

des Benzols auch mit Palladium. Dieses Metall ist gegen Vergiftung viel weniger empfindlich als das Platin, da auch thiophenhaltiges Benzol, das nach Willstätter und Hatt die Katalyse mit Platin vollkommen ausschließt, zwar mit verminderter, aber immerhin noch bedeutender Geschwindigkeit Wasserstoff aufnimmt¹⁾. So wurden von 4 g reinem Benzol (Kahlbaum »für Analysen«) mit 0.8 g Palladiumschwarz in 2 Stunden 350 ccm, in 4 Stunden 620 ccm, in 5 Stunden 750 ccm Wasserstoff angelagert, während thiophenhaltiges unter den gleichen Verhältnissen 150, 250 und 320 ccm verbrauchte, das sind ziemlich genau 40% der von reinem Benzol verbrauchten Menge. Die Hydrierung ging mit unverminderter Geschwindigkeit weiter und wurde nach der Absorption von 2000 ccm abgebrochen.

Um das Cyclohexan von nicht hydriertem Benzol zu trennen, nitrierte man das Gemisch, schüttelte mit Wasser aus, reduzierte das Nitrobenzol mit Zinnchlorür und Salzsäure unter tüchtigem Kochen am Rückflußkühler und destillierte schließlich den gesättigten Kohlenwasserstoff ab. Wasserklare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und der nach der angegebenen Probe zu erwartenden Festigkeit gegen Permanganat.

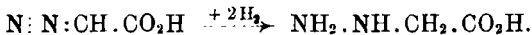
Hrn. Dr. E. Waser danke ich für die eifrige und geschickte Unterstützung bei der Ausführung der Hydrierungsversuche.

342. August Darapsky und Moreshwar Prabhakar: Zur Reduktion des Diazoessigesters. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Wie wir vor kurzem in der 1. Mitteilung²⁾ gezeigt haben, wird Diazoessigsäure in alkalischer Lösung durch Natriumamalgam glatt zu Hydrazino-essigsäure reduziert:



Letztere wurde zuerst von W. Traube und Hoffa³⁾, aber in wenig befriedigender Ausbeute⁴⁾, durch Reduktion der Isonitramin-essigsäure mittels Natriumamalgam gewonnen; die Hydrazino-essig-

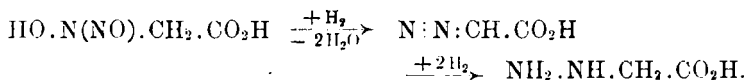
¹⁾ Wenn man, wie ich dieses bei meinen seitherigen Versuchen mit Palladiumschwarz bezweckte, bei der Darstellung ein wasserstoffhaltiges Präparat gewinnt, darf dieses vor der Verwendung nicht plötzlich der Luft ausgesetzt werden, da die durch die rasche Verbrennung erzeugte Wärme eine vollständige Inaktivierung hervorrufen kann.

²⁾ B. 45, 1654 [1912].

³⁾ B. 29, 2729 [1896]; 31, 162 [1898].

⁴⁾ B. 29, 672 [1896].

säure entsteht auch hier zweifellos aus zunächst gebildeter Diazoessigsäure, welche letztere nach den Beobachtungen von W. Traube¹⁾ das Hauptprodukt der Reaktion darstellt:



Wir haben nunmehr nochmals Isonitramin-essigsäure in alkalischer Lösung mittels Amalgam reduziert, aber unter etwas anderen Versuchsbedingungen²⁾, wie W. Traube und Hoffa. Statt von Zeit zu Zeit schwach anzusäuern, haben wir die Flüssigkeit dauernd alkalisch gelassen und zuerst bei Zimmertemperatur, dann unter Erwärmen auf 50° längere Zeit mit überschüssigem Amalgam behandelt. Es gelang so, die Ausbeute an Hydrazino-essigsäure, die hier und in den folgenden Versuchen, wie in unserer 1. Mitteilung³⁾, in Form des charakteristischen salzsauren Äthylesters, $\text{HCl, NH}_2\text{.NH.CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, isoliert wurde, bis auf 65% zu steigern.

