchlorid durch die reichlich vorhandene Alkalilauge in das normale Diazotat verwandelt wird¹⁾.

Ein derartiger Erklärungsversuch entbehrt insofern nicht der experimentellen Grundlage, als constatirt werden konnte, dass alkoholische Lösungen von Isodiazobenzolkalium und Pikrylchlorid, wenn sie bei niederer Temperatur (0 bis -5°) in äquimolekularer Menge zusammentreffen, einen Niederschlag ausscheiden, welcher ausser Chloralkalium erhebliche Mengen Kaliumpikrat enthält. Das alkoholische Filtrat, das sich durch Zusatz von Alkali tiefroth färbt, scheidet, in eine hinreichend mit Wasser versetzte alkalische β -Naphthollösung gegossen, Phenylazo- β -naphthol ab.

Zur sichereren Beurtheilung des Isomerieverhältnisses von normalen und Isodiazotaten habe ich die neulich²⁾ mitgetheilten Versuche über die Reduction der Diazometallsalze durch Herrn N. Rongger auf einige andere Vertreter dieser Körperklasse übertragen lassen. Aus seinen, S. 215 ff., von ihm selbst berichteten Versuchen geht hervor, dass normales *p*-Chlor- und *p*-Brom-Diazobenzolkalium bei der Behandlung mit Natriumamalgam kein oder doch sehr wenig Chlor- resp. Brom-Phenylhydrazin liefern, während die Isomeren unter gleichen Umständen diese Basen in reichlicher Menge entstehen lassen. Bei den Diazosulfonaten war das Ergebnis insofern anders, als auch das Normalsalz $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} N_2ONa \\ SO_3Na \end{matrix}$ erhebliche Quantitäten *p*-Phenylhydrazinsulfosäure erzeugte, deren Ertrag freilich auch hier bei Anwendung des Isodiazotats ausserordentlich viel ergiebiger war.

Bemerkenswerth ist, dass die halogenirten Normaldiazotate ungleich grössere Mengen nichtbasischer Reductionsproducte ergaben als die Isomeren³⁾.

Acetylirung von Isodiazobenzolkalium.

3 g des Salzes, gelöst in 20 ccm Wasser und 10 ccm Natronlauge (30 pCt.), wurden bei -15° tropfenweis und unter kräftigem Schütteln mit 2 g Essigsäureanhydrid versetzt und nach viertelstün-

¹⁾ Die analoge Erklärung gilt natürlich für die Wirkungsweise des Essigsäureanhydrids.

²⁾ Diese Berichte 29, 473.

³⁾ Die in dieser Mittheilung enthaltenen Resultate sind unlängst von Blomstrand in seiner Abhandlung Zur Diazofrage (J. prakt. Ch. 54, 327 u. 329) bereits kurz erwähnt; ich hatte ihm dieselben im vergangenen Sommer schriftlich mitgetheilt.

digem Agitiren vier Mal ausgeäthert; der sich jedesmal von Neuem färbende Aether hinterliess nichts als Spuren eines nicht kuppelnden, braunen Oels. Die wässrige Schicht enthielt reichliche Mengen von normalem Diazobenzolsalz; mit einer alkalischen Lösung von 2 g β -Naphthol versetzt, schied sie sofort 1.3 g Phenylazo- β -naphthol ab.

Als der Versuch in der Weise wiederholt wurde, dass die Isodiazolösung vor dem Zusatz des Essigsäureanhydrids mit Aether überschichtet wurde, und letzteres in ätherischer Lösung zur Verwendung kam, ergab sich im Wesentlichen das gleiche Resultat.

Ein Controllversuch lehrte, dass dieses Versuchsergebniss nicht etwa einer localen Uebersäuerung zuzuschreiben ist: 3 g Isodiazobenzolkalium wurden wie oben — aber statt mit Acetanhydrid, mit 3 g Eisessig — behandelt. Bei nachherigem Zusatz von β -Naphthol schied sich kein Farbstoff ab; die Lösung nahm nur eine rothe Färbung an.

