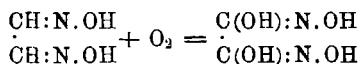


Wir waren aus Zeitmangel nicht in der Lage festzustellen, ob hier eine im Sinne der Gleichung:



gebildete Oxalhydroxamsäure vorlag.

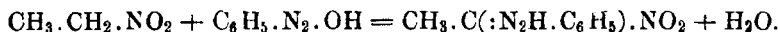
Die wässrige Schicht W_1 wurde nach der Neutralisation mehrere Stunden lang mit Aether ausgeschüttelt (welcher noch geringe Mengen der durch die Eisenreaction und das schwer lösliche Kupfersalz gekennzeichneten Säure aufnahm), dann an der Luft stark eingedunstet, mit Schwefelsäure angesäuert und mit so viel geglühtem Natriumsulfat vermengt, dass ein ziemlich trockner Brei entstand. Als dieser mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen wurde, ging eine Säure in Lösung, welche die Lossen'sche Eisenreaction der Hydroxamsäuren auf's intensivste zeigte, auf Zusatz von Natrium- und Kupfer-Acetat aber keinen Niederschlag gab.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

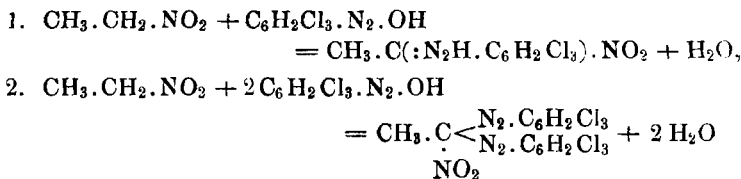
647. Eug. Bamberger und Johannes Frei: Ueber
»gemischte« Tetrazokörper.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Nitroparaffine reagiren bekanntlich — analog den Phenolen — mit Diazoniumsalzen in äquimolekularem Verhältniss unter Bildung von Hydrazonen:



Gewisse (polyhalogenirte) Diazoverbindungen vereinigen sich, wie wir gefunden haben, auch im Molekularverhältniss 2:1 mit Nitroäthan; so das Trichlordiazobenzol, das auf Nitroäthan gleichzeitig im Sinne der beiden Gleichungen:

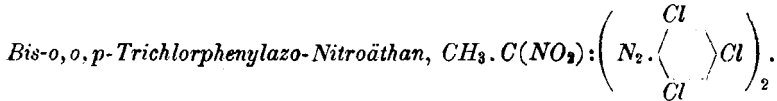


einwirkt und neben dem schon bekannten ¹⁾ Nitroacetaldehyd-Trichlorphenylhydrazon (1) eine »gemischte« Tetrazoverbindung, das Bis-Tri-

¹⁾ Näheres in der Dissertation von Joh. Frei. Zürich 1900.

chlorphenylazo-Nitroäthan (2) erzeugt. Die Gleichartigkeit im Verhalten der Nitroparaffine und der Phenole geht also noch weiter, als es bisher den Anschein hatte.

Aus Dinitromethan und Diazobenzol ist bereits von Duden ein »gemischter« Tetrazokörper — das Dinitromethanbisazobenzol — erhalten worden ¹⁾.



12.5 g gewöhnliches Trichloranilin werden in früher ²⁾ angegebener Weise diazotirt. Beim Auslaugen des Reactionsproducts mit hinreichenden Mengen $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge geht das Nitroacetaldehyd-Trichlorphenylhydrazon in Lösung, während die in der Ueberschrift bezeichnete Tetrazoverbindung zurückbleibt. Sie wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst rasch (daher unter Verwendung nicht zu grosser Mengen) aus siedendem Aceton umkrystallisirt. Beim Erkalten erscheint sie in kleinen, sattgelben, constant bei 97.5° unter heftigem Aufschäumen schmelzenden Nadelchen; vor dem Schmelzen bräunt sie sich.

0.2364 g Sbst.: 0.4143 g AgCl, 0.1025 g Cl. — 0.1812 g Sbst.: 0.3180 g AgCl, 0.0787 g Cl. — 0.1908 g Sbst.: 0.2402 g CO₂, 0.0235 g H₂O. — 0.1355 g Sbst.: 18 ccm N (21.5°, 722 mm).

