

126—130° siedende Portion analysirt (I); zu demselben Resultat führten die von F. Neger schon früher mit einer unter 60 mm Druck bei ca. 190° übergelenden Fraction ausgeführten Analysen (II):

Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Procente:	C 55.8,	H 6.9.
Gef.	»	I. » 55.8,	» 6.9.
»	»	II. » 56.0, 55.7,	» 6.9.

Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig:

Ber. für  $C_8H_{12}O_4$  172.

Gef. 147. 172. 176.

Das Aldol ist ein geruchloses, farbloses Oel von bitterem Geschmack und glycolartiger Consistenz, mit Wasser und organischen Solventien ausser Ligroin mischbar. Es erstarrt nicht. In der Wärme wird es dünnflüssig. Nicht unter Luftdruck, wohl aber im verdünnten Raum unter nur geringfügiger Zersetzung destillirbar. Siedepunkt ca. 128° unter 18 mm, ca. 190° unter 60 mm Druck. Das destillirte Material löst sich in Aether oder Wasser unter Hinterlassung einer geringen Menge eines weissen, amorphen Pulvers; auf die Zusammensetzung der für die Analyse benutzten Präparate ist dasselbe ohne wesentlichen Einfluss, da ein mittels Aether davon befreites Material die nämlichen Zahlen gab:

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}O_4$ .

Procente: C 55.8, H 6.9.

Gef. » » 56.2, » 6.4.

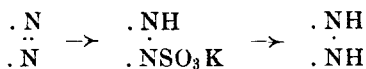
Durch Alkalien wird das Aldol in *p*-Xylochinon verwandelt; ob es dabei zuerst in Chinogen übergeht, haben wir nicht festgestellt. Die Versuche, mittels Essigsäureanhydrid das Chinogen zu erhalten, haben noch nicht zum Ziel geführt. Phenylhydrazin liefert das Pyrazolin, welches früher als Trihydrazon beschrieben wurde. Fehling'sche und alkalische Silberlösung werden in der Wärme reducirt. Reductions- und Benzoylirungsversuche führten bisher zu keinem greifbaren Resultat.

### 380. H. v. Pechmann: Ueber das Verhalten fatter Diazoverbindungen gegen schwefligsaure Alkalien.

[Aus dem Laboratorium d. k. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 22. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

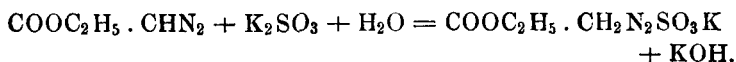
Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> habe ich mitgetheilt, dass aromatische Diazoverbindungen Alkalisulfit unter Bildung von Stickstoffsulfonsäuren zu addiren vermögen, welche beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und ein Hydrazin zerfallen:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 863.

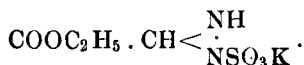
Ein ähnliches Verhalten zeigen nun, wie aus der Untersuchung über die Einwirkung von Alkalisulfit auf Diazoessigester hervorgeht, die Diazoverbindungen der Fettreihe.

Während Diazoessigester durch primäre Alkalisulfite unter Stickstoffentwicklung zersetzt wird, bildet er in Berührung mit secundären schwefligsauren Alkalien Additionsproducte, von welchen das Kaliumsalz durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Da die neuen Verbindungen nur ein Metallatom enthalten, so ist ihre Bildungsweise folgendermaassen zu formuliren:



Da sie farblos sind, dürfen sie nicht als Azokörper, entstanden unter gleichzeitiger Sprengung des für die fetten Diazoverbindungen charakteristischen Dreiringes:  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$  betrachtet werden, sondern sind als die Salze eines am Stickstoff sulfonirten Hydrazimethylencarbonesters (nach der Nomenclatur von Curtius)  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NSO}_3\text{K} \end{smallmatrix}$  zu betrachten. Wie bei den Diazoverbindungen der aromatischen Reihe, so erfolgt also auch in der Fettreihe die Addition von Sulfit unter Verwandlung der doppelten Stickstoffbindung in die einfache.

Kaliumsalz des Sulfohydrazimethylencarbonesters



60 g Diazoessigester giesst man allmählich zu einer auf 20—30° gehaltenen Lösung der äquimolecularen Menge Kaliumsulfit, welche zweckmässig durch Neutralisiren von 200 g einer aus Kalilauge 1:5 hergestellten Bisulfitlösung mit fester Potasche hergestellt wird. Bei kräftigem Schütteln geht der Ester unter Temperaturerhöhung bald in Lösung und beim Abkühlen erstarrt das Reactionsproduct zu einem fast farblosen Krystallbrei. Zweckmässiger ist es, die erhaltene Lösung mit Eisessig anzusäuern, bis sie schwach röthlich wird. Nach kurzem Stehen in der Kälte wird das fast reine Sulfosalz abgesaugt und auf Thon getrocknet. Ausbeute 120 g, also theoretisch. Zur Reinigung wird aus wenig heissem Wasser, am bequemsten unter Zusatz von Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_7\text{KN}_2\text{SO}_5$ .

Procente: C 20.5, H 3.0, K 16.7, N 11.9, S 13.7.

