

Der in Benzol lösliche Antheil des ursprünglichen Products besteht aus einer braunen, harzigen Masse, aus der es uns nicht gelang, irgend eine analysirbare Substanz abzuschneiden.

Der schliesslich in Petroläther und Benzol ganz unlösliche Rückstand, ein braungraues Pulver darstellend, wurde aus Methylalkohol unter Zugabe von Thierkohle weiter gereinigt. Wir erhielten so nahezu farblose (mit einem schwachen Stich in's Gelbliche), unter Zersetzung bei 248^o schmelzende Tafeln; dieselben hatten die Zusammensetzung der *o*-Azoxybenzoësäure:



und entsprachen auch völlig deren Eigenschaften¹⁾.

Die Bildung dieser Säure ist zweifelsohne auf die *o*-Nitrosobenzoësäure zurückzuführen, die immer gleichzeitig mit ihrem Aethyl-ester, in mehr oder weniger grösserer Menge, aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluss des Lichtes auch in alkoholischer Lösung entsteht.

Nach allem dem hätte man erwarten müssen, unter den Umwandlungsproducten auch die *o*-Nitrobenzoësäure anzutreffen, diese scheint aber zu fehlen; man muss daher annehmen, dass die Nitrosobenzoësäure, indem sie sich zu Azoxybenzoësäure reducirt, einen Theil ihres Sauerstoffs an den Nitrosobenzoëster abgibt und sich so der Nitrobenzoësäureester bildet, der in der That, abgesehen von den verharzten Antheilen, mit das Hauptreactionsproduct darstellt.

Bologna, 6. April 1902.

328. H. Biltz, A. Maué und Fr. Sieden: Addition von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure an Aldehyde.

(Eingegangen am 16. März 1902, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Fr. Sachs.)

Die Substitutionsproducte des Phenylhydrazins reagiren auf Aldehyde und Ketone, soweit bisher bekannt ist, ebenso wie Phenylhydrazin selbst: unter Wasseraustritt bilden sich substituirte Phenylhydrazone, von denen in neuerer Zeit eine grössere Anzahl dargestellt und beschrieben worden ist. Eine Sonderstellung nimmt die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure ein. Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure geht mit Al-

¹⁾ Die *o*-Azoxybenzoësäure (Beilstein IV, 1343) wird von Armschewsky beschrieben als in gelbbraunen Tafeln krystallisirend, die nach Homolka bei 237–242^o schmelzen sollen. Wir haben uns die Verbindung zum Vergleich nach den Angaben von Peter Griess (diese Berichte 7, 1611 [1874]) aus der *o*-Nitrobenzoësäure dargestellt und sie völlig übereinstimmend mit unseren obigen Angaben erhalten.

dehyden¹⁾ keine Condensation ein, sondern lagert sich unter Bildung lockerer Additionsproducte an sie an.

Diese Additionsproducte sind gelbe, in Wasser leicht lösliche Körper, die sich aus der concentrirten Auflösung des Aldehyds in einer Mischung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure mit wenig Wasser krystallinisch ausscheiden; zum Theil lassen sie sich aus Wasser, allerdings nur bei grösserer Vorsicht ohne Zersetzung, umkrystallisiren. Bei längerem Kochen mit Wasser zerfallen sie quantitativ in die Componenten; leichter erfolgt die Spaltung noch mit verdünnten Säuren. Die Natriumsalze sind weiss oder hellgelb (beim Nitrobenzaldehydderivate gelbroth) und durchweg beständiger als die freien Säuren. Sie lassen sich ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisiren. Wasseraustritt und normale Hydrazonbildung war weder durch Erwärmen noch durch den Einfluss wasserabspaltender Mittel herbeizuführen.

Auch beim Phenylhydrazin selbst sind in einigen wenigen Fällen Additionsproducte mit Carbonylkörpern erhalten worden, so aus Resorcin²⁾ und zwei Molekeln Phenylhydrazin, aus Phloroglucin und drei Molekeln Phenylhydrazin. Ferner bildet der Methyl- und der Aethyl-Ester der Oxalessigsäure³⁾ und der Aethoxyoxalessigsäureäthylester je mit einer Molekel Phenylhydrazin Additionsproducte. Alle diese Additionsproducte sind wenig beständig; schon unter dem Einflusse kalter Natriumhydroxydlösung werden sie in die Componenten gespalten, sodass sie von ihren Entdeckern als »salzartige Verbindungen« beschrieben wurden, in denen das eine Stickstoffatom des Phenylhydrazins fünfwerthig wirkt, z. B. Resorcinphenylhydrazin: $C_6H_4(O.NH_3.NH.C_6H_5)_2$. Ein Unterschied zwischen den v. Baeyer'schen und den W. Wislicenus'schen Körpern liegt insofern vor, als die Letzteren leicht unter Wasseraustritt die normalen Hydrazone geben,

¹⁾ Es gelang L. Claisen und P. Roosen (Ann. d. Chem. 278, 296 [1893], aus Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure und Diketonen in gleicher Weise Pyrazolsulfosäuren wie aus Phenylhydrazin und Diketonen Pyrazole zu gewinnen.

