

434. H. Limpricht: Ueber Hydrazinverbindungen.

(Eingegangen am 8. August.)

Die von v. Meyer und Lecco¹⁾ angegebene Methode der Darstellung des Phenylhydrazins liefert mit grösster Leichtigkeit auch die Hydrazine der Sulfonsäuren. In eine abgekühlte Lösung des Zinnchlorürs wird die Diazoverbindung eingetragen, sehr oft tritt dann sogleich die Ausscheidung der Hydrazinverbindung ein, ist dieses aber wegen ihrer leichten Löslichkeit nicht der Fall, so wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat eingedampft.

Die von Strecker und Römer²⁾ und von Fischer³⁾ aus der Diazoverbindung der *p*-Anilinsulfonsäure und schwefligsaurem Alkali dargestellte *p*-Hydrazinbenzolsulfonsäure lässt sich sehr rasch mit Zinnchlorür erhalten und ebenso die bisher noch nicht bekannte *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure. Beide Säuren werden jetzt untersucht.

Dr. Richter hat die *p*-Toluidin-*m*-sulfonsäure und die von dieser sich ableitende Disulfonsäure in die Hydrazinverbindungen übergeführt.

p-Hydrazintoluol-*m*-sulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{N_2H_3} \cdot \overset{3}{SO_3H}$. Beim Eintragen der Diazoverbindung in Zinnchlorür erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Feine, fleischfarbene Prismen, deren Kaliumsalz und Baryumsalz in sehr leicht löslichen Tafeln und Warzen krystallisiren. Mit Eisenchlorid⁴⁾ tritt schon in der Kälte lebhaft Stickgasentwicklung ein.

p-Hydrazintoluoldisulfonsäure, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot N_2H_3(SO_3H)_2$. Aus concentrirter, wässriger Lösung in Warzen krystallisirend, die sich auch sehr leicht in Weingeist lösen.

Saures Baryumsalz ($C_7H_5 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H \cdot SO_3)_2Ba$, $2.5H_2O$; die weingeistige Lösung der Säure mit Baryumacetat vermischt giebt einen Niederschlag, der aus Wasser in schwach gelblichen, aus harten Tafeln zusammengesetzten Drusen krystallisirt.

Neutrales Baryumsalz; es bildet sehr leicht lösliche, weisse Warzen.

o-Hydrazintoluol-*p*-sulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{N_2H_3} \cdot \overset{4}{SO_3H}$, ist von Hrn. Hiller untersucht worden. Sie scheidet sich sogleich beim Eintragen der Diazoverbindung in Zinnchlorürlösung ab. Lange,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2976.

²⁾ Diese Berichte IV, 784.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 71.

⁴⁾ Die Stickstoffbestimmungen wurden durch Erhitzen der Hydrazinverbindungen mit verdünnter Eisenchloridlösung ausgeführt.

sternförmig gruppierte Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft etwas gelblich färben, kaum in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Salze sind leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Kaliumsalz, $C_7H_6 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3K, 2H_2O$; flache, hellrothe, zerfliessliche Prismen.

Baryumsalz $(C_7H_6 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Ba$; hellgelbes, krystallinisches Pulver.

⁵Nitrotolyldiazinsulfonsäure, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NO_2} \cdot \overset{4}{N_2H_3} \cdot SO_3H$, ist von Dr. Foth untersucht worden. Sie scheidet sich als hellgelbes, amorphes Pulver aus der Zinnchlorürlösung ab, das aus heisser, wässriger Lösung beim Erkalten in schwach gelb gefärbten Tafeln krystallisirt. Langes Kochen mit Wasser ist zu vermeiden, weil dann — wie bei den meisten dieser Hydrazinverbindungen — Zersetzung eintritt.

Baryumsalz, $(C_7H_5 \cdot NO_2 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3)_2Ba, 4H_2O$; lange, in kaltem Wasser schwer lösliche, gelbe Prismen.

Nitrobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{N_2H_3} \cdot \overset{3}{NO_2} \cdot \overset{6}{SO_3}H, H_2O$; von Hrn. Raab untersucht. — Glänzende, braungelbe Nadeln, schwer in heissem, kaum in kaltem Wasser auflöslich.

Kaliumsalz, $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3K, 1.5H_2O$; in heissem Wasser leicht lösliche, hellbraune Tafeln.

Baryumsalz, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Ba, 1.5H_2O$; in Wasser leicht lösliche, rubinrothe Prismen.

Bleisalz, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3)_2Pb, 4H_2O$; feine, glänzende, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln.

Diese Nitrohydrazinverbindung wird von Schwefelammonium oder Zinnchlorür in die

Amidobenzolhydrazinsulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{N_2H_3} \cdot \overset{3}{NH_2} \cdot \overset{6}{SO_3}H$, übergeführt. Die freie Säure und die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, leichter lassen sich die Verbindungen mit Säuren in Krystallen erhalten.

Chlorwasserstoffverbindung, $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H, HCl$; feine, weisse oder schwach bräunlich gefärbte Nadeln, leicht löslich in Wasser, durch starken Alkohol aus der Lösung zu fällen.

