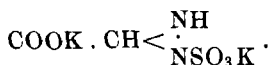


Uebergiesst man das Salz mit 5 Theilen verdünnter Schwefelsäure und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verläuft die Reaction in demselben Sinne. Die Flüssigkeit färbt sich gelbroth, und nach 1—2 Stunden ist das Sulfosalz in reines Hydrazinsulfat verwandelt; statt des Glyoxylsäureesters erhält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

färbt wird, indem sich dabei offenbar ein in Wasser lösliches Eisenoxydsalz bildet. Nach meinen Versuchen ist die rothe Färbung gut zu erkennen, wenn der Lösung viel Wasser zugesetzt wird. Schüttelt man die rothe Lösung mit Aether, so nimmt auch der Aether eine leicht röthliche Farbe an. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei Nitroisopropan, mit dem Unterschied jedoch, dass hier die Färbung des Aethers intensiver auftritt; Chloroform, weniger Benzol, werden im letzteren Fall ebenfalls gefärbt. Ist der Ueberschuss an Eisenchlorid bedeutend, so geht bei Nitroisopropan die rothe Farbe des Aethers in Grün und Blau über. Die Wasserlösung des secundären Kaliumnitrohexans wird beim Zusatz von Eisenchlorid bereits schwächer gefärbt und bildet einen Niederschlag, welcher von Aether gelöst wird; diese Lösung ist intensiv roth gefärbt. Ueberhaupt je höher das Moleculargewicht einer primären oder secundären Nitroverbindung, umso weniger löslich in Wasser ist ihr Eisenoxydsalz und um so schärfer tritt eine Färbung des Aethers, Benzols, Chloroforms, Schwefelkohlenstoff ein. Insofern kann die Bildung eines Eisenoxydsalzes, welches sich in einem der angeführten Lösungsmittel löst, als sehr empfindliche Reaction der primären und secundären Nitroverbindungen dienen. Der Versuch wird wie folgt ausgeführt.

Die zu untersuchende Substanz wird mit concentrirter Kalilauge oder Natriumalkoholat behandelt; und zwar erweist sich einige Minuten langes Schütteln im ersten Fall nothwendig, Erwärmung wirkt günstig, während im letzteren Falle einmaliges Schütteln genügt. Das resultirende Alkalisalz wird mit wenig Wasser extrahirt, der Wasserlösung ein kleines Volum Aether (resp. Benzol etc.) zugesetzt und dann fortwährend schüttelnd tropfenweise die übliche Eisenchloridlösung zugegeben. Das überschüssige Alkali bildet anfangs, selbstverständlich, mit Eisenchlorid Eisenoxydhydrat und sollte deswegen der Ueberschuss an Alkali so unbedeutend als möglich sein — Tropfen genügen —, da sonst viel Eisenchlorid zugesetzt werden muss und die Reaction der Nitroverbindungen erst spät eintritt. Die Zugabe von Eisenchlorid soll mit Vorsicht erfolgen, da Eisenchlorid im grossen Ueberschuss vorhanden das entstandene Nitroisenoxydsalz zerstört.

Die Bildung des Alkalisalzes muss selbstverständlich vorangehen, da die Nitroverbindungen unmittelbar mit der Eisenchloridlösung nicht reagiren. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist sehr bedeutend. Einige Beispiele mögen zur Beleuchtung des Gesagten dienen.

1. 0.037 g  $\alpha$ -Phylnitropropan ( $C_6H_5CHNO_2C_2H_5$ ) waren in 20 g Benzol gelöst; 3—4 ccm dieser Lösung (also 0.185 procentig) zeigten eine sehr schwache Reaction der Pseudonitrole, dagegen eine scharfe Reaction mittels Eisenchlorür.

2. 1 ccm derselben Lösung wurde in 25 ccm Benzol gelöst; (die entstandene Lösung enthielt also 1 Theil Nitroverbindung auf 14000 Theile

Benzol). 5 ccm davon zeigten mit Eisenchlorid noch eine gut merkliche Reaction, falls die Lösung ungefähr eine Stunde mit dem Alkoholat in Berührung stand.

Alle gesättigten und ungesättigten Nitroverbindungen, theils von mir dargestellt, theils sonst mir zu Gebote stehende, etwa 25 an der Zahl, zeigten ausnahmslos diese Reaction.

Unter Anderm habe ich diese Reaction auf die Ester der salpetrigen Säure angewandt, welche mir gerade zur Verfügung standen. Einer derselben — Isopropylnitrit — war als Nebenproduct bei der Darstellung von Nitroisopropan gewonnen; ein anderer, Amylnitrit, wurde von Kahlbaum bezogen. Das reine, gut fractionirte Isopropylnitrit vom Sdp. 44—46° zeigte keine Spur von der Reaction; die um etwas höher flüchtige Fraction dagegen ergab mit Eisenchlorid nach der ersten Behandlung mit dem Alkoholat eine deutliche Reaction der Nitroverbindungen. Sobald ich dem reinen Isopropylnitrit  $\frac{1}{4}$  Tropfen Phenylnitropropan zugab, konnte ich eine sehr deutliche Reaction der Nitroverbindungen wahrnehmen. Das Präparat des Amylnitrits destillirte mit einem Dephlegmator innerhalb weiter Grenzen. Die Hälfte wurde unter 110°, ein Drittel zwischen 110—150° und der Rest über 150° abdestillirt. Ebendasselbe Amylnitrit zeigte nach der ersten Behandlung mit Alkoholat eine deutliche Reaction mittels Eisenchlorid, nach der zweiten eine kaum merklich röthliche Färbung, bei der drittmaligen Behandlung keine Reaction. Getrennt zeigte die niedrigste Fraction des Amylnitrits (bis 110°) keine Reaction der Nitroverbindungen.

Moskau, Juni 1895. Universitätslaboratorium.

---

### 382. M. Konowalow: Nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe und deren Derivate.

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

Nachdem ich meine Untersuchungen über die nitrirende Wirkung der Salpetersäure auf den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe, welche im Jahre 1893<sup>1)</sup> ausführlich veröffentlicht wurden, wieder aufgenommen hatte, war ich während der letzten Jahre unter Anderm mit der Nitrirung von Diisobutyl, Nitrodiisobutyl, Diisoamyl, Isopropylbenzol, von drei Butylbenzolen, Dibenzyl, Toluol

---

<sup>1)</sup> Ursprünglich in den »Wissenschaftlichen Beiträgen der kaiserl. Moskauer Universität«, sodann im Journ. d. russ. Phys.-Chem. Gesellsch. 1893, [1], 509; 1894, [1], 68.