Normale Phenylhydrazonbildung bei der Einwirkung von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure auf 2,4-Dinitrobenzaldehyd beschrieben Fr. Sachs und R. Kempf (Diese Berichte 35, 1231 [1902]). Höchst wahrscheinlich liegt aber auch hier ein Phenylhydrazonhydrat vor, wengleich die grosse Beständigkeit des Körpers auffällig ist; wahrscheinlich erklärt sie sich durch den acidificirenden Einfluss der zwei Nitrogruppen im Aldehyd-Benzolkern. Der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Körper konnte nicht analysirt werden, aber schon das entsprechende »2,4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazon« zeigte bei der Analyse Werthe, die zwischen denen eines Phenylhydrazons und denen eines Phenylhydrazonhydrats lagen.

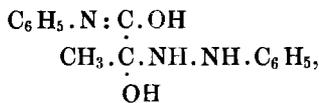
²⁾ A. v. Baeyer u. E. Kochendoerfer, Diese Berichte 22, 2190 [1889].

³⁾ W. Wislicenus u. M. Scheidt, Diese Berichte 24, 3006, 4210 [1891].

die v. Baeyer'schen Additionsproducte dagegen nicht in Hydrazone überzugehen vermögen. Auf jeden Fall sind diese Körper, namentlich die von Baeyer'schen, unseren Additionsproducten der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure analog.

Die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Körper sind nun auf keinen Fall als »salzartige Verbindungen« anzusprechen. Wenn das Phenylhydrazin in den Additionsproducten als Base wirkte, so wäre es nicht verständlich, weshalb die als Base bedeutend schwächere Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure in so hervorragendem Maasse zur Bildung verhältnissmässig beständiger »salzähnlicher Verbindungen« fähig sein sollte. Unverständlich wäre ferner die Thatsache, dass die Natriumsalze der Additionsproducte erheblich beständiger als die freien Säuren sind.

Auch Nef¹⁾ hat einige Beispiele für die Addition von Phenylhydrazin an Carbonylgruppen beobachtet; von diesen beansprucht das Additionsproduct von Phenylhydrazin an Brenztraubensäureanilid, dem sich das ebendasselbst beschriebene Phenylhydrazinadditionsproduct des Benzoylameisensäure-*o*-toluids vollkommen anschliesst, grösseres Interesse; und zwar weil es durch Natriumhydroxydlösung nicht in die Componenten gespalten wird, also zweifellos nicht, wie schon Nef hervorhebt, als »salzartige Verbindung« anzusehen ist. Offenbar liegt ein Brenztraubensäureanilid-Phenylhydrazonhydrat,



vor.

Als Phenylhydrazonhydrate sind nach unserer Meinung auch die übrigen Additionsproducte von Phenylhydrazin und auch unsere neueren Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Additionskörper anzusehen; also als aldehydammoniakähnliche Anlagerungsproducte und nicht als Salze. Die Formel des gleich zu beschreibenden Körpers aus Benzaldehyd und Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure wäre demnach



Der allerdings auffallenden Erscheinung, dass unsere Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Derivate nicht in die entsprechenden Hydrazone überzuführen sind, scheint mir für die Beurtheilung der Constitution weniger Bedeutung beizumessen zu sein, da die analogen v. Baeyer'schen Phenylhydrazinverbindungen dies ebenfalls nicht thun.

Nicht zu verkennen ist schliesslich die Analogie unserer Phenylhydrazin-*p*-sulfosäurederivate mit den letzthin von Dimroth und

¹⁾ J. U. Nef, Ann. d. Chem. 270, 289, 300, 319 [1892].

Zoeppritz¹⁾ näher beschriebenen Additionsproducten aromatischer Amine an aromatische Aldehyde. Diese sind wie jene leicht in die Componenten spaltbar; die Salze sind erheblich beständiger als die freien Verbindungen; die Derivate von Oxyaldehyden sind am beständigsten.

