

110. O. Hinsberg: Einige Derivate des Benzolsulfamids und -Hydrazins.

(Eingegangen am 3. März.)

Vor einiger Zeit machte ich der Gesellschaft Mittheilung¹⁾ über das beim Eintragen von Benzolsulfamid in Salpeterschwefelsäure entstehende Benzolsulfonitramid $C_6H_5SO_2NHNO_2$. Im Anschluss an diese frühere Untersuchung ist in den vorliegenden Zeilen das Verhalten des Benzolsulfamids gegen salpetrige Säure und gegen Diazobenzolchlorid beschrieben. Ferner habe ich die Reduction des Benzolsulfonitramids einer nochmaligen Prüfung unterzogen, namentlich in der Absicht, das entsprechende Hydrazinderivat darzustellen:



Die üblichen Reductionsmittel, Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure führen, wie schon früher erwähnt, nicht zu diesem Ziele; dagegen gelingt es leicht das Benzolsulfohydrazin nach der Thiele'schen Arbeitsweise herzustellen und in Form der Benzaldehydverbindung zu isoliren. Bevor ich zur Darlegung des thatsächlichen Materials übergehe, erlaube ich mir noch auf einen Irrthum aufmerksam zu machen, der sich in meine oben erwähnte Abhandlung eingeschlichen hat; es wurde dort erwähnt, das Benzolsulfonitramid sei als erster Repräsentant der Nitramide mit freiem Imidwasserstoff zu betrachten. Diese Darstellung ist falsch, denn Herr Professor Franchimont hat bereits im Jahre 1889 im Laufe seiner schönen Untersuchungen über Nitramide, Substanzen von der Formel $RNH.NO_2$ z. B. das Methylnitramid²⁾ hergestellt und untersucht.

Benzolsulfamid und salpetrige Säure.

Versuch bei 15°. 3.2 g Benzolsulfamid wurden in 200 ccm Wasser suspendirt mit der berechneten Menge Natriumnitrit (1 Mol. auf 1 Mol. Amid) und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es machte sich sofort eine Entwicklung farbloser Gase bemerkbar, welche ca. 24 Stunden lang anhielt; nach Ablauf dieser Zeit war alle salpetrige Säure verschwunden; die Flüssigkeit wurde nun erwärmt und filtrirt, wobei ein weisser krystallinischer, in Wasser kaum löslicher Rückstand blieb, der aus Dibenzolsulfonylamin $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ (Dibenzsulfohydroxamsäure von Königs) bestand. Ausbeute ca. 0.8 g.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1092. Das dort erwähnte Phenylnitramid ist seither von Bamberger näher untersucht worden. Die Erwartung, dass Acetamid in eine Nitroverbindung überführbar sei, hat sich nicht bestätigt.

²⁾ Recueil d. trav. chim. 8, 295.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{11}NS_2O_5$.

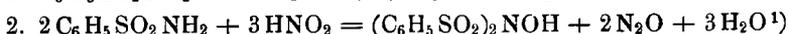
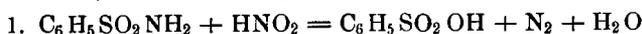
Procente: N 4.47.

Gef. » » 4.42.

Das Filtrat schied beim Eindampfen noch beträchtliche Mengen von unverändertem Benzolsulfamid aus (ca. 0.9 g) und enthielt ausserdem benzolsulfosaures Natrium.

Versuch bei 35° . Angewendete Gewichtsmengen wie oben; nach Verlauf einer Stunde war die Reaction beendet. Ausbeute an $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ 0.5 g, unverändertes Benzolsulfamid 0.35 g. Der Rest des Benzolsulfamids wird in Benzolsulfosäure umgewandelt; anderweitige Stickstoffverbindungen (NH_2OH) sind nicht vorhanden.

Durch Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure wird die Ausbeute an Dibenzolsulfhydroxylamin etwas erhöht; ebenso wenn man die salpetrige Säure im Ueberschuss anwendet. Aus dem Angeführten geht hervor, dass salpetrige Säure und Benzolsulfamid nach folgenden Gleichungen auf einander einwirken:



Das Mengenverhältniss der Reactionsproducte wird von der Temperatur und der Art der Säure, sowie von der Menge des zugesetzten Nitrits beeinflusst.

Benzolsulfamid und Diazobenzolchlorid.

Man löst Benzolsulfamid in der berechneten Menge Natronlauge (1 Mol. Benzolsulfamid auf 1 Mol. NaOH) auf, setzt überschüssige Sodalösung hinzu und lässt nun unter Eiskühlung eine salzsaure Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Mol.) zufließen. Der sofort ausfallende, aus hellgelben Nadelchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen; er ist in diesem Zustande bereits analysenrein:

Analyse: Ber. für $C_6H_5SO_2NHN_2C_6H_5$.

