

alkalisirt war, augenblicklich mit β -Naphthol eine starke Fällung von *p*-Brombenzolazo- β -Naphthol.«¹⁾

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.

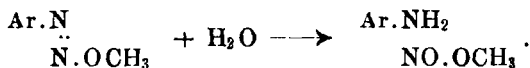
(Eingegangen am 5. November 1903.)

In der Mittheilung »Ueber die Zersetzungsproducte der Diazoester«²⁾ 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-

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

²⁾ Diese Berichte 36, 3097 [1903].

fung von Bamberger¹⁾ und mir²⁾ eingehalten wurden — leicht in Anilinbase und Salpetrigsäureester



»Diesen secundären Vorgang«, sagt Hr. Hantzsch, »haben Bamberger und Euler, weil er sich leicht zu erkennen giebt, ausschliesslich beobachtet und irrthümlich als Verseifung angesehen.«

Bezüglich der Umstände, unter welchen sich bei meinen Versuchen der Ester zersetzt haben soll, verweise ich der Kürze halber auf meine frühere Mittheilung. Wie ich gleich hervorheben will, habe ich selbst bezüglich der oben erwähnten Zersetzung der Diazoester keine Versuche angestellt und möchte mich über diese Zersetzung hier auch nicht äussern. Vielmehr möchte ich im Folgenden den Consequenzen von Hrn. Hantzsch's Behauptung näher treten.

Nach Hantzsch befinden sich in der alkalischen Lösung, etwa 1 Stunde nachdem man den (unreinen) Diazoester eingetragen hat, Anilin, Nitritester, Alkalinitrit (da ja ein Ueberschuss des Alkalis über die in maximo mögliche Menge salpetriger Säure garantirt ist), ferner eventuell unveränderter Diazoester und Diazotat. Eine solche Lösung soll, nachdem sie laut Angabe ausgeäthert worden ist, die von Bamberger und mir beobachtete Kuppelung bewirkt haben.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, braucht man nur folgende Versuche anzustellen, wie ich dies im Einverständniss mit Hrn. Bamberger gethan habe.

A. Versuche mit Amylnitrit.

1. 100 ccm einer mit Anilin gesättigten 1-norm. NaOH-Lösung (dieselbe enthält auf 100 ccm 1.9 g Anilin) wurden mit 2 g Isoamylnitrit 1 Stunde geschüttelt.

2. 100 ccm einer mit Anilin gesättigten 0.2-norm. NaOH-Lösung (dieselbe enthält auf 100 ccm 3.3 g Anilin) wurden mit 3 g Isoamylnitrit 1 Stunde geschüttelt.

3. 100 ccm einer 1-norm. NaOH-Lösung wurden mit 3 g *p*-Bromanilin (feingepulvert) und 2 g Isoamylnitrit 1 Stunde geschüttelt.

B. Versuche mit Amylnitrit und Methylnitrit.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass Methylnitrit ein vom Amyl-ester abweichendes Verhalten zeigt, so mussten besondere Versuche mit diesem angestellt werden. Um den Ester in der für die vorliegenden Zwecke geeignetsten und reinsten Form zu erhalten, schüttelte

¹⁾ Diese Berichte 28, 234 [1895].

²⁾ Diese Berichte 36, 2503 [1903].

man gleiche Volumina frisch destillirten Isoamylnitrits und wasserfreien Methylalkohols 3 Stunden. Es gehen hierbei die beiden Componenten der Mischung zum grossen Theil in Methylnitrit und Isoamylalkohol über¹⁾.

Mit je 3 ccm dieser Mischung wurden nun die oben erwähnten Versuche 1—3 wiederholt.

Von jeder der solchermaassen erhaltenen Lösungen wurden 30 ccm 4-mal mit je 100 ccm Aether ausgeschüttelt.

Nun ergab sich bei allen Versuchen das gleiche Resultat: Keine der ausgeätherten Lösungen kuppelte mit den von mir früher (vergl. S. 2503) angewandten β -Naphthollösungen²⁾.

Füge ich noch die bekannte Thatsache hinzu, dass Lösungen von Alkalinitriten, freiem Anilin und äusserst geringem Zusatz von freiem Alkali, auch wenn sie 3 Tage gestanden haben, mit alkalischer β -Naphthollösung auch nicht spurenweise kuppeln³⁾, und selbst bei vollkommener Abwesenheit von freiem Alkali stundenlang stehen können, ohne dass dann mit alkalischer β -Naphthollösung eine mit der Kuppelung der normalen Diazotate auch nur einigermaassen vergleichbare Reaction eintritt, so ergibt sich ohne weiteres, dass die Annahme von Hantzsch, es seien Bamberger's und meine Resultate durch die Zersetzungsproducte Anilin und Alkylnitrit hervorgerufen worden, mit den Thatsachen in directem Widerspruch stehen⁴⁾. Denn selbst wenn Anilinbasen und Alkyl-

¹⁾ Vergl. Bertoni, Gazz. chim. 15, 1885, 361 ff.

