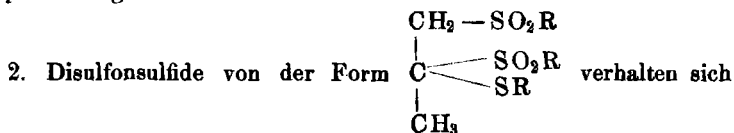


Die mitgetheilten Versuche zeigen in Uebereinstimmung mit meinen früheren Beobachtungen, dass durch Eintritt von  $-\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder des negativen Chlors — im Chlorsulfonal — in das gegen verseifende Agentien so beständige Molekül der Sulfone von der Form  $\text{R} \begin{array}{l} \text{R} \\ \text{R} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{SO}_2\text{R} \\ \text{SO}_2\text{R} \end{array}$  die Bindung der  $-\text{SO}_2\text{R}$ -Gruppen in der Art beeinflusst wird, dass alle Sulfongruppen durch Kalilauge leicht und ausschliesslich als Sulfinsäure abgespalten werden. — Diese Versuche geben zugleich eine weitere Bestätigung des II. Stuffer'schen Satzes, »dass die Verseifbarkeit der Sulfone von dem Vorhandensein bestimmter anderer Atomcomplexe neben den Sulfongruppen bedingt wird.«



gegen Kalilauge wie Alkyldisulfone mit benachbarten Sulfongruppen. Das Diphenylsulfonthiophenylpropan spaltet, ähnlich den Aethylen-disulfonen von Otto und Damköhler und den Stuffer'schen Propyldisulfonen mit Kalilauge nur eine Sulfongruppe als Sulfinsäure ab.

Freiburg i/Br. Laboratorium des Prof. E. Baumann.

**249. Arnold Reissert und W. Kayser:**  
**Ueber asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure.**

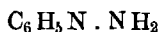
[Aus dem I. chemischen Univ.-Labor. No. [DCCCXXVII.]  
 (Eingegangen am 15. Mai).]

Vor mehreren Jahren hat A. Elbers<sup>1)</sup> eine Verbindung beschrieben, welche durch Reduction der Phenylhydrazinglyoxyssäure mit Natriumamalgam entsteht und welche nach Analogie aller auf gleichem Wege gewonnenen Phenylhydrazidosäuren unzweifelhaft die in Beziehung auf den Hydrazinrest als symmetrisch zu bezeichnende Phenylhydrazidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , darstellt. Eine wahrscheinlich mit dieser isomere Säure sollte sich bilden, wenn man Phenylhydrazin mit Chloressigsäure zur Reaction bringt,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 227, 354.

denn erfahrungsmässig entstehen bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Halogenalkyle oder deren Derivate vorzugsweise die unsymmetrischen, secundären Hydrazine der Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{R} \end{smallmatrix}$ . Versuche, die wir anstellten, um den Phenylhydrazinrest mit dem Essigsäurerest zu paaren, schlugen bei Anwendung von freier Chlor- und Bromessigsäure fehl, dagegen gelang es, den Chloressigsäureäthylester mit Phenylhydrazin unter Chlorwasserstoffaustritt zu vereinigen.

Asymm. Phenylhydrazidoessigsäureäthylester,



Der Versuch wurde in verschiedenster Weise modificirt, bis schliesslich das folgende Verfahren als das zweckmässigste beibehalten wurde: 2 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Chloressigester werden im Kolben im Wasserbade 2—3 Stunden ohne Lösungsmittel werden im Kolben im Wasserbade 2—3 Stunden ohne Lösungsmittel werden im Kolben im Wasserbade 2—3 Stunden ohne Lösungsmittel werden einander erhitzt. Es findet dabei reichliche Ausscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin statt, doch gelingt es nicht, die ganze Menge der Reagentien zur Einwirkung zu bringen. Die Reactionsmasse wird zur Entfernung des freien und des salzsauren Phenylhydrazins in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man kleine Krystallnadelchen, welche von einer öligen, stark nach Chloressigester riechenden Flüssigkeit durchtränkt sind. Man trocknet dieselben auf Thonplatten und krystallisirt aus Benzol um, wodurch das Product in weissen, bei  $127^\circ$  schmelzenden Nadelchen erhalten wird. Die Analyse der Verbindung zeigte, dass in der That der erwartete Phenylhydrazidoessigester,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , vorlag:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
$\text{C}_{10}$	120	61.86	61.37	62.07	— pCt.
$\text{H}_{14}$	14	7.22	7.47	7.31	— »
$\text{N}_2$	28	14.43	—	—	14.93 »
$\text{O}_2$	32	16.49	—	—	— »
	194	100.00			