Führt man den Controllversuch mit Salzsäure (3 g in 37 pCt. + 10 g Wasser) aus, so lässt sich ein locales Sauerwerden zwar nicht ganz vermeiden, aber immerhin soweit einschränken, dass die Menge des abgeschiedenen Farbstoffs nur 0.2 g beträgt.

Benzoylirung von Isodiazobenzolkalium.

5 g des Salzes, in 60 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und bei -5° unter heftigem Quirlen tropfenweis mit 3.5 g Benzoylchlorid versetzt, hatten nach 5 Min. langem Schütteln braune, harzige Flocken abgeschieden, welche abgesaugt, ausgewaschen und auf Thon von Spuren anhaftenden Säurechlorids durch Waschen mit etwas Petroläther befreit, 0.08 g wogen und sich — durch Ausspritzen der kalten Acetonlösung mit Eiswasser gereinigt — als Nitrosobenzanilid erwiesen; sie zeigten den Schmelzpunkt des letzteren, den Krystallhabitus, die Verpuffungsfähigkeit etc. Nach dem oben Mitgetheilten unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass diese äusserst geringe Menge (welche überdies erst gründlicher Reinigung bedurfte, ehe sie die unverfälschten Eigenschaften des Nitrosamins zeigte) aus dem während der Benzoylirung erzeugten, normalen Diazotat entstanden ist¹⁾.

Das alkalische Filtrat wurde mit 4 g β -Naphthol versetzt, mit Wasser verdünnt und eine Stunde sich selbst überlassen. Der alsdann abfiltrirte Farbstoff wog 2.5 g und erwies sich durch Schmelzpunkt etc. als reines Phenylazo- β -naphthol.

¹⁾ Ein sehr geringer Theil des normalen Salzes könnte auch in Folge der nicht ganz zu vermeidenden localen Uebersäuerung beim Zusatz des Benzoylchlorids entstanden sein. Vgl. oben den unter Anwendung von Salzsäure ausgeführten Controllversuch.

Benzoylirung von normalem Diazobenzolkalium.

Ich wiederholte zunächst des Vergleichs halber die Versuche von Pechmann's und erhielt aus einer alkalischen Diazolösung, welche aus 2.5 g Anilin hergestellt war, ohne Weiteres 0.95 g Nitrosobenzanilid, in ungereinigtem Zustand bereits bei 74° schmelzend. Um jedoch dem Einwand zu begegnen, dass die Versuchsbedingungen bei dieser Operation den zuvor beschriebenen zu wenig entsprachen, um einen Vergleich zwischen normalem und Iso-Diazotat zuzulassen, benzoylirte ich auch in festem Zustand dargestelltes Diazobenzolkalium.

16 g frisch bereitetes Salz, welche entsprechend ihrer Herstellungsweise anorganische Salze und freies Alkali, ausserdem auch Wasser, von reinem Kaliundiazotat, $C_6H_5 \cdot N_2OK$, aber 4.8 g enthielten¹⁾, wurden in 58 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst und in oben beschriebener Weise bei -5° bis 0° mit 3.4 g Benzoylchlorid versetzt. Der Geruch des letzteren war nach 15–20 Minuten langem Schütteln (Temp. -5 bis 0°) nahezu verschwunden. Die alsdann reichlich abgeschiedenen, völlig harten Krystallbrocken von Nitrosobenzanilid wogen, nachdem sie gründlich mit Eiswasser gewaschen, auf Thon abgepresst, mit Petroläther extrahirt und getrocknet waren, reichlich 1 g und schmolzen direct bei 71–72°, waren also fast rein.

Benzoylirung von Isodiazop-toluolkalium.

Letzteres wurde aus normalem *p*-Diazotat bereitet, indem man dasselbe so lange der freiwilligen Isomerisation an der Luft überliess²⁾, bis die Reaction der normalen Diazokörper ausblieb. Der Gehalt an dem Salz $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot N_2OK$ ward auch hier durch Wägen der Farbstoffmenge bestimmt, welche ein aliquoter Theil des Rohproducts mit β -Naphtol zu erzeugen im Stande war.