Durch Einwirkung von Natriumnitrit wird salzsaurer Hydrazino-essigester in [Nitroso-hydrazino]-essigester, $\text{NH}_2\text{.N(NO).CH}_2\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, übergeführt. Letzterer wurde von uns⁴⁾ vor kurzem als in Wasser leicht lösliches Öl beschrieben; wir haben jetzt die Verbindung auch in festem Zustand erhalten in Form dicker, farbloser, bis zu mehreren Zentimetern langer Prismen vom Schmp. 33°.

Durch energische Reduktion von Diazo-essigester mit Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung gewannen Curtius⁵⁾, sowie Curtius und Jay⁶⁾ Ammoniak und Amino-essigester; bei gelinderer Einwirkung dagegen entstand eine Hydrazin-Verbindung, die nach ihrem Verhalten — Rückbildung von Diazo-essigester mit überschüssiger salpetriger Säure unter lebhafter Gasentwicklung — zweifellos das Acetat des Hydrazino-essigesters darstellte. Wir konnten die zur Bildung dieses Zwischenproduktes erforderlichen Versuchsbedingungen nicht wieder auffinden, sondern erhielten auch bei vorsichtigem Arbeiten infolge weitergehender Reduktion nur Ammoniak und Amino-essigester. In alkalischer Lösung ließ sich dagegen Diazo-essigsäure außer durch Natriumamalgam auch durch andere Reduktionsmittel, z. B. durch Zinkstaub und Natronlauge, in Hydrazino-essigsäure überführen.

¹⁾ B. 29, 669 [1896].

²⁾ Vergl. dazu B. 45, 1657 [1912].

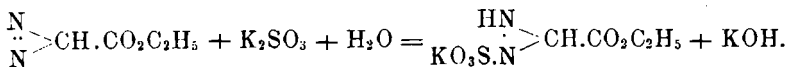
³⁾ B. 45, 1661 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1663 [1912].

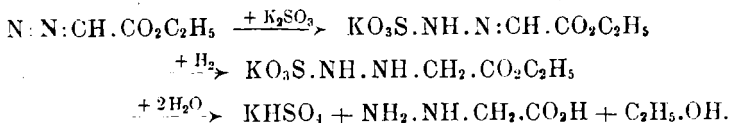
⁵⁾ B. 17, 956 [1884]; J. pr. [2] 38, 440 [1888]; 39, 128 [1889].

⁶⁾ J. pr. [2] 39, 31 [1889].

Wie v. Pechmann¹⁾ gezeigt hat, vermag Diazo-essigester sekundäres Kaliumsulfid zu addieren unter Bildung einer gut kristallisierenden, farblosen Verbindung, die er als das Kaliumsalz eines am Stickstoff sulfonierten [Hydrazi-methylen]-carbonesters betrachtet:



Dieses Salz erscheint sonach als Derivat der Hydrazi-essigsäure von Jay und Curtius²⁾ und sollte nach unseren früheren Beobachtungen³⁾ durch Reduktion das zugehörige Derivat der Hydrazino-essigsäure bzw. diese selbst liefern. Letzteres ist nunmehr in der Tat der Fall; durch Behandlung mit Natriumamalgam erhielten wir leicht unter gleichzeitiger Abspaltung der Sulfogruppe Hydrazino-essigsäure. Zur Erklärung dieser Reaktion dürfte auch hier die Diazoniumformel des Diazo-essigesters von Angeli⁴⁾ und Thiele⁵⁾ vor der seither gebräuchlichen Ringformel den Vorzug verdienen; gleichwie unter dieser Annahme die Hydrazi-essigsäure einfach das normale Hydrazon der Glyoxylsäure darstellt⁶⁾, so wäre obiges Kaliumsalz von einem am Stickstoff sulfonierten Hydrazon des Glyoxylsäureesters abzuleiten, das bei der Reduktion zunächst in das entsprechende Hydrazin übergeht, welches letzteres endlich zu Hydrazino-essigsäure verseift wird:



Diese Reaktion ist dadurch besonders interessant, daß sie eine völlige Parallele darstellt zu der bekannten Bildung des Phenylhydrazins aus Benzol-diazoniumchlorid nach dem Vorgang von E. Fischer⁷⁾; ein Unterschied existiert nur insofern, als das hier zunächst entstehende gelbe benzoldiazosulfonsäure Kalium bzw. dessen beide Isomeren⁸⁾ echte Azokörper sind, während das Sulfo-hydrazimethylen-carbonester-Kalium von v. Pechmann sich

1) B. **28**, 1847 [1895].

