

619. A. Gallinek und V. v. Richter: Ueber die Sulfurirung der Phenylhydrazine.

[Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Die vor Kurzem in diesen Berichten (p. 2193) erschienene Abhandlung von H. Limpricht »über Hydrazinverbindungen« veranlasst uns schon jetzt, über folgende, noch nicht völlig abgeschlossene Untersuchungen zu berichten, die zu analogen Resultaten führen. H. Limpricht hat verschiedene Hydrazinbenzolsulfosäuren nach dem schon von Strecker und E. Fischer eingeschlagenen Verfahren dargestellt, indem er Diazoverbindungen von Sulfosäuren reducirte. Wir sind zu theilweise denselben Körpern, aber auf einem anderen Wege, gelangt, indem es uns gelungen ist, die Sulfosäuren durch directe Sulfurirung der Phenylhydrazine zu gewinnen. Bekanntlich ist es bei den leicht oxydirbaren Phenylhydrazinen (die passender als Hydrazinbenzole zu bezeichnen wären) nicht möglich, in ähnlicher Weise wie bei den Anilinen, die entsprechenden Halogen- oder Nitrosubstitutionsproducte darzustellen. Dagegen findet, wie wir gefunden, ihre Sulfurirung durch gewöhnliche Schwefelsäure sehr leicht statt, — eine Reaction, die eigenthümlicher Weise bisher nicht beobachtet worden ist. In seiner grundlegenden Abhandlung »über die Hydrazinverbindungen« macht E. Fischer nur die beiläufige Angabe, dass das schwefelsaure Phenylhydrazin »beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure erst bei hoher Temperatur unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt wird« (Ann. Chem. Pharm. Bd. 190, p. 85). Es ist diese Angabe dahin zu ergänzen, dass hierbei zunächst Sulfosäuren der Hydrazinbenzole gebildet werden.

Die Darstellung der Sulfosäuren der Hydrazinbenzole geschieht am zweckmässigsten in folgender Weise. Man trägt je 20—30 g der freien Hydrazinbase allmählich in kleinen Portionen in gewöhnliche englische Schwefelsäure ein, indem man jede stärkere Erhitzung vermeidet und das sich eventuell in festen Massen abscheidende Sulfat zerreibt. Auf 1 Theil der freien Basis nimmt man zweckmässig 5—6 Theile Schwefelsäure. Nach der Lösung erwärmt man die Masse im Wasserbade auf 100° während $\frac{1}{4}$ Stunde. Die Sulfurirung des Hydrazins ist dann meist eine vollständige, während beim Anilin dieselbe bekanntlich erst bei weit höherer Temperatur erfolgt. Bei längerem oder stärkerem Erhitzen findet unter Entwicklung von schwefliger Säure allmähliche Zersetzung statt. Das meist dunkel gefärbte, zähflüssige Reactionsproduct wird dann nach dem Erkalten in kaltes Wasser (ungefähr das gleiche Gewicht) gegossen, wobei sich

die fast immer schwer lösliche Sulfosäure des Hydrazinbenzols meist sofort in Flocken oder als krystallinisches Pulver ausscheidet. Zur Reinigung löst man die so gewonnene Sulfosäure in kalter Sodalösung, filtrirt von einer geringen, flockigen Abscheidung und fällt aus der Lösung die Sulfosäure wieder mit Schwefelsäure.

Anstatt der freien Hydrazinbasen kann man zur Darstellung der Sulfosäuren auch ihre salzsauren Salze anwenden, indem man letztere in derselben Weise mit Schwefelsäure behandelt. Nur gestaltet sich die Operation zu einer etwas lästigen, da beim Eintragen des Salzes in Schwefelsäure Salzsäuregas in Strömen entweicht.