2 g dieses Präparats, enthaltend 1.1 g $C_6H_4(CH_3) \cdot N_2OK$, wurden in 14 ccm 10-procentiger Natronlauge gelöst, zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeäthert und, nachdem der in Lösung bleibende Aether durch einen Luftstrom entfernt war, mit 0.9 g Benzoylchlorid bei -5° versetzt. Die sich alsbald ausscheidende und nach 10 bis 15 Minuten abfiltrirte braune Masse wog nahezu 0.2 g. Das Filtrat derselben schied auf Zusatz von β -Naphtol 0.5 g *p*-Tolylazonaphtol ab, welches ohne Weiteres bei 131° schmolz.

¹⁾ Dieser Gehalt wurde ermittelt, indem ein aliquoter Theil des Rohsalzes in Phenylazo- β -naphtol verwandelt wurde, aus dessen Gewicht die Menge des Diazotats, $C_6H_5 \cdot N_2OK$, berechnet werden konnte.

²⁾ Diese Berichte 29, 1385. Bei grösseren Substanzmengen erfordert die Isomerisation viel längere Zeit als 1 Stunde. Man vertheile das Salz in möglichst flacher Schicht auf Thonplatten.

Die braune Masse enthielt neben sehr viel Harz Nitrosobenztoluid, von letzterem aber so wenig, dass es nicht einmal möglich war, den richtigen Schmp. 75° zu erreichen. Durch öfters wiederholtes fractionirtes Ausspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser gelang es schliesslich, geringe Mengen gelber Kryställchen zu isoliren, welche bei 63° schmolzen und die charakteristischen Eigenschaften des genannten Nitrosamins zeigten. Ich glaube, dass von jenen 0.2 g Rohproduct weit weniger als die Hälfte aus Nitrosobenztoluid bestand.

Der Versuch wurde ein zweites Mal mit gleichem Erfolg ausgeführt.

Benzoylirung von normalem Diazo-p-toluolkalium.

16 g rohes Diazotat¹⁾, welche 2.88 g reines $C_6H_4(CH_3).N_2OK$ enthielten, wurden in 40 ccm Natronlauge (10 pCt.) gelöst und bei -5° mit 2.37 g Benzoylchlorid versetzt. Das nach 10 Minuten langem Schütteln abfiltrirte, hellgelbe, harte und krystallinische Einwirkungsproduct schmolz direct bei 71° , war also nahezu reines Nitrosobenztoluid. Sein Gewicht betrug 1.1 g. Einmaliges Ausspritzen der Acetonlösung mit Eiswasser genügte, um es auf den constanten Schmelzpunkt von 75° zu bringen.

Durch Vermehrung des Benzoylchlorids hätte man selbstredend die Ausbeute erheblich steigern können; ein Theil desselben wurde sofort durch die absichtlich in grossem Ueberschuss verwendete Lauge zersetzt und daher der Einwirkung auf das Diazotat entzogen.

In der Toluolreihe sind begreiflicher Weise die Unterschiede zwischen normalem und Isodiazotat — obwohl erheblich genug — doch nicht so bedeutend wie in der Benzolreihe, weil dort die durch das Benzoylchlorid veranlasste Umwandlung des normalen Salzes in das Nitrosamin in viel grösserem Betrage stattfindet als hier²⁾.

Bei diesen, grösstentheils schon im Sommer 1895 ausgeführten Versuchen hatte ich mich der werthvollen Hülfe meines damaligen Assistenten, Herrn Dr. Franz Meimberg, zu erfreuen.

Verhalten von normalen und Iso-Diazotaten gegen
Natriumamalgam, von N. Rongger.

Wie unlängst³⁾ gezeigt wurde, liefert normales Diazobenzolkalium bei der Reduction mit Amalgam keine merklichen Mengen Phenylhydrazin, das Isomere dagegen ungefähr 70 pCt. Unterschiede gleichen

¹⁾ Diese Berichte 29, 457.

²⁾ Vgl. v. Pechmann diese Berichte 27, 652. Aus analoger Ursache erklärt es sich, dass bei der Acetylirung von Isodiazobenzolkalium überhaupt kein Nitrosoacetyloluid erhalten werden konnte. (s. oben.)

