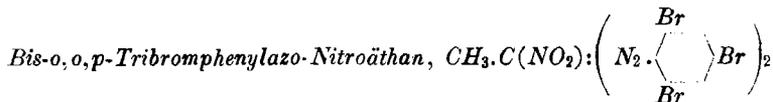


einem Harzkuchen sich zusammenballenden, gelben Flocken wurden erschöpfend mit  $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge ausgezogen. Dabei hinterblieb ein durch Krystallisation aus ziemlich viel heissem Aceton leicht zu reinigender Rückstand im Gewicht von 1.8 g.

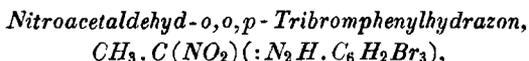


Es bildet ockergelbe, bei  $98^\circ$  unter stürmischer Zersetzung schmelzende Krystallkörner und wird von Alkohol, welcher bei Siedetemperatur zersetzend wirkt, auch in der Hitze recht schwer gelöst; Aceton nimmt es kalt schwer, heiss leichter, Aether mässig leicht auf.

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 Hantzsch<sup>1)</sup> hervorgeht, hat meine Mittheilung<sup>2)</sup> »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.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3097 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 2503 [1903].

In der Einleitung zu meinen erwähnten Controllversuchen habe ich ausdrücklich hervorgehoben, dass es sich bei denselben nur um die Constatirung einer experimentell feststellbaren Thatsache handelt, und dass jede Hypothese oder Deutung ausgeschlossen werden soll; denn es waren eben vor allem zwei unvereinbare Beobachtungen, welche sich gegenüberstanden.

Es war festzustellen, wie sich eine, nach genau angegebener Vorschrift aus Diazoester und Alkali hergestellte Lösung gegen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol verhält<sup>1)</sup>.

Es lagen über diesen Punkt zweierlei Angaben vor.

1. Bamberger, diese Berichte 28, 229 und 234 [1895]:

»Die (durch Behandlung des Diazobenzolmethylesters mit Natronlauge erhaltene) alkalische Flüssigkeit . . . . . schied auf Zusatz von  $\beta$ -Naphthol sofort den Farbstoff ab, welcher aus Alkohol in den bekannten orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 133° krystallisirte.

Die (in ähnlicher Weise aus *p*-Bromdiazobenzolmethylester hergestellte) alkalische Lösung zeigte die charakteristischen Farbreactionen des *p*-bromirten Diazobenzolsalzes; gleichzeitige Anwesenheit von Isosalz war nicht zu constatiren, d. h. die Kuppelungsfarbe war nach dem Ansäuern und Wiederalkalisiren nicht merkbar intensiver als vorher.

2. Hantzsch, Ann. d. Chem. 325, 245.

»Eine ätherische Lösung des nach Bamberger's Vorschrift dargestellten (*p*-Bromdiazobenzolmethyl-)Esters wurde bei  $-5^{\circ}$  mit einer gesättigten Kaliumhydratlösung eine halbe Stunde lang mit einer Kältemischung kräftig geschüttelt. Die alkalische Schicht wurde zur Entfernung von unverändertem Diazoester wiederholt ausgeäthert, bis das ätherische Extract mit  $\beta$ -Naphthol nicht mehr kuppelte, und schliesslich durch einen Luftstrom vom Aether wieder befreit.

Dieses alkalische Extract zeigt mit  $\beta$ -Naphthol keine Spur von Kuppelung, auch nicht bei mässiger Verdünnung, gab aber, nachdem es angesäuert und

<sup>1)</sup> Hr. Hantzsch hatte mich, wie er auch S. 3102 selbst angiebt, auf die mögliche Anwesenheit von Zersetzungsproducten in der alkalischen Lösung aufmerksam gemacht; auf die Bemerkung, dass ich »diese Möglichkeit nicht geprüft, ja nicht einmal berücksichtigt« habe, ist zu erwidern, dass diese Möglichkeit von mir nicht discutirt wurde, da es zunächst darauf ankam, zu untersuchen, ob die fragliche Lösung nach Art der Lösungen der entsprechenden normalen Diazotate kuppelte, nicht warum. Hingegen habe ich, eben weil ich die Natur der Verseifungsproducte nicht anderweitig untersucht hatte, durchaus vermieden, irgendetwas über die Anwesenheit von normalen oder Iso-Diazotaten auszusagen, sondern habe mich consequent auf die Angabe beschränkt: Die betr. Verseifungsproducte verhalten sich bei der Kuppelung wie normale Diazotate. Die Discussion dieser Formulirung dürfte somit — und vollends nach der in der folgenden Notiz mitgetheilten Resultaten — nicht nötig sein.

alkalisirt war, augenblicklich mit  $\beta$ -Naphthol eine starke Fällung von *p*-Brombenzoldazo- $\beta$ -Naphthol.«<sup>1)</sup>

Bei dem Bericht über meine Versuche habe ich mich bestrebt, die Angaben über die Kuppelung möglichst quantitativ zu gestalten (vergl. l. c. Tab. 2 auf S. 2506). Den Inhalt der Tabelle habe ich folgendermaassen zusammengefasst:

»Die Verseifungsproducte des *p*-Bromdiazobenzolesters verhalten sich bei der Kuppelung analog wie diejenigen des Diazobenzolesters. Unter den verschiedenen angegebenen Bedingungen verhalten sich die Verseifungsproducte auch dieses Esters bei der Kuppelung wie normale Diazotate.

Wenn nun Hr. Hantzsch in seinem letzten Aufsatz »die Euler'schen Beobachtungen als an sich sicher richtig« bezeichnet, so nimmt Hr. Hantzsch damit seine früheren, oben citirten Beobachtungen (Ann. d. Chem. 325, 245) als irrhümlich zurück und erkennt Hr. Bamberger's Beobachtungen, wenn auch nicht seine Deutung derselben, als richtig an.

In Betreff des Hauptpunktes der eingangs erwähnten Controverse scheint also jetzt die angestrebte Uebereinstimmung erreicht zu sein.

Was die Deutung der solchermaassen festgestellten Thatsache angeht, so kann ich mich, wie die folgende Mittheilung zeigt, mit Hrn. Hantzsch nicht einverstanden erklären.

Hr. Hantzsch hat gegen die Angabe Bamberger's »die Verseifungsproducte der Diazoester sind normale Diazotate« keinen Beweis beigebracht.

#### 649. H. Euler: Anilinbasen und Nitritester in alkalischer Lösung.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

In der Mittheilung »Ueber die Zersetzungsproducte der Diazoester«<sup>2)</sup> hat Hr. Hantzsch seine schon früher mehrfach geäußerte Vermuthung über die Zersetzungsproducte der Diazoester näher definiert. Es wird nämlich daselbst behauptet, die Diazoester zersetzen sich unter gewissen Bedingungen — und zwar auch unter denen, welche bei der Darstellung und Behandlung zum Zweck der Versei-

<sup>1)</sup> Zu gleichen Resultaten war Hr. Hantzsch vor der Veröffentlichung meiner Versuche unter Anwendung schwächerer Alkalilösungen gekommen, wie aus brieflichen Mittheilungen hervorgeht.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3097 [1903].