Noch einfacher und directer gewinnt man die Sulfosäuren, indem man die bei der Darstellung der Hydrazine nach der Methode von E. Fischer (durch Reduction der Diazokörper mit Natriumsulfit und Zinkstaub) als Zwischenproducte entstehenden hydrazinsulfonsauren Natriumsalze anwendet. Diese Salze, wie $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot SO_3Na$, sind meist ziemlich schwer löslich und scheiden sich beim Erkalten und Stehenlassen der mässig verdünnten Lösungen krystallinisch ab. Man trägt dieselben in 6—7 Theile Schwefelsäure ein und verfährt weiter in gleicher Weise wie mit den freien Hydrazinen oder den Salzsäuresalzen. Die Reaction verläuft hier offenbar in der Weise, dass zunächst die an Stickstoff gebundene Sulfogruppe abgespalten und das Sulfat des Hydrazins gebildet wird: $2C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot SO_3Na + SO_4H_2 + 2H_2O = (C_6H_5 \cdot N_2H_2)_2 \cdot SO_4H_2 + 2SO_4NaH$, welches weiter durch Sulfurirung die Hydrazinbenzolsulfosäure giebt.

Interessanter jedoch als die Bildung von Sulfosäuren ist das verschiedene Verhalten der ortsisomeren Hydrazinbenzole gegen Schwefelsäure. Nach unseren bisherigen Beobachtungen scheint es, dass nur diejenigen Hydrazine durch Sulfurirung Sulfosäuren zu bilden vermögen, in denen die der Hydrazingruppe entsprechende Parastellung unbesetzt ist. So entsteht aus Hydrazinbenzol und aus *o*-Hydrazintoluol, $C_6H_4(N_2H_3) \cdot CH_3$ (1, 2), sehr leicht die entsprechende Sulfosäure, während das *p*-Hydrazintoluol, $C_6H_4(N_2H_3) \cdot CH_3$ (1, 4), keine Sulfosäure bildet, sondern in einen basischen Körper umgewandelt wird (s. unten). Weitere in dieser Richtung anzustellende Versuche werden ergeben, ob hierbei eine allgemeine Gesetzmässigkeit stattfindet.

Bisher sind von uns folgende Sulfosäuren näher untersucht worden.

Parahydrazinbenzolsulfosäure, $C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3H$.

Dieselbe wurde aus dem freien Hydrazinbenzol, seinem Chlorwasserstoffsalt und aus dem phenylhydrazinsulfonsauren Natronsalz, $C_6H_5 \cdot N_2H_2 \cdot SO_3Na$, in der angegebenen Weise dargestellt und erwies sich identisch mit der von Strecker und Römer durch Reduction der Diazo-

benzolsulfosäure erhaltenen Säure. Die Sulfogruppe ist daher in die Parastellung zur Hydratingruppe getreten. Die freie Sulfosäure krystallisirt in flachen, glänzenden Nadeln und enthält, abweichend von der Angabe von Strecker, $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser, das sie erst bei 110° verliert.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$
Wasser	4.64 und 4.67	4.57 pCt.
Schwefel	16.3 > 16.18	16.24 >

Das Baryumsalz, $(C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3)_2Ba + 5H_2O$, krystallisirt in $\frac{1}{2}$ cm langen, vierseitigen Prismen, ist leicht löslich, reagirt schwach alkalisch und verliert das Krystallwasser theilweise über Schwefelsäure und völlig bei $110-115^{\circ}$. Gefunden 15.2 und 14.96 pCt. Wasser; berechnet 14.97 pCt. Der Baryumgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 23.1 pCt.; berechnet 22.8 pCt. Baryum.

Das Bleisalz, $(C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3)_2Pb + 2H_2O$, aus der Säure mittelst Bleicarbonat dargestellt, krystallisirt in feinen, irisirenden Blättchen oder in kleinen, rhombischen Tafeln. Gefunden 5.97 pCt. Wasser, berechnet 5.84 pCt.

Ausser diesen schon bekannten Salzen wurden zur weiteren Charakterisirung noch folgende dargestellt:

Das Natriumsalz, $C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3Na + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt beim langsamen Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in grossen, dicken Tafeln von triklinem Habitus. Es ist sehr leicht löslich, reagirt alkalisch und verliert das Krystallwasser fast völlig im Exsiccator. Gefunden bei 110° 11.31 pCt. Wasser, berechnet 11.39 pCt. Durch Eindampfen mit Schwefelsäure wurde der Natriumgehalt im entwässerten Salze zu 10.77 pCt. gefunden, berechnet 10.95 pCt. Natrium.