³⁾ Bamberger, diese Berichte 29, 473.

Sinnes konnten durch Parallelversuche constatirt werden, welchen parachlorirte, parabromirte und parasulfirte Diazotate unterworfen wurden.

Normales p-Bromdiazobenzolkalium

kam als festes Salz¹⁾ in rohem Zustand zur Anwendung. Der Gehalt an $C_6H_4Br.N_2OK$ wurde durch Wägen des β -Naphtholfarbstoffs bestimmt, welchen ein aliquoter Theil lieferte.

3 g, mit einem Reingehalt von 1.68 g, wurden in 40 ccm Wasser + 4 ccm Natronlauge (8 pCt.) gelöst und nach der Filtration mit 19 g vierprocentigen Amalgams allmählich unter äusserer und innerer Eiskühlung reducirt. Nach etwa 2 Stunden zeigte die Flüssigkeit, in welcher sich anfangs einige braune, bald verharzende Flocken abschieden, keine Kupplungserscheinungen mehr.

An basischen Reactionsproducten²⁾ wurden nur 0.013 g gewonnen, welche kein Hydrazin enthielten; durch Dampfdestillation konnten äusserst geringe Mengen *p*-Bromanilin daraus isolirt werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Diazotat nicht erst in Substanz dargestellt. 4 g Bromanilin + 5 ccm conc. Salzsäure + 5 ccm Wasser wurden mit 1.7 g Natriumnitrit + 5 ccm Wasser diazotirt, auf 20 ccm verdünnt und unter Kühlung und fleissigem Rühren in 10 g Kali + 50 g Wasser eingetragen. Die von einigen schmutzig gelbbraunen Flocken filtrirte, völlig klare³⁾ Lösung wurde wie oben reducirt. Verbrauch an Amalgam nahezu 45 g. Ertrag an Rohbasen 0.15 g, welche kein Bromphenylhydrazin, sondern nur Bromanilin (Schmp. 62°) enthielten.

Iso-p-Bromdiazobenzolkalium⁴⁾

3 g, deren Gehalt an $i-C_6H_4Br.N_2OK$ in angegebener Weise zu 2.19 g ermittelt wurde, schieden bei der Reduction, welche wie oben vorgenommen wurde, sehr bald glänzende Blättchen von Bromphenyl-

¹⁾ Diese Berichte 29, 469.

²⁾ Die nichtbasischen (0.31 g) wurden vorerst nicht untersucht: das gilt auch für die folgenden Versuche.

³⁾ Als diese Filtration unterblieb, entstand merkwürdigerweise Bromhydrazin — etwa 10 pCt. des angewendeten Bromanilins. Es scheint, dass jene unfiltrirten Flocken einen isomerisirenden Einfluss ausübten und auf diese Weise die Hydrazinbildung veranlassten. Der Versuch wurde 2 Mal mit gleichem Erfolg ausgeführt.

⁴⁾ Hr. Rongger hat das Präparat nach der (diese Berichte 28, 830) gegebenen Vorschrift dargestellt; dieselbe lässt sich durch folgenden Zusatz noch verbessern: Nachdem die Diazolösung in das Alkali eingetragen ist, wird Wasser (etwa 30 ccm) hinzugefügt und auf 30—40° erwärmt. Die nun ganz dünne, auf einem Nassfilter von etwas Harz und anorganischen Salzen abfiltrirte Flüssigkeit scheidet, wenn sie in einer Porzellanschale über freier

hydrazin ab, welche nach kurzer Zeit die Flüssigkeit breiartig erfüllten. Der nach 3 Stunden beendete Process erforderte etwa 17 g Amalgam.

Gewicht der Rohbase 0.92 g. Der Schmelzpunkt derselben — 102° — zeigte, dass sie fast reines *p*-Bromphenylhydrazin darstellt; einmalige Krystallisation aus heissem Ligroin genügte, um den Schmelzpunkt des letzteren (105.5°) zu erreichen. Zur weiteren Identificirung diente das Aceton-*p*-Bromphenylhydrazon, glänzend weisse Blättchen zum Schmp. 95° . Ausbeute an Hydrazin = 54 pCt. der Theorie. Die nichtbasischen Producte waren unwägar.