Salicylaldehyd-phenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrat.



Zu einer heissen Lösung von 2 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure²⁾ in 12 g Wasser wurde 1.5 g Salicylaldehyd gegeben. Die dabei entstehende dunkelbraune Lösung wurde nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, wodurch der geringe Ueberschuss an Salicylaldehyd entfernt wurde; dann wurde die Lösung mit Eis stark abgekühlt. In kurzer Zeit schied sich der Anlagerungskörper in Gestalt feiner, gelber Nadelchen aus, die zu Büscheln vereinigt waren. Aus dem Filtrate konnte durch Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure noch ein weiterer Theil des Anlagerungskörpers ausgefällt werden; doch war diese scheinbar bessere Fällungsmethode für die Darstellung eines reinen Präparates weniger geeignet, da das Präparat hartnäckig Salzsäure festhielt; erst nach monatelangem Stehen im Vacuum über Kalk und Kaliumhydroxyd wurde ein solches Präparat salzsäurefrei. Wahrscheinlich bilden sich Salze, die vor der Hand nicht näher untersucht wurden. Das salzsäurefreie Präparat lässt sich durch Umkrystallisiren nicht weiter reinigen, da es dabei theilweise zerfällt, wobei ein Theil des Salicylaldehyds verdampft und ein freie Phenylhydrazinsulfosäure im Ueberschuss enthaltendes Präparat zurückbleibt.

0.1634 g Sbst.: 0.3051 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.2640 g Sbst.: 0.4915 g CO₂, 0.1100 g H₂O. — 0.2383 g Sbst.: 0.4408 g CO₂, 0.0982 g H₂O. — 0.1659 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 756 mm). — 0.2944 g Sbst.: 0.2290 g BaSO₄. — 0.2827 g Sbst.: 0.2100 g BaSO₄.

¹⁾ O. Dimroth und R. Zoeppritz, Diese Berichte 35, 984 [1902]. Additionsproducte von *p*-Chloranilin und *p*-Bromanilin an Benzaldehyd sind vorher von A. Hantzsch und O. Schwab, Diese Berichte 34, 822 [1901] dargestellt worden; von beiden gelang es nicht, Salze herzustellen, da gleichzeitig mit der Säureanlagerung Wasserabspaltung vor sich ging und Salze des entsprechend substituirten Benzalanilins entstanden.

²⁾ Die zu den Versuchen verwandte Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure wurde von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bezogen und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die Löslichkeit in siedendem Wasser ist etwa 3.5; in Wasser von 11.5° ist sie etwa 0.57, auf 100 g Wasser bezogen.

	Berechnet für das		Gefunden:			
Hydrat: $C_{13}H_{14}N_2O_5S$	Hydrat: $C_{13}H_{12}N_2O_4S$					
C	50.3	53.4	50.9	50.8	50.4	
H	4.5	4.1	4.7	4.6	4.6	
N	9.0	9.6	8.8	—	—	
S	10.3	11.0	10.7	10.2	—	

Das Hydrat zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Einige Präparate zersetzten sich im Schmelzpunktröhrchen bei etwa 110° . Wird der Körper aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so tritt schon bei dieser Temperatur allmählich Zersetzung ein. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren spaltet sich das Hydrat in den Aldehyd und die freie Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure; nach längerem Kochen bleibt Letztere quantitativ zurück. Wasser abzuspalten gelang nicht: weder durch monatelanges Stehenlassen des Hydrats im Vacuum über Entwässerungsmitteln, noch durch stundenlanges Erhitzen im Vacuum auf etwa $70-80^{\circ}$.

Natriumsalz des Salicylaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrats, $OH.C_6H_4CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3Na$. Zu einer warmen Lösung von 4.5 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure in 10 g Wasser und 10 g 10-procentiger Natriumhydroxydlösung wurden 3.8 g Salicylaldehyd gegeben; es trat Auflösung ein, und in kurzer Zeit erstarrte die Mischung zu einem hellgelben Krystallbrei. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus 60 g heissem Wasser umkrystallisirt. So entstanden hellgelbe, glänzende, sechsseitige Blättchen ohne Krystallwasser. Weder bei stundenlangem Erhitzen im Vacuum auf 100° noch bei kürzerem Erhitzen auf 300° spaltete sich Wasser ab. Wird die Lösung des Salzes mit concentrirter Salzsäure versetzt, so färbt sie sich unter Bildung der freien Säure tiefgelb; doch gelang es nicht, durch Abkühlen die freie Säure zur Abscheidung zu bringen; vielmehr fiel das Natriumsalz aus. Damit steht im Einklange, dass sich die Säure durch Natriumchlorid nicht aus ihrer Lösung rein ausfällen lässt, sondern dass im Wesentlichen das Natriumsalz sich ausscheidet.