2) B. **27**, 777 [1894].

3) B. **45**, 1656 [1912].

4) R. A. L. **16**, II, 790 [1907]; **20**, I, 626 [1911].

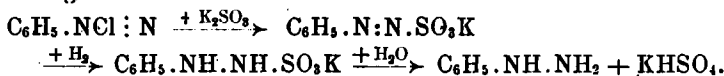
5) B. **44**, 2522, 3336 [1911].

6) B. **45**, 1657 [1912].

7) A. **190**, 71 [1877].

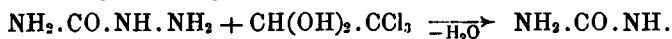
8) Hantzsch, B. **27**, 1715, 1726 [1894].

schon äußerlich durch seine Farblosigkeit als Hydrazon zu erkennen gibt:

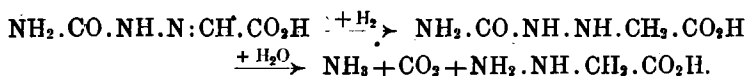


Nachdem es gelungen war, durch Reduktion eines Derivates des Glyoxylsäure-hydrazons Hydrazino-essigsäure zu erhalten, versuchten wir weiter, dieses Hydrazon, $\text{NH}_2 \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, selbst in Form seines Hydrazinsalzes darzustellen durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Glyoxylsäure, erhielten aber dabei nur einen gelben, nicht krystallisierenden Sirup. Dieser lieferte bei der Reduktion mit Natriumamalgam keine Hydrazino-essigsäure, wurde aber im übrigen noch nicht näher untersucht.

Wir unterwarfen darum endlich eine Verbindung, die ihrer Entstehung nach zweifellos ein echtes Derivat des Glyoxylsäure-hydrazons darstellt, das Glyoxylsäure-semicarbazon, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, der Reduktion mit Natriumamalgam. Diese Verbindung scheidet sich beim Zusammenbringen von Glyoxylsäure und salzsaurem Semicarbazid in wäßriger Lösung sofort als weißer Niederschlag ab und läßt sich nach den Untersuchungen von Kling¹⁾ auch aus Chloralhydrat und Semicarbazid unter Zwischenbildung eines wenig beständigen Additionsproduktes leicht erhalten:



Bei der Reduktion mit Natriumamalgam lieferte das Semicarbazon zunächst Carbonamid-hydrazo-essigsäure; diese wurde jedoch nicht als solche isoliert, sondern sofort weiter durch Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure zu Hydrazino-essigsäure verseift:



Experimentelles.

Reduktion von Isonitramin-essigsäure mit Natriumamalgam.

3.78 g isonitramin-acetessigsäures Natrium (15 Millimol), das nach den Angaben von W. Traube²⁾ durch Einwirkung von Stickoxyd auf Natriumacetessigester in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat gewonnen und durch Fällung der

¹⁾ C. r. 148, 569 [1909].

²⁾ B. 27, 1508 [1894]; 28, 1789 [1895].

wäßrigen Lösung mit Alkohol und Äther gereinigt war, wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge verseift und bis zur Verjagung des Alkohols gekocht¹⁾. Die Flüssigkeit, die nunmehr außer isonitramin-essigsäurem Natrium nur noch Natriumacetat enthielt, wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 200 g 2.3-prozentigem Amalgam versetzt und unter öfteren Umschütteln 5 Stunden stehen gelassen. Da eine Probe der Lösung beim Ansäuern noch schwache Stickstoffentwicklung zeigte, wurden abermals 100 g 2.3-prozentiges Amalgam hinzugegeben und die Mischung noch 2 Stunden im Wasserbad auf ca. 50° erwärmt. Die anfangs gelbe Flüssigkeit war danach vollständig entfärbt und gab beim Ansäuern keinen Stickstoff mehr.

