

**58. Fritz Ephraim und Eduard Lasocki:  
Über Nitro-sulfamid und Sulfohydrazid.**

(Eingegangen am 24. Januar 1911.)

Hydrazide anorganischer Säuren sind bisher nicht bekannt gewesen; ebensowenig kannte man ein rein anorganisches Säurenitramid. Ausgehend vom Sulfurylchlorid bzw. Sulfamid haben wir das Sulfohydrazid,  $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ , und das Nitrosulfamid,  $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right\rangle$ , als erste Repräsentanten dieser beiden Körperklassen dargestellt.

Sulfamid,  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ , läßt sich verhältnismäßig leicht und in guter Ausbeute nitrieren, aber einerseits ist die Darstellung des Sulfamids trotz der von Ephraim und Gurewitsch<sup>1)</sup> angegebenen neuen Methode noch immer recht mühsam, andererseits kann man zur Nitrierung nur immer sehr kleine Mengen anwenden. Denn das Nitrosulfamid verpufft sehr leicht, und bei Verarbeitung größerer Mengen ist die Gefahr der Explosion und des Verlustes von mühsam dargestelltem Ausgangsmaterial groß. Wir haben daher nicht viele Versuche gemacht, das neu erhaltene Nitrosulfamid zu reduzieren, um zu Hydrazinderivaten zu gelangen. Vielmehr haben wir durch Einwirkung von hydrazincarbonsaurem Hydrazin,



auf Sulfurylchlorid dieses Ziel leichter erreichen können.

Das Nitrosulfamid ist, wie vorauszusehen war, eine zweibasische Säure. Wir haben ein recht explosives Silbersalz dargestellt, dem die Formel  $\text{SO}_2(\text{NAg} \cdot \text{NO}_2)(\text{NHAg})$  oder eine isomere zukommt. Auch das Sulfohydrazid,  $\text{SO}_2(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2$ , besitzt zwei leicht ersetzbare Wasserstoffatome. Im Gegensatz zum Nitrosulfamid ist es aber in freiem Zustande höchst unbeständig und wird sehr leicht verseift. Seine Salze dagegen besitzen in schwach alkalischer Lösung eine bemerkenswerte Beständigkeit, aber leider nur geringes Krystallisationsvermögen; sie sind außerordentlich hygroskopisch. Dagegen gelang es uns, das schön krystallisierte Natriumsalz eines Benzoylderivates zu erhalten, durch welches man das Sulfohydrazid gut charakterisieren kann.

**I. Nitro-sulfamid.**

Sulfamid löst sich in abgekühlter konzentrierter Salpetersäure (1.48) mit großer Leichtigkeit auf, ohne Zersetzung oder Nitrierung zu erleiden. Die Nitrierung erfolgt jedoch augenblicklich bei Zusatz von

<sup>1)</sup> B. 43, 138 [1910].

konzentrierter Schwefelsäure, und das gebildete Nitroprodukt fällt von selbst in fester Form aus. Zu beachten ist einzig die Vermeidung jeglicher Temperaturerhöhung, die beim Zusatz der konzentrierten Schwefelsäure leicht eintreten kann. Denn wenn die Zersetzung erst einmal beginnt, so vollzieht sie sich sehr bald explosionsartig.

Man löst am besten zwei Gramm Sulfamid in 1—2 ccm mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlter Salpetersäure 1.48 und setzt die Schwefelsäure unter Umschwenken und fortwährender Kühlung in sehr kleinen Tropfen zu. Die anfangs dünnflüssige Lösung wird hierbei immer dickflüssiger und das Nitroprodukt scheidet sich plötzlich bei Zusatz eines neuen Tröpfchens Schwefelsäure in fester Form ab. Man preßt es dann auf abgekühltem Ton ab, jedoch so, daß man auf jede Tonscherbe nur eine kleine Menge des feuchten Produktes bringt, denn es erfolgt sehr oft, besonders im Sommer, nachträgliches Verpuffen der trocknenden Substanz, das leicht auf in der Nähe befindliches Nitrosulfamid übergreift. Hat man aber nur kleinere Mengen der Substanz beisammen, so ist das Risiko des Substanzverlustes geringor.

Ist die Substanz erst einmal trocken, so ist sie wesentlich beständiger; immerhin kam es vor, daß wir bereits analysenreine Substanzproben, die wir auf Ton aufhoben, nicht mehr vorfanden. Sie waren aus unbekanntem Ursachen plötzlich verpufft. Die Verpuffungen sind übrigens ungefährlich; sie vollziehen sich unter Aufzischen und Entwicklung weißer Dämpfe, jedoch ohne Knall. Nur einmal trat ein Knall und mäßige Feuererscheinung ein, als die Substanz noch während der Darstellung in der Salpetersäure explodierte. Gegen Schlag ist sie nicht empfindlich.

Kühlt man die salpetersaure Lösung des Sulfamids recht energisch mit Eis-Kochsalz-Kältemischung ab, so tritt zuweilen schon bei Zusatz von sehr wenig Schwefelsäure die Ausscheidung eines weißen Körpers ein. Dieser läßt sich aber, im Gegensatz zum Nitrosulfamid nicht auf Ton abpressen, sondern zerfließt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in dieser Substanz eine salzartige Verbindung des Sulfamids mit Salpetersäure vorliegt. Sulfamid ist bekanntlich dem Harnstoff völlig analog und ein Nichtelektrolyt. Es besitzt wenig Neigung zur Bildung von Metallsalzen, und Salze mit Säuren sind bisher überhaupt noch nicht beobachtet worden. Die Existenzfähigkeit eines Sulfamidnitrates bei niedriger Temperatur ist daher von einigem Interesse.

