

**218. J. Herzig und Br. Hofmann:
Bemerkung zur Notiz von N. Waliaschko¹⁾.**

(Eingegangen am 13. März 1909.)

Da es uns fern gelegen ist, das Verdienst Waliaschkos schmälern zu wollen sei nur kurz Folgendes bemerkt.

Daß die Reindarstellung des Trimethyloquercetins und das weitere Behandeln seines Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat gegen die direkte Präparation aus Quercetin, wenn es sich nur um die Herstellung von Pentamethyloquercetin handelt, vom praktischen Standpunkte aus einen Umweg darstellt, wird wohl niemand bezweifeln.

Welche Methode die bessere Ausbeute liefert, konnten wir nach der Literatur nicht entscheiden, und wir haben uns daher des Urteils enthalten. Die in der Notiz vorkommenden Angaben (50% der theoretischen Ausbeute an Trimethyloquercetin und die fast quantitative Überführung in Pentamethyloquercetin) sind, wir müssen dies betonen, neu und konnten uns nicht bekannt sein. Möglicherweise kommen sie in der von Waliaschko zitierten Magister-Dissertation (Charkow 1903) vor; in der Arbeit, welche im Archiv d. Pharm. **242**, 242 [1904] erschienen ist, sind sie jedenfalls nicht zu finden.

Wien. I. chem. Univ. Labor.

219. A. Reclaire: Beiträge zur Kenntnis der Hydrazone der Zuckerarten (Nachtrag zu einer früheren Abhandlung)²⁾.

(Eingegangen am 18. März 1909.)

Seit dem Erscheinen der ersten Abhandlung ist es mir gelungen, das
 Xylose-*o*-nitrophenylhydrazon
 darzustellen. Es krystallisierte bei Winterkälte aus und bildete nach der Reinigung aus Methylalkohol darin leicht lösliche, lange, rote Nadeln vom Schmp. 123°.

$C_{11}H_{15}O_6N_3$. Ber. N 14.77. Gef. N 14.78.

Bei einem wiederholten Versuch, Sorbose-nitrophenylhydrazone darzustellen, bekam ich das

Sorbose-*o*-nitrophenylsazon

als dunkelrotes Pulver vom Schmp. 211—212°. (durch Auskochen mit Äthylalkohol gereinigt).

$C_{18}H_{22}O_8N_6$. Ber. N 18.71. Gef. N 18.59.

Hr. Blanksma war so freundlich mich auf eine von mir übersehene, von ihm und Alberda van Ekenstein veröffentlichte Abhandlung³⁾ aufmerksam

¹⁾ Diese Berichte **42**, 726 [1909].

²⁾ Diese Berichte **41**, 3665 [1908].

³⁾ Rec. trav. chim. **24**, 38 [1905].

zu machen, nach der er eine Reihe der von mir beschriebenen Hydrazone schon vor mir hergestellt hat: er gibt von diesen Hydrazonen ihre Schmelzpunkte an, sowie von einigen die Resultate der Analyse.

Göttingen, März 1909, Agrikulturchemisches Laboratorium.

220. Carl G. Schwalbe:

Zur Kenntnis des *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorids.

(Eingegangen am 23. März 1909.)

Bucherer und Wolff¹⁾ haben gefunden, daß eine Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid, bereitet aus der von mir beschriebenen²⁾ nitritfreien Nitrosamin-Paste trotz sorgfältigsten Auswaschens des Isodiazotats nach meinen Angaben³⁾ mit gesättigter Kochsalzlösung immer noch die Jodstärke-Reaktion ergab. Bucherer und Wolff schließen daraus, daß zur Bereitung einer von salpetriger Säure freien Diazolösung die direkte Diazotierung des *p*-Nitranilins mit theoretischer Menge Nitrit und mäßigem Salzsäure-Überschuß den Vorzug verdiene. Mir scheint es allerdings nun einfacher zu sein, mit einer Wägung der Nitrosamin-Paste, Zugabe von ungefähr gemessenem Volum Salzsäure und Wasser zu einer für technische Zwecke brauchbaren Diazolösung zu gelangen, als peinlichst genau sowohl titriertes *p*-Nitranilin, wie auch titriertes Nitrit abwägen zu müssen. Wenn aber in der Tat die Anwendung der Diazolösung aus Nitrosamin-Paste zu ungenauen Ergebnissen führen würde, müßte man auf die bequeme Anwendung der Nitrosamin-Paste natürlich verzichten. Den Beweis der Ungenauigkeit von Resultaten mit Diazolösung aus Nitrosamin-Paste sind aber Bucherer und Wolff völlig schuldig geblieben. Es fehlt jede Angabe darüber, wie stark die beobachtete Dissoziation ist, und in welchem Maße sie die Ergebnisse bei der Bestimmung von Azokomponenten beeinflusst. Dagegen ist meinerseits durch äußerst zahlreiche Versuche, die sich über einen Zeitraum von vielen Jahren erstrecken, festgestellt worden, daß man bei der Benutzung einer Diazolösung aus nitritfreier Nitrosamin-Paste bei Kupplung mit Azokomponenten stets gleiche Werte erhält, und die Diazolösung bei der Einstellung gegen β -Naphthol lange Zeit hindurch (8 Stunden und mehr) ihren Titer hält. Wenn also die bei der Umlagerung der Paste sich bildende salpetrige Säure zu Nebenreaktionen Anlaß gibt, so verziehen sich diese offenbar in so bescheidenem Umfang, daß die technische Brauchbarkeit der Lösung nicht beeinträchtigt wird. Die technische Brauchbarkeit ist aber doch schließlich auch für die von Bucherer bevorzugte Diazolösung aus *p*-Nitranilin das ausschlaggebende Moment.

Darmstadt, den 22. März 1909.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 881—887 [1909].

²⁾ Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie **4**, 433—438 [1905].

³⁾ Ztschr. f. angew. Chemie **20**, 1098—1099 [1907].