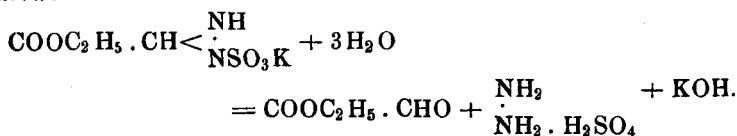
Gef. » » 20.2, » 3.0, » 16.6, » 12.1, » 13.5, 13.9.

Die Schwefelbestimmungen wurden durch Schmelzen mit Aetzkali und Salpeter, die Metallbestimmung durch Abrauchen mit Schwefelsäure ausgeführt; da bei der letzteren der erste Glührückstand

Schwefelmetall enthält, muss nach dem Glühen noch einmal mit Schwefelsäure abgeraucht werden.

Das Salz bildet zu Büscheln vereinigte Säulen, welche leicht einen Stich ins Röthliche bekommen. Sie schmelzen bei 174° unter Aufschäumen, sind sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Verhalten gegen Wasser. Gegen Wasser ist das Salz relativ beständig, wie schon daraus hervorgeht, dass es aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden kann. Bei längerem Erhitzen wird es jedoch gespalten unter Bildung von Glyoxylsäureester und Hydrazinsulfat:



Löst man das Salz in wenig Wasser und erwärmt im Wasserbad, so scheidet sich nach einiger Zeit ein dickes rothgelbes Oel ab, welches zugleich carbylamin- und aldehydartig riecht, und dem Reactionsproduct durch Aether entzogen wird. Es besteht im Wesentlichen aus Glyoxylsäureester, welcher ein krystallisirendes Phenylhydrazon liefert, woraus durch Verseifen mit Alkali Glyoxylsäurephenylhydrazon entsteht. Dieses zeigte alle Eigenschaften der von Elbers<sup>1)</sup> beschriebenen Verbindung, und krystallisirt aus Wasser in gelblichen Nadelchen, die bei 137° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Ferrichlorid- oder Kaliumdichromatlösung violett gefärbt. Wahrscheinlich lässt sich die Reaction zur Darstellung des früher noch nicht bekannten Glyoxylsäureesters verwerthen.

Aus dem Reactionsproduct scheidet sich neben diesem Ester Hydrazinsulfat ab, welches durch Schmelzpunkt (256°), Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und Verwandlung in Benzalazin (Schmp. 93°) identificirt wurde.

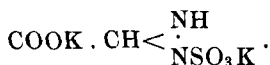
Spaltung durch Säuren. Diese verläuft ähnlich wie durch Wasser, jedoch etwas verschieden, je nachdem sie bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur bewerkstelligt wird.

Erwärmt man die mit ungefähr 1 Mol. verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Salzes, so trübt sich die Flüssigkeit plötzlich unter Abscheidung eines sich rasch vermehrenden, rothgelben Oeles, welches im Wesentlichen wieder aus Glyoxylsäureester besteht, und, um es vor Zersetzung zu bewahren, möglichst bald mit Aether extrahirt werden muss. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt Hydrazinsulfat aus.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 353.

Uebergiesst man das Salz mit 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verläuft die Reaction in demselben Sinne. Die Flüssigkeit färbt sich gelbroth, und nach 1—2 Stunden ist das Sulfosalz in reines Hydrazinsulfat verwandelt; statt des Glyoxylsäureesters erhält man indessen nur seine Spaltungsproducte, nämlich Formaldehyd, Kohlensäure und Alkohol.

Dikaliumsalz der Sulfohydrazimethylencarbonsäure



Durch Verseifung mit Kalilauge geht der Ester in dieses Salz über. 20 g wurden in 10 g Wasser gelöst, mit 6 g 50 procentiger Kalilauge aufgekocht und über Nacht stehen gelassen. Durch Alkohol wird das Salz als allmählich erstarrendes Oel ausgefällt, welches aus sehr wenig Wasser auf Zusatz von Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt. Diese enthalten wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser, obwohl dieses nicht direct bestimmt werden konnte, weil das Salz beim Erwärmen auf 90—100°, auch im Vacuum, mehr oder weniger zersetzt wurde. Bei der Spaltung durch Säuren liefert es Hydrazin.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: K 29.5, S 12.2.

Gef. » » 29.5, » 11.6.

Hrn. Franz Coblitz habe ich für seine wirksame Unterstützung wiederum bestens zu danken.

### 381. M. Konowalow: Ueber eine empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Wiederholt habe ich mich in meinen Arbeiten von der Anwesenheit primärer oder secundärer Nitroverbindungen zu überzeugen gehabt, die in geringen Mengen und zugleich in Mischung mit anderen Verbindungen vorhanden sein konnten. Die ausgezeichnete Reaction der salpetrigen Säure, welche von V. Meyer zu diesem Zweck vorge schlagen wurde, ist scharf und empfindlich nur dann, wenn sie bei Nitroverbindungen von geringem Moleculargewicht angewandt wird; je grösser aber das Moleculargewicht, um so mehr verliert diese Reaction an Empfindlichkeit; ich hatte Gelegenheit, mich an vielen von mir erhaltenen Nitroverbindungen davon zu überzeugen. Folgende Reaction wurde in solchen Fällen von mir mit Erfolg angewandt.

Schon V. Meyer hat darauf hingewiesen, dass die Wasserlösung des Kaliumnitroäthansalzes von Eisenchlorid intensiv roth ge-