Normales p-Chlordiazobenzolkalium.

42 g Rohproduct, enthaltend 14.2 g $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{N}_2\text{OK}$, wurden in 10 ccm Natronlauge (8 pCt.) + 150 ccm Wasser gelöst und nach der Filtration reducirt. Dauer 2 Stunden. Amalgamverbrauch annähernd 150 g. Auch hier schieden sich einige braune, bald verharzende Flocken ab. Gewicht des als sehr stark verharztes Oel erhaltenen Rohbasen 1.7 g, aus welchen durch kochendes Ligroin insgesamt 0.7 g extrahirbar waren. Das erkaltende Ligroin setzte weisse Nadeln vom Schmp. 85° ab, welche nochmals umkrystallisirt constant bei 88° schmolzen und alsdann reines *p*-Chlorphenylhydrazin darstellten. Gewicht der nichtbasischen Reactionsproducte 1.8 g.

Berechnet man die gesammte Menge der in Ligroin löslichen Rohbase (0.7 g) als Hydrazin, so betrug die Ausbeute an letzterem nicht ganz 7 pCt. der Theorie.

Als der Versuch mit einer Diazotatlösung wiederholt wurde, welche durch Eintragen einer Diazoniumlösung in überschüssige Lauge hergestellt worden war, erhielt man gar kein *p*-Chlorphenylhydrazin,

3 g *p*-Chloranilin wurden genau, wie es oben für 4 g Bromanilin angegeben wurde, in eine alkalische Diazotatlösung verwandelt, filtrirt¹⁾ und mittels 35 g Amalgam reducirt. Die Rohbasen — im Gewicht von 0.13 g — reducirten Fehling'sche Lösung nicht und bestanden fast ausschliesslich aus *p*-Chloranilin (Schmp. 69°).

Flamme rasch bis fast zum Sieden erhitzt wird, sehr bald auf der Oberfläche Krystallkrusten des Isosalzes ab. Die Isomerisation — unter Dampfentwicklung vor sich gehend — ist innerhalb 15 Minuten beendet, wenn man die Temperatur während dieser Zeit auf der angegebenen Höhe erhält. Das scharf abgesaugte und auf Thon abgepresste Product wird (in Portionen von je 5 g) in warmem Alkohol gelöst, rasch filtrirt, abgekühlt und durch Aetherzusatz in perlmutterglänzenden Blättchen ausgefällt. Ausbeute etwa 18 g aus 20 g Bromanilin. Bamberger.

¹⁾ Auch die unfiltrirte Lösung lieferte in diesem Fall bei der Reduction kein Hydrazin (vgl. oben).

Iso-p-Chlordiazobenzolkalium.

4 g Rohprodukt, welche 1.7 g $i\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{N}_2\text{OK}$ enthielten, wurden in oben geschilderter Weise reducirt. Nach einiger Zeit war die Lösung von reichlichen Mengen glänzend weisser Blättchen von *p*-Chlorphenylhydrazin durchsetzt. Versuchsdauer 1 Stunde. Amalgamverbrauch 21 g. Gewicht der ohne weitere Reinigung bei 80° schmelzenden und fast reines Chlorphenylhydrazin darstellenden Rohbasen 0.92 g d. h. 74 pCt. der Theorie. Gewicht der nichtbasischen Reactionsproducte 0.03 g.

Nach einmaliger Krystallisation aus Ligoïn schmolz die Base constant bei 88°; da der Schmelzpunkt derselben in der Literatur zu 83° angegeben wird, stellte ich dieselbe aus einer *p*-Chlordiazoniumlösung mittels Zinnchlorür dar und fand genau die Eigenschaften meines aus dem Isodiazotat gewonnenen Präparats wieder.