Procente: N 16.09.

Gef. » » 15.63.

Benzolsulfodiazobenzolamid, $C_6H_5SO_2NH.N:NC_6H_5$, schmilzt bei ca. 102° unter Gasentwicklung. Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in verdünnter kalter Natronlauge. Beim Erwärmen mit diesen Lösungsmitteln wird sie unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Von den Zerlegungen des Stoffes wurde diejenige, welche beim Kochen mit

¹⁾ Man wird finden, dass die Quantität des unverändert gebliebenen Benzolsulfamids bei Vers. 1 und 2 etwas grösser ist, als diese beiden Gleichungen verlangen. Ich behalte mir zur Aufklärung dieses Umstandes noch genauere quantitative Versuche vor.

verdünnter Essigsäure eintritt, näher untersucht; man erhielt als Spaltungsproducte Benzolsulfamid, Phenol, Stickstoff und kleine Mengen einer nicht näher untersuchten harzigen Substanz. Analog scheint die Zersetzung beim Kochen mit Mineralsäuren und Alkalien zu verlaufen.

Die Diazoamidoverbindung giebt mit Brom ein beständiges Additionsproduct. Bei Versuchen, die Substanz zu hydriren, trat stets Stickstoffentwicklung und Bildung von Benzolsulfamid ein. Ihre Entstehung wird wohl zweifelsohne durch die Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NNCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NaCl}$$

ausgedrückt.

Reduction von Benzolsulfonnitramid.

Bei der Einwirkung von Zinnchlorür oder von Zinnstaub und Natronlauge auf Benzolsulfonnitramid wird die Reduction stets bis zur Abspaltung des einen Stickstoffatoms in Form von Ammoniak und Bildung von Benzolsulfamid fortgeführt.

Die Darstellung des Benzolsulfohydrazins gelingt aber leicht, wenn man wie folgt verfährt:

20 g des Kalisalzes $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N} < \begin{matrix} \text{K} \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$ werden mit 20 g Zinkstaub verrieben und in ca. 200 ccm Wasser suspendirt; man fügt sodann im Verlauf etwa einer halben Stunde 10 ccm Eisessig in kleinen Portionen hinzu und sorgt durch Einwerfen von Eisstückchen in die Flüssigkeit für gute Kühlung, sowie durch Umschütteln für stete Mischung der Componenten. Nach Verlauf von weiteren 2 Stunden, während welcher man öfter umgeschüttelt hat, filtrirt man von dem zinkhaltigen Niederschlage ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction. Der nach einiger Zeit ausfallende, übrigens geringe Niederschlag besteht aus der Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{NOH}$; wie die Eigenschaften der Substanz sowie die folgende Analyse beweisen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_5$.

Procente: N 4.47, C 46.01, H 3.51.

Gef. » » 4.54, » 45.76, » 4.17.

Schüttelt man das salzsaure Filtrat mit etwas Benzaldehyd, so entsteht alsbald ein krystallinischer, meistens etwas gelb gefärbter Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren in farblose Nadelchen vom Schmp. 110° verwandelt wird. Wie die Analyse ergibt, liegt die Benzalverbindung des Benzolsulfohydrazins: $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5$ vor:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$.

Procente: C 60.0, H 4.62, N 10.77.

Gef. » » 60.05, » 5.06, » 10.8.

Die Benzaldehydverbindung des Benzolsulfonhydrazins ist leichtlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, kaum löslich in Wasser. Sie wird beim Kochen mit conc. Salzsäure und mässig verdünnter Schwefelsäure unter Abcheidung von Benzaldehyd zerlegt, gleichzeitig wirkt aber die Hydrazingruppe reducirend auf die SO_2 -Gruppe des Benzolsulfonrestes ein, denn es entstehen reichliche Mengen von Phenylmercaptan, welche durch den Geruch und die üblichen Reagentien leicht nachweisbar sind. Alkalien wirken bei Temperaturen bis zu 100° nicht spaltend auf die Benzalverbindung ein, sondern geben nur zur Bildung von leichtlöslichen Salzen Veranlassung. Die Herstellung des freien Benzolsulfonhydrazins stösst demnach auf Schwierigkeiten und konnte bisher nicht verwirklicht werden.