Schwefelsäureverbindung, $(C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H), H_2SO_4$; Alkohol fällt sie aus der wässrigen Lösung in mikroskopischen Nadeln.

Salpetersäureverbindung; schöne, glänzende Prismen.

Aus der Hydrazobenzoldisulfonsäure entsteht bei Einwirkung salpetriger Säure eine Diazverbindung, deren Verhalten in

mehreren Punkten von dem der gewöhnlichen Diazverbindungen abweicht, und die sich dabei so leicht zersetzt, dass ihre Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, wie aus den Versuchen von Brunnemann¹⁾ und Balentine²⁾ hervorgeht. Hr. Hoth hat auch aus dieser eine Hydrazinverbindung mit Zinnchlorür dargestellt. Wird die sehr fein gepulverte Hydrazosäure in Wasser suspendirt und unter starker Abkühlung salpetrige Säure eingeleitet, so beginnt auch bei Anwendung kleiner Mengen die Stickgasentwicklung früher, als bis alle Hydrazosäure umgewandelt ist. Bei mehreren Versuchen hatten sich aus dem Filtrat nach 24 Stunden Krystalle abgesetzt, in der Regel lange, gelbliche Nadeln, einmal bernsteingelbe, grosse solide, rhomboëdrische Krystalle, die sich an der Luft bald braun färbten. Es wurde in diesen der Stickstoff durch Kochen mit Wasser und der Schwefel bestimmt, welche der von Balentine aufgestellten Formel, $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, 2H_2O$, nahe kamen, aber noch besser für die Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser stimmten.

Berechnet		Gefunden
für	für	
$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, 2H_2O$	$C_{12}H_{10}N_4S_2O_8, H_2O$	
N	12.8	13.6 pCt.
S	14.6	15.5 »

Diese Diazverbindung entwickelte beim Eintragen in stark gekühlte Zinnchlorürlösung allerdings ziemlich lebhaft Stickgas, aber gleichzeitig schied sich die Hydrazinverbindung als weisses Pulver ab, das aus der Lösung in heissem Wasser in kleinen, gelb gefärbten Tafeln krystallisirte. Diese sind in kaltem Wasser kaum, in heissem schwer löslich und zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Hydrazinverbindungen: Sie entwickeln mit Eisenchlorid erwärmt Stickgas, scheiden aus der Fehling'schen Lösung Kupferoxydul ab, reduciren Quecksilberoxyd und ammoniakalische Silberlösung und verwandeln Sublimat in Calomel.

Der Schwefel- und Stickstoffgehalt entsprechen nur annähernd der Formel $C_6H_3.OH.N_2H_3.SO_3H$, welche der aus obiger Diazverbindung sich ableitende Hydrazinverbindung mit Wahrscheinlichkeit gegeben werden müsste.

Berechnet		Gefunden
N	13.7	14.7 pCt.
S	15.7	16.6 »

Dass eine Hydrazinverbindung entsteht, wird durch diese Versuche bewiesen, eine Untersuchung derselben musste jedoch aufgegeben

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 348.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 351.

werden, weil ihre Darstellung in genügender Quantität zu zeitraubend gewesen wäre.

Um das Phenylhydrazin in Sulfonsäuren überzuführen, hat Hr. Biel mehrere Versuche angestellt. Beim Erhitzen von schwefelsaurem Phenylhydrazin mit Schwefelsäurechlorhydrin auf 160° entsteht die Phenylhydrazinsulfonsäure, $C_6H_4 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H$. Die Lösung des Retorteninhalts in heissem Wasser setzt beim Erkalten Krystalle der Säure ab, die noch mit Thierkohle entfärbt werden. — Dieselbe Säure entsteht beim Erhitzen des äthylschwefelsauren Phenylhydrazins auf 160° , wobei Weingeist überdestillirt. Sie krystallisirt in schwach gelb gefärbten, perlmutterglänzenden Blättchen und zeigt die charakteristischen Eigenschaften der Hydrazinverbindungen.

Die Analyse lieferte:

	Berechnet	Gefunden
N	14.9	15.1 pCt.
S	17.0	17.2 „

Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man nur einen Theil in Krystallen, das Meiste zersetzt sich und trocknet zu einer braunen, amorphen, in Wasser leicht löslichen, porösen Masse ein.

Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Greifswald, den 7. August 1885.

435. A. W. Hofmann: Ueber die Sulfocyanursäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DLXXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

(Eingegangen am 22. Juli.)

Der leichte Uebergang der normalen Cyansäureäther in Cyanursäureäther, welcher sich, wie O. Olshausen¹⁾ und ich gezeigt haben, schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht, hat mich schon vor einigen Jahren veranlasst, zu versuchen, ob sich nicht auch die Sulfocyanursäureäther in ähnlicher Weise umzubilden vermöchten, und es ist mir in der That gelungen, den Sulfocyanursäuremethyläther durch mehrstündiges Erhitzen auf $180-185^{\circ}$ in einen Sulfocyanursäuremethyläther überzuführen.²⁾

¹⁾ Olshausen und Hofmann, diese Berichte III, 269.

²⁾ Hofmann, diese Berichte XIII, 1349.