Das Zinksalz, $(C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3)_2Zn + 4H_2O$, wurde aus dem Baryumsalz mittelst Zinksulfat und aus der freien Säure mit Zinkcarbonat dargestellt. Es ist in heissem Wasser sehr schwer löslich, krystallisirt in glänzenden, mikroskopischen Tafeln und verliert das Krystallwasser völlig erst bei 125° . Gefunden 14.0^o Wasser, berechnet 14.1 pCt. Der Zinkgehalt des wasserfreien Salzes betrug 14.86 pCt., berechnet 14.8 pCt.

Das Ammoniumsalz, $C_6H_4(N_2H_3) \cdot SO_3 \cdot NH_4$, aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit Ammoniumsulfat dargestellt, ist wasserfrei und krystallisirt in flachen Nadeln oder dünnen Tafeln. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung wird es dissociirt. Im lufttrockenen Salz wurde 8.1 pCt. Ammoniak gefunden, berechnet 8.3 pCt.

Beim Versetzen einer warmen Lösung des Baryumsalzes mit Bleiacetat scheidet sich nach einiger Zeit ein Bleisalz aus, das in feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Dasselbe

ist wasserfrei, von dem mittelst Bleicarbonat erhaltenen Bleisalz (s. oben) ganz verschieden und stellt wahrscheinlich, analog dem aus der *o*-Hydrazintoluolsulfosäure entstehenden Salz (s. unten), ein basisches Bleisalz dar.

Orthohydrazintoluolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)(N_2H_3)SO_3H$.

Das Orthohydrazintoluol oder Orthotolyhydrazin, $C_6H_4(CH_3).N_2H_3$, wurde aus reinem Orthotoluidin nach der Methode von E. Fischer, wie auch nach derjenigen von V. Meyer und Lecco (diese Berichte XVI, 2976) dargestellt. Beide Verfahren erwiesen sich in diesem Falle als gleichwerthig. Bei dem letzteren entsteht zunächst ein in schönen Prismen krystallisirendes Zinnchloriddoppelsalz des Hydrazins, während bei der Einwirkung von Natriumsulfit auf die Diazverbindung das Natriumsalz der Orthotolyhydrazinsulfonsäure, $C_6H_4(CH_3).N_2H_2.SO_3Na$, gebildet wird, das in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und sich in perlmutterglänzenden Blättchen oder Schuppen abscheidet. Das freie Orthohydrazintoluol schmolz bei 59° , während M. Bösler den Schmelzpunkt bei 56° fand (Ann. Chem. Pharm. 212, 338). Ferner sind die Angaben desselben über die Base und ihr Salzsäuresalz dahin umzustellen, dass nicht die freie Base, sondern das Salz in farblosen, schiefen, vierseitigen Tafeln krystallisirt, die Base aber in weissen, stark glänzenden, flachen Nadeln.

Zur Darstellung der Sulfosäure wird das freie Orthotolyhydrazin oder sein Salzsäuresalz, oder einfacher das als Zwischenproduct entstehende Natriumsalz als Orthotolyhydrazinsulfonsäure (s. oben) in der angegebenen Weise mit Schwefelsäure behandelt. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser scheidet sich die Sulfosäure als Krystallpulver ab. Zur Reinigung wurde sie in kalter Sodalösung gelöst, von einer flockigen Abscheidung filtrirt und wieder mit Schwefelsäure ausgefällt. Durch Kochen dieser Säure mit Baryumcarbonat wurde ein charakteristisches, in filzigen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz gewonnen, während in der Mutterlauge ein anderes Baryumsalz, wahrscheinlich einer isomeren Sulfosäure, hinterbleibt, dessen nähere Untersuchung noch aussteht.

Die aus dem reinen Baryumsalz abgeschiedene freie Orthohydrazintoluolsulfosäure, $C_6H_3(CH_3)(N_2H_3).SO_3H$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten, dünnen Nadeln. Die lufttrockene Säure ergab, bei 110° getrocknet, einen Wassergehalt, der $\frac{1}{3}$ Molekül Wasser entsprach (gefunden 2.73 und 3.05 pCt. Wasser, berechnet 2.9 pCt.). Der Schwefelgehalt des lufttrocknen Salzes wurde zu 15.60 pCt. ge-

funden; berechnet 15.84 pCt. Mit Kupfer-, Quecksilber-, Silber- und Ferrisalzen zeigt die Säure die gleichen Reductionsreactionen, wie die Hydrazinbenzolsulfosäure.