Zur Isolierung der Hydrazinosäure wurde die alkalische Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Salzsäure schwach übersättigt, im Vakuum bei 30—40° zur Trockne verdampft, der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten filtriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten reiner salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester²⁾ in schönen, glänzenden Blättchen aus. Ausbeute 1.5 g, entsprechend 64.7 %. Schmp. 152°.

0.2565 g Sbst.: 0.2367 g AgCl.

$C_4H_{11}O_2N_2Cl$ (154.57). Ber. Cl 22.94. Gef. Cl 22.82.

[Nitroso-hydrazino]-essigsäure-äthylester,
 $NH_2 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$.

Diese Verbindung wurde noch bequemer und mit besserer Ausbeute als nach dem früheren Verfahren³⁾ in der Art gewonnen, daß die Mischung der konzentrierten, wäßrigen Lösungen von salzsaurem Hydrazino-essigsäure-äthylester und Natriumnitrit in einem Kempf'schen Extraktionsapparat 4 Stunden lang mit Äther ausgezogen wurde. Die trübe, ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther im Vakuumexsiccator verdunstet. Dabei hinterließ [Nitroso-hydrazino]-essigsäure-äthylester zunächst als schwach gelbes Öl, das aber nach mehrtägigem Stehen langsam zu beinahe farblosen, langen Prismen völlig erstarrte. Aus 12.36 g salzsaurem Ester (80 Millimol) wurden 7.5 g Nitrosoester erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 63.8 %.

Die Substanz verflüssigt sich bereits bei Handwärme und kristallisiert am besten aus verdünnter, ätherischer Lösung bei allmäh-

¹⁾ W. Traube und Longinescu, B. 29, 672 [1896].

²⁾ W. Traube und Hoffa, B. 31, 165 [1898].

³⁾ B. 45, 1663 [1912].

lichem Verdunsten in dicken, farblosen Prismen, die eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen können. Außer in Äther ist die Substanz auch in Alkohol und Wasser leicht löslich. Schmp. 33°.

0.3208 g Sbst: 0.3849 g CO₂, 0.1795 g H₂O. — 0.1450 g Sbst.: 36.3 ccm N (18°, 756 mm).

C₄H₉O₃N₃ (147.10). Ber. C 32.63, H 6.17, N 28.57.

Gef. » 32.72, » 6.26, » 28.63.

Reduktion von Diazo-essigester mit Zinkstaub und Eisessig¹⁾.

I. 5.7 g Diazoessigester (50 Millimol) wurden in 100 ccm Äther gelöst, 12 g Eisessig (200 Millimol) zugefügt und allmählich mit 16.35 g Zinkstaub (250 Millimol) versetzt. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Mischung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich dabei grünlich-gelb; gleichzeitig entwickelte sich Ammoniak. Nunmehr wurde vom Unge lösten abfiltriert. Das ätherische Filtrat hinterließ beim Verdunsten nur eine ganz geringe Menge Rückstand. Der in Äther unlösliche Anteil wurde alsdann mit warmem Wasser ausgezogen, die wäßrige Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zink befreit und das Filtrat vom Schwefelzink im Vakuum bei 30° völlig zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit alkoholischer Salzsäure aufge kocht und von dem ungelöst bleibenden Salmiak abfiltriert. Aus dem alkoholischen Filtrat schied sich nach dem Einengen und Erkalten Glykokoll-äthylester-Chlorhydrat²⁾ ab in schönen, weißen Nadelchen, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol bei 144° schmolzen.

II. Bei einem zweiten Versuch wurde der Zinkstaub in die mit Eisessig versetzte ätherische Lösung des Diazoessigesters unter Kühlung mit Eis ein getragen und die Mischung alsdann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab auch hier neben Salmiak nur salzsauren Glycinester vom Schmp. 144°.

Reduktion von Diazo-essigsäure mit Zinkstaub und Natronlauge.

Eine wäßrige Lösung von diazoessigsäurem Natrium, die durch Schütteln von 6.84 g Diazoessigester (60 Millimol) mit einer Lösung von 3.6 g Natriumhydroxyd (90 Millimol) in 50 ccm Wasser bereitet war, wurde mit überschüssigem Zinkstaub (25 g) und mit 10-proz.