Auffällig ist, dass sich von dem Salicylaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrat nur ein Mononatriumsalz darstellen lässt, gleichviel, wie gross der Ueberschuss an Natriumhydroxyd bei der Darstellung ist.

0.1936 g Sbst.: 0.0420 g Na_2SO_4 . — 0.3824 g Sbst.: 0.0816 g Na_2SO_4 . — 0.3418 g Sbst.: 0.0734 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{12}N_2O_5SNa$. Ber. Na 6.9. Gef. Na 7.0, 6.9, 7.0.

Das um eine Molekel Wasser ärmere Hydrazonsalz würde 7.3 pCt. Natrium enthalten.

Benzaldehyd-phenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrat.

$C_6H_5.CH(OH).NH.NH.C_6H_4.SO_3H$.

Das Additionsproduct aus Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure und Benzaldehyd ist viel weniger beständig als das eben beschriebene Salicyl-

aldehydadditionsproduct. In Folge dessen verlangt die Darstellung gewisse Vorsichtsmaassregeln. Am besten setzt man zu einer siedenden Mischung von 4.5 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure und 12 g Wasser auf einmal und unter Umrühren 3.5 g reinen Benzaldehyd; dabei bildet sich schnell eine dunkelrothbraune Lösung. Diese wird rasch abgekühlt, durch Ansäthern vom Benzaldehydüberschusse befreit und durch Eindampfen im Vacuumexsiccator zur Krystallisation gebracht; wenn sich dabei ein dicker Brei gelber, undentlicher Krystallblättchen gebildet hat, wird auf Thon abgesaugt. Auf Salzsäurezusatz zu der abgekühlten Lösung scheidet sich der Additionskörper manchmal in Gestalt eines weissen Krystallbreies ab; diese Krystalle werden beim Erwärmen auf Zimmertemperatur und namentlich im Lichte gelb.

0.3393 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 772 mm). — 0.2296 g Sbst.: 17.8 ccm N (14.5°, 764 mm).

$C_{13}H_{14}N_2O_4S$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.2, 9.2.

Der Benzaldehydkörper beginnt im Schmelzpunktröhrchen, sich bei etwa 95° zu zersetzen. Wasser aus ihm ohne tiefergehende Zersetzung abzuspalten, gelang nicht. In Wasser ist er sehr leicht löslich, in organischen Lösungsmitteln ist er — einmal getrocknet — schwer oder garnicht löslich; feucht löst er sich in Aether, wasserfreier Essigsäure und Essigsäureäthylester sehr leicht auf. Beim Kochen der wässrigen Lösung tritt Spaltung ein; mit den Wasserdämpfen destillirt der Benzaldehyd ab, und die Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure bleibt quantitativ zurück. 0.6820 g des Additionskörpers hinterliessen 0.4500 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure (ber. 0.4540 g).

Natriumsalz des Benzaldehydphenylhydrazonsulfosäurehydrats, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Na$. 2.5 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure, 2.5 g Benzaldehyd und 6 g 10-procentige Natriumhydroxydlösung wurden bei Zimmertemperatur gemischt, und, wenn nötig, durch ganz schwaches Erwärmen in Lösung gebracht. Beim Abkühlen der Lösung mit Eis schied sich das Natriumsalz aus, wobei die Mischung zu einem grauweissen Krystallbrei erstarrte. Das Salz wurde abgesaugt und zwei Mal aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei entstanden kleine glänzende Kryställchen, meist ein Gemisch von Nadelchen und Blättchen, die verschiedenen Krystallwassergehalt besaßen. Die Krystalle gaben beim Aufbewahren im Vacuumexsiccator das Krystallwasser ab und zerfielen in ein weisses Pulver.

0.1627 g Sbst.: 0.0359 g Na_2SO_4 . — 0.3120 g Sbst.: 0.0694 g Na_2SO_4 .

$C_{13}H_{13}N_2O_4SNa$. Ber. Na 7.3. Gef. Na 7.2, 7.2.

Für das Natriumsalz des um eine Molekel Wasser ärmeren Hydrazons würde sich ein Natriumgehalt von 7.7 pCt. berechnen.