Das Baryumsalz, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H}_3)\text{SO}_3]_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Kochen der rohen Säure mit Baryumcarbonat erhalten (s. oben), scheidet sich aus der heiss filtrirten, concentrirten Lösung beim Erkalten und Stehen in feinen, filzigen, seideglänzenden Nadeln aus, die das ganze Gefäss erfüllen und abgesaugt eine glanzlose, filzartig verwobene Masse bilden. Das Salz reagirt alkalisch und löst sich in 10 Theilen heissem Wasser. Der Baryumgehalt wurde zu 22.4 pCt. gefunden, genau entsprechend dem berechneten von 22.4 pCt. Eine directe Wasserbestimmung war nicht ausführbar, da das Salz beim Erhitzen auf 100° zugleich eine Zersetzung erleidet, so dass ein constantes Gewicht nicht erreichbar ist.

Das Bleisalz, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{SO}_3]_2\text{Pb} + 6\text{H}_2\text{O}$, wurde aus der reinen Sulfosäure (aus dem Baryumsalz) durch Kochen mit Bleicarbonat dargestellt und kann auch direct aus der rohen Sulfosäure gewonnen werden. Es krystallisirt in 2—3 mm grossen, glasglänzenden, rhombischen Tafeln, deren schärfere Kante gewöhnlich durch das Makropinacöid abgestumpft ist, so dass die Krystalle dem hexagonalen Typus sich nähern. Das Salz ist schwer löslich und verwittert rasch über Schwefelsäure. Der Wassergehalt des lufttrocknen Salzes wurde bei 100° zu 15.26 pCt. gefunden; berechnet 15.08 pCt. Der Bleigehalt des wasserfreien Salzes betrug 28.9 pCt.; berechnet 28.95 pCt.

Das basische Bleisalz, $3[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{SO}_3]_2\text{Pb} + 2\text{Pb}(\text{OH})_2$, scheidet sich aus der mit Bleiacetat versetzten Lösung des Baryumsalzes in büschelförmig gruppirten Nadeln ab. Es ist in Wasser schwer löslich und enthält kein Krystallwasser. Der Bleigehalt wurde zu 44.5 pCt. gefunden; berechnet nach obiger Formel 44.7 pCt.

Das Natriumsalz, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{SO}_3\text{Na} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus dem Baryumsalz mittelst Natriumcarbonat gewonnen, krystallisirt in perlmutterglänzenden, biegsamen Blättchen. Es ist leicht löslich und reagirt alkalisch. Ueber Schwefelsäure verliert es rasch bis 20 pCt. Wasser; berechnet 21.9 pCt. Der Natriumgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 8.09 pCt.; berechnet 8.01 pCt.

Das Zinksalz, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{SO}_3]_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$, aus dem Baryumsalz mittelst Zinksulfat dargestellt, bildet kleine, weisse Würzchen, die aus sehr feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen, und ist in Wasser schwer löslich. Der Zinkgehalt des lufttrockenen Salzes betrug 12.42 pCt.; berechnet 12.48 pCt.

Ferner wurde noch das Cadmium-, Calcium- und Ammoniumsalz dargestellt. Ersteres scheidet sich beim Versetzen der Lösung

des Baryumsalzes mit Cadmiumchlorid nach einiger Zeit in kleinen Prismen aus. Das Calciumsalz, aus der Sulfosäure mittelst Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt in dünnen Blättchen; das Ammoniumsalz bildet beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure grosse, sechsseitige Tafeln.

Einwirkung von Schwefelsäure auf *p*-Tolyldiazin.

Wie schon erwähnt, entsteht aus dem *p*-Tolyldiazin beim Erhitzen mit Schwefelsäure keine Sulfosäure. Beim Eintragen des Reactionsproductes in Wasser findet keine Ausscheidung statt. Dagegen wird aus dieser Lösung durch Natronlauge in grosser Menge ein eigenthümlicher, basischer Körper in gelben, voluminösen Flocken von klebriger Beschaffenheit gefällt. Bewirkt man die Fällung aus der auf etwa 70° erwärmten Lösung, so ballt sich der Körper zusammen und scheidet sich krümelig oder pulverförmig ab. Der Körper löst sich leicht in Säuren, auch in verdünnter Essigsäure und wird durch Alkalien unverändert wieder ausgeschieden. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln erwies er sich fast völlig unlöslich. Versuche zur Darstellung von besser charakterisirten Derivaten, mit Essigsäureanhydrid, Alkyljodiden u. s. w., ergaben keine fassbaren Verbindungen. Wir haben daher andere Diazinbenzole, mit zur Diazingruppe besetzten Parastellung, in Angriff genommen, um einerseits zu constatiren, ob dieselben ebenfalls nicht befähigt sind, Sulfosäuren zu bilden, und um aus ihnen ein fassbares Condensationsproduct zu gewinnen.