¹⁾ Vergl. Curtius, B. 17, 956 [1884]; J. pr. [2] 38, 440 [1888]: 39, 128 [1889]; Curtius und Jay, J. pr. [2], 39, 31 [1889].

²⁾ Curtius und Goebel, J. pr. [2] 37, 160 [1888].

Natronlauge (enthaltend 9.6 g NaOH, entsprechend 240 Millimol) nach und nach abwechselnd versetzt. Nach 12-stündigem Stehen gab die Lösung noch immer die Hydrazinreaktion: eine angesäuerte Probe lieferte beim Schütteln mit Benzaldehyd Benzaldazin: Anwesenheit von Hydrazi-essigsäure¹⁾). Die alkalische Flüssigkeit wurde alsdann vom Zinkstaub abgesaugt, das Filtrat mit Eisessig angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelzinks wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure gekocht. Der unlösliche Anteil erwies sich als ein Gemenge von Chlornatrium und Hydrazinchlorid, während sich aus der alkoholischen Lösung nach dem Einengen salzsaurer Hydrazino-essigsäure-äthylester in den charakteristischen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 152° ausschied. Die Ausbeute betrug 4 g, entsprechend 43.2 %.

Reduktion von Sulfo-hydrazimethylen-carbonester-Kalium.

Das Kaliumsalz des Sulfo-hydrazimethylen-carbonesters wurde nach den Angaben von v. Pechmann²⁾ durch Einwirkung von sekundärem Kaliumsulfid auf Diazoessigester dargestellt. Eine zur Kontrolle ausgeführte Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.2126 g Sbst.: 22.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_4H_7O_5N_2SK$ (234.28). Ber. N 11.96. Gef. N 11.92.

7.02 g Sulfo-hydrazimethylen-carbonester-Kalium (30 Millimol) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 300 g 2.3-proz. Natriumamalgam auf einmal hinzugefügt. Die sich erwärmende Mischung blieb unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen. Die alkalische Flüssigkeit wurde darauf vom Quecksilber getrennt und die Hydrazino-essigsäure daraus in der oben bei der Reduktion der Isonitramin-essigsäure näher beschriebenen Weise in Form ihres salzsauren Äthylesters isoliert. Die erhaltenen silberglänzenden Blättchen schmolzen bei 152°. Die Ausbeute betrug 3.2 g, entsprechend 69 % der Theorie.

Hydrazin-hydrat und Glyoxylsäure.

Zur Gewinnung reiner Glyoxylsäure bedienten wir uns einer durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure technisch dargestellten wäßrigen Lösung, für deren gütige Überlassung wir der Firma Kinzlerberger & Co. in Prag auch an dieser Stelle bestens danken.

Die ca. 5-proz. Lösung wurde in der Kälte mit kohlenurem Calcium neutralisiert, vom ausgeschiedenen Calciumsulfat und Calciumoxalat abfiltriert und der Niederschlag dreimal mit kochendem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate wurden auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und

¹⁾ Vergl. B. 45, 1656 [1912]. ²⁾ B. 28, 1848 [1895].

das zurückbleibende glyoxylsäure Calcium durch Aufnehmen mit heißem Wasser und Fällen der wieder erkalteten Lösung mit Alkohol gereinigt. Das gallertig abgeschiedene Salz wurde nach mehrstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz, das noch geringe Mengen Calciumsulfat enthielt, wurde in warmem Wasser gelöst, die berechnete Menge Oxalsäure-Lösung hinzugefügt, vom oxalsäuren Calcium abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zuerst bei 30°, dann bei gewöhnlicher Temperatur völlig zur Trockne verdampft. Die so erhaltene Glyoxylsäure bildete in Übereinstimmung mit den Angaben von Doebner¹⁾ einen schwachgelben Sirup.

Eine Lösung von 4.5 g Hydrazin-hydrat (90 Millimol) in 10 ccm absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 2.76 g Glyoxylsäure (30 Millimol) in 10 ccm absolutem Alkohol versetzt. Dabei fiel ein gelbes Öl aus, das nach einigem Stehen im Scheidetrichter von der alkoholischen Flüssigkeit getrennt und noch einige Male mit frischem Alkohol gewaschen wurde. Beim Stehen im Vakuumexsiccator wurde das anfangs leicht bewegliche Öl immer dickflüssiger und bildete schließlich einen zähen, bräunlichen Sirup, der weder durch Abkühlung, noch durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln zum Erstarren gebracht werden konnte.