Auch beim Benzaldehydkörper ist das Natriumsalz beständiger als die freie Säure. Eine Probe Salz konnte stundenlang bei einem

Drucke von etwa 40 mm auf 100° erhitzt werden, ohne dass Wasserabspaltung oder sonst Zersetzung eintrat.

Anisaldehyd-phenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrat.



2 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure wurden mit 12 g Wasser zum Sieden erhitzt und die Mischung mit 1.8 g Anisaldehyd versetzt. Da das Additionsproduct in kaltem Wasser schwerer löslich ist als die vorher besprochenen Additionskörper, schied es sich schon beim Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur aus: es entstand ein gelber Krystallbrei, der von überschüssigem Anisaldehyd durch Durcharbeiten mit Aether befreit wurde. Durch concentrirte Salzsäure kann die Abscheidung des Additionskörpers aus der Lösung befördert werden; wir erhielten jedoch dabei ein Präparat, das nur durch langes Stehen über Kaliumhydroxyd völlig von Salzsäure befreit werden konnte. Der Körper kann bei einiger Vorsicht ohne wesentliche Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden.

0.2316 g Sbst.: 0.4398 g CO₂, 0.1035 g H₂O. — 0.2347 g Sbst.: 17 ccm*N (11°, 762.5 mm). — 0.2582 g Sbst.: 19 ccm N (19°, 766 mm).

C₁₄H₁₆N₂O₅S. Ber. C 51.8, H 5.0, N 8.7.

Gef. » 51.7, » 5.0, » 8.7, 8.6.

Das Additionsproduct besteht aus mikroskopisch kleinen, gelben Nadelchen, die, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, bei etwa 120° zu sintern beginnen und bei etwa 155—165° unter Zersetzung schmelzen. Durch längeres Kochen mit Wasser wird quantitativ Spaltung herbeigeführt.

Natriumsalz des Anisaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrats, CH₃O.C₆H₄.CH(OH).NH.NH.C₆H₄.SO₃Na. Das Natriumsalz krystallisirte aus der Lösung des Hydrazonhydrats in zehnpromcentiger Natriumhydroxydlösung in Gestalt weisser Blättchen aus. Diese verloren beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator drei Molekeln Krystallwasser, wobei sie in ein weisses Pulver zerfielen.

1.3455 g Sbst.: 0.2000 g H₂O. — 0.6167 g Sbst.: 0.0865 g H₂O. — 0.8426 g Sbst.: 0.1148 g H₂O. — 0.9154 g Sbst.: 0.1236 g H₂O.

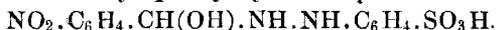
Die Präparate rührten von verschiedenen Darstellungen her.

C₁₄H₁₅N₂O₅SNa + 3 H₂O. Ber. H₂O 13.6. Gef. H₂O 14.9, 14.0, 13.6, 13.5.

Natriumbestimmung des wasserfreien Salzes: 0.2552 g Sbst.: 0.0528 g Na₂SO₄.

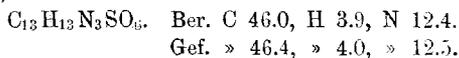
C₁₄H₁₅N₂O₅SNa. Ber. Na 6.7. Gef. Na 6.7.

Ein Kalium- und Ammonium-Salz konnten in entsprechender Weise als sechsseitige, farblose Blättchen gewonnen werden. Von ihrer Analyse wurde Abstand genommen.

***m*-Nitrobenzaldehyd-phenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrat.**

Eine Mischung von 3.0 g *m*-Nitrobenzaldehyd, 3.8 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure und 10 g Wasser wurde auf etwa 70° erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem dicken Brei kleiner Kryställchen, die sich unter dem Mikroskope als einheitliche, kugelige Aggregate kleiner Prismen erwiesen. Die Krystallmasse wurde auf Thon gestrichen und schliesslich im Vacuumexsiccator über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, wobei 4 g gewonnen wurden. Beim Trocknen geht die ursprünglich citronengelbe Farbe des Stoffes in Orange gelb bis Gelbbraun über. Das getrocknete Additionsproduct ist sehr hygroskopisch; schon bei kurzem Stehen an der Luft färbt es sich wieder heller gelb. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen findet zwischen 80° und 90° Zersetzung statt.

0.2826 g Sbst.: 0.4811 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.3922 g Sbst.: 42.3 cem N (17°, 758 mm).