Eliminirung der Diazingruppe.

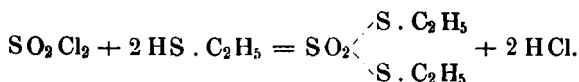
Nach einer Angabe von Haller (diese Berichte XVIII 90) wird, wie zuerst von A. Baeyer gefunden, die Diazingruppe aus den Diazinen durch Kochen mit Kupfersulfatlösung eliminirt, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Wir beabsichtigen mittels dieser Reaction die Structur der Orthodiazintoluolsulfosäure (s. o.), d. h. die Stellung der Sulfogruppe in derselben aufzuklären. Zunächst haben wir gefunden, dass diese Reaction vorzüglich zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffgehaltes in den Diazinbenzolsulfosäuren aus dem Volum des entwickelten Stickstoffgases geeignet ist. So wurde in der Diazinbenzolsulfosäure, $C_6H_4(N_2H_3)SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$, der Stickstoffgehalt zu 14.0 pCt. gefunden; berechnet 14.21 pCt. Ferner ergab die Orthodiazintoluolsulfosäure 13.23 und 13.02 pCt. Stickstoff, während die Formel $C_6H_3(CH_3).SO_3H + \frac{1}{3}H_2O$ 13.3 pCt. verlangt. Beim Erhitzen der Baryumsalze dieser Sulfosäuren mit Kupfersulfat wurde dagegen der Stickstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden. Es erklärt sich dies wohl daraus, dass die Baryumsalze schwach alkalisch

reagiren und dass bei der Oxydation von Phenylhydrazin in alkalischer Lösung (mittels der Fehling'schen Lösung) in geringer Menge Anilin gebildet wird: $2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + O = 2C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O + N_2$ (E. Fischer, Ann. chem. Pharm. 190, 102). Es ist daher die Stickstoffbestimmung in den Salzen bei Gegenwart von freier Säure auszuführen.

620. E. Courant und V. v. Richter: Zur Darstellung der Alkyldisulfide.

(Eingegangen am 3. December.)

Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche, welche zu einer neuen Darstellungsweise der Alkyldisulfide führten, wurden ursprünglich in der Absicht unternommen, zu der noch nicht bekannten Dithioschwefelsäure zu gelangen. Die Auffassung der unterschwefligen Säure als Thioschwefelsäure, $SO_2 \cdot \begin{matrix} SH \\ \diagdown \\ OH \end{matrix}$, lässt die Existenz einer Dithioschwefelsäure, $SO_2 \cdot \begin{matrix} SH \\ \diagdown \\ SH \end{matrix}$, resp. ihrer Salze oder Ester möglich erscheinen. Ein Weg zu deren Darstellung bot sich in der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Sulfide dar, obgleich die Aussichten hierbei nur geringe waren, da das Sulfurylchlorid bei seinen meisten Reactionen in Chlor und schweflige Säure zerfällt. Immerhin war es angezeigt, Versuche in dieser Richtung anzustellen, zumal da aus Sulfurylchlorid mit Alkoholen, nach Behrend, Chlorsulfonsäureester und Schwefelsäureester gebildet werden. Es war daher möglich, dass z. B. mit Mercaptanen Ester der Dithioschwefelsäure entstehen würden:



Zunächst sei hier angeführt, dass von den verschiedenen Darstellungsweisen des Sulfurylchlorides das Verfahren von H. Schulze (Journ. f. pract. Chem. Bd. 24, pag. 168), bestehend im Zusammenleiten von Chlor und Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Kampher, als besonders geeignet befunden wurde. Man gewinnt so leicht und schnell grössere Mengen von Sulfurylchlorid. Ferner ist hervorzuheben, dass das Sulfurylchlorid durchaus nicht so leicht mit Wasser reagiert, wie wohl meistens angenommen wird. Diese Einwirkung findet bei