Die Ausbeuten an Benzolsulfonhydrazin resp. dessen Benzaldehydverbindung sind nach dem vorliegenden Verfahren recht gering und betragen nur einige Procent vom Ausgangsproduct. Die Hauptmenge desselben wird bei der Reduction in Benzolsulfamid, Ammoniak und Benzolsulfinsäure umgewandelt. Die letztere Verbindung findet sich neben Benzolsulfamid in Form ihres Zinksalzes in reichlicher Menge in dem zinkhaltigen Niederschlage, welcher sich in der Reductionsflüssigkeit absetzt.¹⁾ Benzolsulfamid, benzolsulfinsaures Zink und Ammoniak lassen sich ferner in den Mutterlaugen, die nach dem Abfiltriren der Benzalverbindung verbleiben, leicht nachweisen.

Dibenzolsulfonhydrazin.

Es ist mir nicht gelungen, durch Schütteln der wässerigen Lösung des Benzolsulfonhydrazins, wie sie bei der Reduction des Benzolsulfonitramids erhalten wird, mit Kalilauge und Benzolsulfochlorid die dibenzolsulfonirte Verbindung herzustellen. Dieselbe entsteht aber leicht, wenn man vom käuflichen Hydrazinsulfat ausgeht. Man löst das Sulfat zu diesem Zwecke in möglichst wenig heissem Wasser, fügt unter Abkühlung concentrirte Kalilauge in Ueberschuss hinzu und giebt dann allmählich unter Abkühlung und Umschütteln etwas mehr wie die berechnete Menge Benzolsulfochlorid zu der Lösung. Die Reactionsmasse wird mit soviel Wasser übergossen, dass Alles in Lösung geht und dann vorsichtig mit Salzsäure gefüllt. Das sich abscheidende Dibenzolsulfonhydrazin wird zur Reinigung aus Eisessig unkrystallisirt. Es bildet weisse Nadeln, die beim langsamen Erhitzen bei ca. 245° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist in Wasser kaum, in Alkohol nur schwer löslich; am leichtesten wird sie von heissem Eisessig aufgenommen.

¹⁾ Wahrscheinlich reagirt ein Theil der Benzolsulfinsäure mit salpetriger Säure, welche leicht bei der Reduction entstehen kann, und giebt so zur Bildung des oben erwähnten Dibenzolsulfhydroxylamins Veranlassung.

Analyse: Ber. für $N_2H_2(C_6H_5SO_2)_2$.

Procente: C 46.15, H 3.85, N 8.97.

Gef. » » 46.24, » 4.25, » 9.0.

Mit Kalilauge bildet das dibenzolsulfonirte Hydrazin in der Kälte ein Salz, welches in überschüssiger Kalilauge schwer löslich ist und eine deutlich gelbe Farbe besitzt. Beim Erwärmen zersetzt sich dieses Salz in eigenthümlicher Weise unter Bildung von Benzolsulfinsäure und Stickstoff. Beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure wird kein Nitramid gebildet; die Verbindung giebt vielmehr ihren Stickstoff als solchen ab; als zweites Reactionsproduct entsteht dabei ein schwerlöslicher stickstofffreier Körper, welcher sich in Alkalien unter Bildung von Benzolsulfinsäure auflöst.

Genf, Universitätslaboratorium.

III. Joh. Pinnow und G. Pistor:

Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Nitrosokörper.

[Mittheilung aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. März.)

In einer früheren kurzen Mittheilung (diese Berichte 26, 1313) haben wir gezeigt, dass Nitrosodimethylanilin von Formaldehyd reducirt wird zu Tetramethyldiamidoazoxybenzol und zu Amidodimethylanilin, welches Letzteres mit der bei dieser Reaction auftretenden Ameisensäure zu einem Formylderivat zusammentritt. Für die reducirende Eigenschaft der Aldehyde, die anorganischen Körpern gegenüber häufig beobachtet war, lassen sich aus dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen nur wenige Beispiele vorführen. Hierhin gehört die Reduction der organischen Säuren zu Aldehyden bei der Destillation ihrer Kalksalze mit ameisensaurem Calcium, die Darstellung zumal aromatischer Alkohole aus den zugehörigen Aldehyden auf Kosten der Hälfte der Substanz durch Einwirkung von Kali, die Entstehung von Trimethylamin- und Formodimethylaminsulfat aus Formaldehyd und Ammoniumsulfat, wie Plöchl¹⁾ gefunden, und die Bildung von Methylchlorid und Ameisensäure aus Trioxymethylen und Salzsäure bei 100° nach Tischtschenko²⁾.

Auch werden nur Nitrosokörper von Aldehyden reducirt. *p*-Nitrosodimethylanilin wird von Formaldehyd selbst bei 160° nicht verändert, wie Schmelzpunkt und Eigenschaften des wiedergewonnenen Productes

1) Diese Berichte 21, 2117.

2) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 15, 321.