Natriumsalz des *m*-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon-*p*-sulfosäurehydrats, NO₂·C₆H₄·CH(OH)·NH·NH·C₆H₄·SO₃Na. Zu einer unter Erwärmen hergestellten Lösung von 3.0 g *m*-Nitrobenzaldehyd und 3.8 g Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure in 10 g Wasser wurde eine Lösung von 1.5 g Natriumhydroxyd in 5 g Wasser gegeben. Beim Abkühlen erstarrte die Masse gallertartig, ging aber beim Stehen über Nacht in einen dicken Brei feiner Krystallnadelchen über. Dieser Brei wurde auf Thon abgesaugt und aus 17 g Wasser umkrystallisirt, wobei ebenfalls zunächst eine Gallerte entstand. So wurden 6.2 g gelbroth gefärbtes Natriumsalz erhalten, das aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestand.

0.8715 g Sbst.: 0.1713 g Na₂SO₄. — 0.9032 g Sbst.: 0.1767 g Na₂SO₄.
C₁₃H₁₂N₃SO₅Na. Ber. Na 6.4. Gef. Na 6.4, 6.35.

Für das Natriumsalz des um eine Molekel Wasser ärmeren Hydrazons würden sich 6.7 pCt. Natrium berechnen.

Das Natriumsalz ist in Wasser merklich schwerer löslich als die freie Sulfosäure.

Addition von Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure zu Cuminaldehyd, Zimmtaldehyd, Valeraldehyd, Traubenzucker.

Auch Cuminaldehyd, Zimmtaldehyd, Valeraldehyd bilden mit Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure Additionsproducte. Diese waren aber so wenig beständig, dass uns ihre Reindarstellung nicht gelang. Traubenzucker scheint überhaupt kein Additionsproduct zu bilden.

Vergleich der Beständigkeit der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure-Additionskörper an Aldehyde und Ketone.

Das beständigste Additionsproduct der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäure, das bisher gewonnen worden ist, ist das von Sachs und Kempf¹⁾ dargestellte 2.4-Dinitrobenzaldehydphenylhydrazin-*p*-sulfosäurehydrat, da es beim Kochen mit Wasser keine merkliche Spaltung zeigte. Hier schliessen sich unser *m*-Nitrobenzaldehyd- und Salicylaldehyd-Körper an, die mit Wasser erheblich leichter zerfallen, aber un schwer rein erhalten werden konnten.

Merklich geringer ist der Zusammenhalt der Componenten im Benzaldehyd- und Anisaldehyd-Additionsproducte; vom Valeraldehyd, Zimmtaldehyd, Cuminaldehyd konnte schliesslich überhaupt kein reines Additionsproduct mehr erhalten werden, wenschon die Bildung eines Additionsproductes in der Lösung sicher festzustellen war. Ebenso wenig gelang die Isolirung irgend eines Ketonphenylhydrazonsulfosäurehydrats.

Ein Vergleich zeigt, dass die Beständigkeit der Additionskörper mit der Anwesenheit acidificirender Gruppen im Carbonylkörper wächst, und dass sie mit dem Eintritte alkalificirender Gruppen abnimmt. Acidificirend wirken die Nitrogruppe und die Hydroxylgruppe, alkalisirend wirken Alphygruppen. Aldehyde der Fettreihe bilden, soweit unsere Erfahrungen reichen, überhaupt keine beständigen Phenylhydrazinsulfosäure-Additionskörper, falls nicht — was nicht ausgeschlossen erscheint, bisher aber noch nicht festgestellt ist — der alkalificirende Einfluss des Alphyls durch acidificirende Gruppen ausgeglichen ist; der negative Ausfall der mit dem hydroxylreichen Traubenzucker dargestellten Versuche lässt nur geringe Aussicht auf Erfolg zu. Dass Ketone noch weniger zur Addition neigen, ist hiernach verständlich.

Während somit acidificirende Gruppen im Carbonylkörper die Phenylhydrazon- resp. Phenylhydrazonhydrat-Bildung befördern, äussern sie andererseits einen hindernden Einfluss, wenn sie im Benzolkern des Phenylhydrazins stehen; entgegengesetzt wirken alkalificirende Substituenten. Dadurch erklärt sich die herabgesetzte Beständigkeit der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäurekörper den Phenylhydrazinkörpern und auch schon den Salzen der Phenylhydrazin-*p*-sulfosäurekörper gegenüber. Weiteres Versuchsmaterial, das zur Gewinnung und Erhärtung dieser Anschauung gedient hat, wird demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹⁾ Fr. Sachs und R. Kempf, diese Berichte 35, 1231 [1902]; vergl. die erste Anmerkung auf S. 2001 dieser Arbeit.