Zur weiteren Charakteristik diene das noch nicht bekannte Aceton-*p*-Chlorphenylhydrazon, atlasglänzende silberweisse, flache Nadeln vom Schmp. 84°, welche sich an der Luft bald gelb färben und nach etwa 10 Stunden in eine blasig aufgetriebene, halb ölige Harzmasse verwandelt sind.

Zur Analyse wurde daher ein zwischen Fliesspapier abgepresstes, und 2 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknetes Präparat benützt.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_4\text{Cl}$.

Procente N 15.34,

Gef. » » 15.36.

Normal p-Diazosulfanilsaures Natrium.

4 g des nach Hantzsch bereiteten Salzes wurden in 30 ccm Eiswasser gelöst, und in früher beschriebener Weise reducirt. Versuchsdauer 2 Stunden. Amalgamverbrauch 30 g. Die Flüssigkeit war zum Schluss mit flimmernden Blättchen von phenylhydrazinsulfonsaurem Natrium durchsetzt. Der nach dem Ansäuern und mehrstündigem Stehenlassen filtrirte Niederschlag — fast chemisch reine *p*-Phenylhydrazinsulfosäure, wie der Gehalt an Stickstoff und Schwefel lehrte — betrug 0.63 g, zu welchen noch weitere 0.06 g aus dem Filtrat durch Einengen gewinnbar, hinzukamen. Ausbeute also 28 pCt. der Theorie¹⁾.

Im Wiederholungsfalle wurden aus 6.7 g Salz, gelöst in 40 cm Wasser, 1.3 g, d. h. 31 pCt. der theoretischen Ausbeute an sulfurtem Hydrazin erhalten.

¹⁾ Möglicherweise entstammt dieses Hydrazin in Wirklichkeit nicht dem normalen, sondern dem Isodiazotat. Vgl. die frühere Fussnote.

Iso-p-Diazosulfanilsaures Natrium.

4 g wurden unter genau denselben Bedingungen wie das Normal-salz reducirt. Versuchsdauer 2 — 2½ Stunden, Amalgamverbrauch 40 g. Ertrag an Phenylhydrazinsulfosäure 2.02 g = 63 pCt. der Theorie.

Bei einem zweiten Versuch kamen 5.5 g Salz, gelöst in 50 *ccm* Wasser, zur Anwendung. Ausbeute an sulfurtem Hydrazin 3.1 g = 70.5 pCt. der Theorie.

Die folgende Tabelle vereinigt sämtliche bisher erhaltenen Reductionsergebnisse:

	Norm. Salz lieferte Hydra- zin in Procenten der Theorie:	Isosalz lieferte Hydrazin in Procenten der Theorie:
Diazobenzolkalium . . .	{ 1) Null 2) Null	{ 1) 72 2) 75
<i>p</i> -Chlordiazobenzolkalium .	{ 1) 7½ 2) Null	{ 74
<i>p</i> -Bromdiazobenzolkalium .	{ 1) Null 2) Null	{ 54
<i>p</i> -Sulfodiazobenzolkalium .	1) 28 2) 31	1) 63 2) 70

Zürich, Analyt.-chem. Labor. des Polytechnicums.

38. Emil Fischer und O. Bromberg: Notiz über Caffeidin-carbonsäure.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. Januar.)

Nach den Beobachtungen von Maly und Andreasch²⁾ wird das Caffein durch kalte verdünnte Alkalien in Caffeidincarbon-säure verwandelt, welche beim Erwärmen der wässrigen Lösung weiter in Kohlensäure und das von Strecker entdeckte Caffeidin³⁾ zerfällt.

Der Versuch, diesen Vorgang umzukehren, ist uns nur zur Hälfte gelungen. Die Caffeidincarbon-säure lässt sich zwar durch Er-

¹⁾ Diese Zahl bezieht sich auf den gesammten Ligoinrückstand, dürfte also, da derselbe keine reine Hydrazinbase repräsentirt, noch zu hoch sein. Alle hier angegebenen Zahlen gelten selbstredend nur für den bei obigen Versuchen benutzten Maassstab.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 4, 369.

³⁾ Anm. d. Chem. 123, 361.