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, etwas schwerer in Benzol und fast unlöslich in Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute an reinem Phenylhydrazidoessigester beträgt nur wenige Procente von der theoretisch zu erwartenden Menge, obgleich die sehr reichliche Bildung von Phenylhydrazinchlorhydrat während der Reaction darauf hindeutet, dass die Einwirkung der beiden Agentien auf einander durchaus nicht bei einem sehr frühen Stadium stehen

bleibt. Da andere Reactionsproducte nicht aufgefunden werden konnten, so muss die geringe Ausbeute einer Zersetzung des Phenylhydrazidoessigesters zugeschrieben werden.

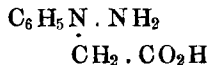
Asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure, 
$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$$

Der Phenylhydrazidoessigester löst sich äusserst leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge auf. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit entsteht in derselben auf Zusatz von Salzsäure ein wolliger gelber Niederschlag, welcher sehr leicht zersetzlich ist. Derselbe wird rasch abgesaugt, in heissem Wasser gelöst und die Lösung rasch abgekühlt, da beim freiwilligen Erkalten schon eine beträchtliche Zersetzung der Säure eintritt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation gelingt es schliesslich, die Phenylhydrazidoessigsäure in feinen gelblichen Nadelchen zu gewinnen, welche sich bei 125° bräunen und bei 130—131° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen.

Die Analyse ergab auf die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$  stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	
$\text{C}_8$	96	57.83	57.23	—	pCt.
$\text{H}_{10}$	10	6.02	5.85	—	»
$\text{N}_2$	28	16.87	—	17.16	»
$\text{O}_2$	32	19.28	—	—	»
	166	100.00			

Die auf dem beschriebenen Wege dargestellte Phenylhydrazidoessigsäure ist, wie erwähnt, eine sehr zersetzliche Substanz, ihre Salze sind theils sehr leicht löslich, theils wenig charakteristisch. In den meisten Lösungsmitteln ist die freie Säure leicht löslich, sie reducirt Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen. Die letztere Eigenschaft, der Schmelzpunkt und die Lösungsverhältnisse der von uns erhaltenen Säure zeigen deutlich, dass dieselbe von der Elbers'schen symmetrischen Phenylhydrazidoessigsäure verschieden ist. Sie muss daher die in Beziehung auf den Hydrazinrest unsymmetrische Structur haben, welche in der Formel:



ihren Ausdruck findet.

Die neue Säure stellt also das niedrigste Homologon der von dem einen von uns <sup>1)</sup> früher beschriebenen unsymmetrischen  $\alpha$ -Phenylhydrazidosäuren dar.

<sup>1)</sup> Arnold Reissert, diese Berichte XVII, 1451.

Von dieser Körperklasse sind die folgenden Glieder bis jetzt bekannt.

Phenylhydrazidoessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Schmelzp. 130—131°,

$\alpha$ -Phenylhydrazidopropionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Schmelzp. 187°,

( $\alpha$ -Phenylhydrazidoisobuttersäure,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2$   
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , nur als inneres  
 Anhydrid bekannt).

---

Nächste Sitzung: Montag, 25. Mai 1891, Abends 7 $\frac{1}{2}$  Uhr,  
 im Grossen Hörsaal des chemischen Universitäts-Laboratoriums,  
 Georgenstrasse 35.

---