C₁₄H₇N₅Cl₆O₂. Ber. C 34.28, H 1.43, N 14.28, Cl 43.47.

Gef. » 34.33, » 1.71, » 14.29, » 43.36, 43.41.

Löslichkeit: Alkohol: heiss ziemlich schwer, kalt noch schwerer. — Aceton: heiss sehr leicht, kalt ziemlich schwer. — Aether: warm leicht. — Benzol: schon kalt leicht. — Aetzlaugen lösen nicht. — Siedender Alkohol oder siedendes Aceton zersetzen die Substanz allmählich.

Das Mengenverhältniss der beiden Reactionsproducte war bei verschiedenen Versuchen sehr wechselnd:

Trichloranilin	Hydrazon	Tetrazokörper	Volum bei d. Kuppelung.
16 g	5.5 g	7.5 g	circa 500 ccm
24 »	5 »	14 »	» 2000 »
20 »	10 »	5.3 »	» 750 »

Einwirkung von *o,o,p*-Tribromdiazobenzol auf Nitroäthan.

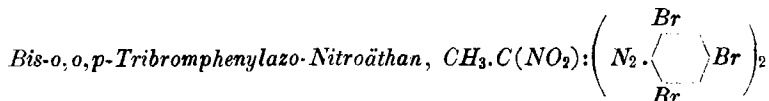
Die aus 11 g Tribromanilin dargestellte Diazoniumlösung wurde auf 400 ccm verdünnt und in üblicher Weise ³⁾ mit Nitroäthan in Reaction gebracht. Die alsbald ausfallenden, bei der Filtration zu

¹⁾ Diese Berichte 26, 3010 [1893].

²⁾ ibid. 35, 87 [1902].

³⁾ Diese Berichte 35, 87 [1902].

einem Harzkuchen sich zusammenballenden, gelben Flocken wurden erschöpfend mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge ausgezogen. Dabei hinterblieb ein durch Krystallisation aus ziemlich viel heissem Aceton leicht zu reinigender Rückstand im Gewicht von 1.8 g.

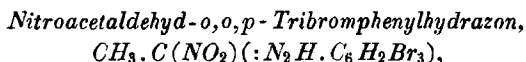


Es bildet ockergelbe, bei 98° unter stürmischer Zersetzung schmelzende Krystallkörner und wird von Alkohol, welcher bei Siedetemperatur zersetzend wirkt, auch in der Hitze recht schwer gelöst; Aceton nimmt es kalt schwer, heiss leichter, Aether mässig leicht auf.

0.1748 g Sbst.: 0.2619 g AgBr, 0.1114 g Br.

$C_{14}H_7N_5Br_6O_2$. Ber. Br 63.41. Gef. Br 63.73.

Die alkalische Lösung schied beim Ansäuern 6.8 g ziemlich reines



aus. Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in goldgelben, glänzenden Blättchen, schmilzt — nochmals aus Ligroin umgelöst — constant bei $116-117^\circ$ (uncorr.) und krystallisirt aus verdünnt-alkalischer Lösung auf Zusatz stärkerer Lauge in Form des rothen Alkalisalzes aus. Ligroin löst das Hydrizon siedend ziemlich reichlich, kalt sehr schwer und setzt es in dünnen, seideglänzenden Nadeln ab.

0.1932 g Sbst.: 0.2617 g AgBr.

$C_8H_6N_3Br_3O_2$. Ber. Br 57.69. Gef. Br 57.63.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eugenöss. Polytechnicums.

648. H. Euler: Ueber Diazoester.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Wie aus einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Hantzsch¹⁾ hervorgeht, hat meine Mittheilung²⁾ »Ueber die Verseifungsproducte der Diazoester« Anlass zu Missverständnissen gegeben, und zwar sowohl bezüglich des Zieles und des Inhaltes derselben.

Da hiernach eine derartig missverständliche Auffassung auch von anderer Seite nicht ausgeschlossen ist, glaube ich dieselbe an dieser Stelle berichtigen zu sollen, bevor ich auf die neuen Beobachtungen und Schlüsse von Hantzsch näher eingehe.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3097 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 36, 2503 [1903].