Das Produkt wurde darum direkt der Reduktion unterworfen. Die verdünnte wäßrige Lösung wurde mit überschüssigem 2.3-proz. Natriumamalgam 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die weitere Verarbeitung der alkalischen Flüssigkeit geschah in gleicher Weise, wie dies oben bei der Reduktion der Isosonitramin-essigsäure näher beschrieben wurde. Salzsaurer Hydrazino-essigsäureäthylester wurde dabei nicht erhalten.

Semicarbazon der Glyoxylsäure, $\text{NH}_2\text{CO.NH.N:CH.CO}_2\text{H}$.

I. Aus salzsaurem Semicarbazid und Glyoxylsäure.

Bringt man die ungefähr 5-proz. technische Glyoxylsäurelösung mit der berechneten Menge einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid zusammen, so scheidet sich sofort Glyoxylsäure-semicarbazon als weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz schmilzt bei 202° unter Zersetzung.

II. Aus salzsaurem Semicarbazid und Chloral-hydrat.

22.3 g salzsaures Semicarbazid (200 Millimol) wurden in 220 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 33.1 g Chloralhydrat (200 Millimol) in der 5-fachen Menge Wasser hinzugefügt und die klare Mischung eine halbe Stunde am Rückfließkühler gekocht. Beim Erkalten fiel Glyoxylsäure-semicarbazon als bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde abge-

¹⁾ A. 311, 131 [1900].

saugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Erhalten wurden 17 g, entsprechend 64.9%. Zur Reinigung wurde das Produkt in ganz verdünntem, wäßrigem Ammoniak gelöst und die branne Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt; beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure schied sich nunmehr das Semicarbazon als fast weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Die Substanz schmolz unter Zersetzung bei der gleichen Temperatur 202°, wie die nach I. dargestellte Verbindung und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2216 g Subst.: 61.1 ccm N (14°, 754 mm).

$C_3H_5O_3N_3$ (131.07). Ber. N 32.07. Gef. N 32.02.

Glyoxylsäure-semicarbazon wurde bereits mehrfach¹⁾ beschrieben. Der Schmelzpunkt wird seitens der Autoren verschieden angegeben zu 235—238°, 240° und 258°. Wir fanden nach dem obigen für die auf beiden Wegen dargestellte Substanz den Schmelzpunkt bedeutend niedriger.

Reduktion von Glyoxylsäure-semicarbazon mittels Natriumamalgam.

11.8 g Glyoxylsäure-semicarbazon (90 Millimol) wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und mit 500 g 2.3-proz. Natriumamalgam unter öfterem Umschütteln 12 Stunden stehen gelassen. Nach dem Verdünnen der klaren Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser wurde die Mischung noch 5 Stunden auf 40—50° erwärmt. Die alkalische Flüssigkeit wurde nunmehr vom Quecksilber getrennt, mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum bei 30—40° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zunächst mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure über Nacht stehen gelassen und alsdann noch eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei Kohlensäure-Entwicklung eintrat. Die salzsaure Lösung wurde nunmehr völlig zur Trockne eingedampft und aus dem Rückstande die Hydrazino-essigsäure durch Behandlung mit warmer alkoholischer Salzsäure in üblicher Weise isoliert. Die Ausbeute an salzsaurem Hydrazino-essigsäure-äthylester betrug 7 g, entsprechend 50.4% der Theorie. Schmp. 152°.

0.3935 g Subst.: 0.3636 g AgCl.

$C_4H_{11}O_2N_2Cl$ (154.57). Ber. Cl 22.94. Gef. Cl 22.85.

¹⁾ Bouveault und Wahl, Bl. [3] 31, 682 [1904]; Simon und Charvane, C. r. 143, 907 [1906]; Kling, C. r. 148, 569 [1909]; Knöpfer, M. 32, 770 [1911].