²⁾ Ich habe mich auf diese Naphthollösungen beschränkt. Bezüglich der Anwendbarkeit von α -Naphthol bemerkt Hr. Hantzsch: »Zur genügend scharfen Trennung von *syn*- und *anti*-Diazotaten eignet sich α -Naphthol nicht, weniger weil es »anscheinend« rascher kuppelt, sondern weil die betreffenden Azofarbstoffe bekanntlich alkalilöslich sind.« Meine eigenen Resultate darüber habe ich in einer Tabelle (S. 2504) angegeben und dazu bemerkt: »Beobachtete Unterschiede in der Kuppelung der beiden Naphthole sind wohl durch das Massenwirkungsgesetz zu erklären, da der β -Naphtholfarbstoff ausfällt, der α -Naphtholfarbstoff nicht.« Es wäre wohl interessant, zu erfahren, inwiefern Hr. Hantzsch's »anscheinende« Constatirung meine quantitativen Angaben »berichtigt«.

³⁾ Betreffs der Beheiligung der Ionen $\overline{\text{NO}_2}$ an der Diazotirung verweise ich auf eine demnächst in den Annalen der Chemie erscheinende Mittheilung: »Zur Kenntniss der aliphatischen Amine«.

⁴⁾ Hr. Hantzsch hat vielleicht gleichzeitig Alkylnitrit und β -Naphthol zu der Lösung von Anilin zugesetzt. Es entspricht dies natürlich keineswegs meinen, von ihm kritisirten Versuchsbedingungen, und ich habe keine Veranlassung, auf diese Reactionen näher einzugehen, ebenso wenig wie auf die Angaben über die Verseifung der Alkylnitrite.

nitrite als Zersetzungsproducte reichlich auftreten, so können dieselben unter den eingehaltenen Umständen eine Kuppelung nicht hervorgerufen haben.

In Hinsicht auf Hrn. Hantzsch's letzte Veröffentlichung scheint es mir nothwendig, nochmals hervorzuheben, dass ich auch auf Grund der obigen Versuche keine Schlüsse in Bezug auf die Bildung von normalem oder Iso-Diazotat mittheile, sondern dieselben den sich für die Frage interessirenden Fachgenossen überlasse.

Stockholm's Högskola, October 1903.

650. G. Starck: Notiz über Nickelammoniakhydroxyd.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Eine in Heft 10 dieser Berichte erschienene vorläufige Mittheilung von W. Bonsdorff über Metallammoniakhydroxyde, die ich bisher übersehen, veranlasst mich, da Hr. Bonsdorff u. a. auch vom Nickelhydroxyd spricht, ohne jedoch andere Messungen mitzutheilen als in Bezug auf Leitfähigkeit, zur folgenden, kurz gefassten Bemerkung.

Seit längerer Zeit habe ich auf Anregung von Hrn. Docent H. von Euler Messungen über Kobalt- und Nickel-Hydroxyd-Ammoniaklösungen gemacht. Ich habe die Löslichkeit von Nickelhydroxyd in ziemlich verdünntem Ammoniak ($\frac{1}{2}$ - bis 2-normal) bestimmt und dabei gefunden, dass dieselbe, wie aus folgenden Ziffern hervorgeht, sehr gering ist.

Concentration des Ammoniaks norm.	1	2.
Concentration des Nickels äqu.-norm.	0.014	0.036.

In concentrirten Ammoniaklösungen, wie sie Hr. Bonsdorff auch benützt hat, ist die Löslichkeit natürlicher Weise viel grösser, jedoch geben diese Lösungen wie auch die von Hrn. Bonsdorff (S. 2324) erwähnten mit constanter Nickelhydroxydconcentration in Bezug auf Dissociation u. s. w. an und für sich nur wenige Auskunft, weil die Leitfähigkeit des Ammoniaks dabei zu sehr in den Vordergrund tritt.

Vorläufig bin ich mit der Untersuchung des Einzelpotentials von Nickelmetall gegen Lösungen seiner Salze beschäftigt, wobei sich gewisse Eigenthümlichkeiten gezeigt haben.

Stockholm's Högskola, November 1903.