Das so dargestellte Nitrosulfamid ist bereits ziemlich rein. Man kann es durch Umkrystallisieren noch weiter reinigen, wenn man es in Äther löst und das Lösungsmittel teilweise verdunstet. Auch in Alkohol löst es sich gut, besonders leicht aber in Wasser. Bei langsamem Erwärmen verpufft das Nitrosulfamid nicht, sondern zersetzt sich ruhig; deshalb konnte man es auch zur Stickstoffbestimmung, mit Bariumsulfat gemischt, gut verbrennen. Es entwickelt einen Teil seines Stickstoffs bereits bei sehr niedriger Temperatur, einen anderen

erst bei hohem Erhitzen. Bei raschem Erwärmen dagegen verpufft es leicht, z. B. bereits bei Berührung mit einem Platinspatel, der wenig mehr als Körpertemperatur hat. Erhitzt man das Nitrosulfamid im Schmelzpunktröhrchen, so trat die sichtbare Zersetzung erst bei 95—96° ein; hier war jedenfalls eine unsichtbare Zersetzung vorausgegangen.

0.1137 g Sbst.: 0.1827 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1994 g Sbst.: 0.3166 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0966 g Sbst.: 26.1 ccm N (19°, 713 mm).

SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)(NH.NO<sub>2</sub>). Ber. S 22.70, N 29.80.  
Gef. » 22.06, 21.81, » 28.96.

Die Zusammensetzung des Nitrosulfamids haben wir durch Darstellung eines Silbersalzes bestätigt. Ein solches erhält man, wenn die wäßrige Lösung des Nitrosulfamids mit Silbernitrat versetzt und dann so lange in kleinen Anteilen Ammoniak zugefügt wird, bis sich der entstehende flockige, weiße Niederschlag nicht mehr vermehrt. In einem Überschuß von Ammoniak ist das Silbersalz löslich, ebenso in Säuren. In Wasser ist es ganz unlöslich. Es wurde auf Ton getrocknet und ist dann recht explosiv.

Die geringen Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Werten sind darauf zurückzuführen, daß sich das Salz beim Aufbewahren etwas geschwärzt hatte.

0.2338 g Sbst.: 0.1864 g AgCl, 0.1423 g BaSO<sub>4</sub>.

SO<sub>2</sub>(NHAg)(NAg.NO<sub>2</sub>). Ber. Ag 60.85, S 9.29.  
Gef. » 60.02, » 8.36.

Das Nitrosulfamid läßt sich reduzieren. Behandelt man seine wäßrige Lösung unter Abkühlung mit Zinkstaub, so entwickelt sich Wasserstoff, da das Zinksalz des Nitrosulfamids entsteht. Versetzt man darauf noch mit etwas freier Schwefelsäure, so tritt vollständige Reduktion zum Amid der Hydrazinsulfosäure, SO<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , ein. Die Reaktion bleibt jedoch nicht bei dem Reduktionsprozeß stehen, sondern es wird wegen der großen Empfindlichkeit aller dieser Verbindungen gegen saure Lösungen die eine der am Schwefel befindlichen Stickstoffgruppen abgespalten; es entsteht also aus SO<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , teils SO<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ , teils SO<sub>2</sub>< $\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ , resp. deren Zinksalze. Völlige Verseifung zu schwefelsaurem Zink findet aber nicht, oder nur in ganz untergeordnetem Maße, statt. Eine Trennung der Zinksalze der Amido- und der Hydrazinsulfosäure läßt sich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erreichen. Da wir mit Materialmangel zu kämpfen hatten, so haben wir uns damit begnügt, festzustellen, daß das hydrazinsulfosaure Zink wesentlich leichter in diesem Lösungsmittel löslich ist, als das amidosulfosaure. Daß bei der Reduktion fast gar keine freie Schwefelsäure entsteht, geht daraus hervor, daß Bariumchlorid im Reduktionsprodukt nur eine leichte Trübung hervorruft.

Auch der Stickstoff ließ sich nicht als Ammoniak nachweisen, war also direkt an Schwefel gebunden. Die Gegenwart des Hydrazinrestes in diesem Produkt zeigt sich an seinem lebhaften Reduktionsvermögen; daß es sich nicht um abgespaltenes, sondern um gebundenes Hydrazin handelt, sieht man aus der Leichtlöslichkeit in Wasser, denn Hydrazinsulfat ist bekanntlich sehr schwer löslich. Aus der Analyse einer größeren Anzahl von Fraktionen des Salzes<sup>1)</sup> geht schließlich hervor, daß die Grenzwerte des Verhältnisses S:N sich von 1:2 bis 1:1 bewegen. Wir werden uns bemühen, die Darstellung des hydrazinsulfosauren Zinks zu vervollkommen, denn die Hydrazinsulfosäure ist bisher noch so gut wie unbekannt.

Weniger Erfolg hatten wir bei Versuchen, die Amido-sulfosäure,  $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , zu nitrieren. Diese Säure ist nämlich in konzentrierter Salpetersäure, sowie in Schwefelsäure ganz unlöslich, und wenn man durch Erwärmen die Lösung erzwingt, so tritt sofort Zersetzung ein. Wir versuchten daher, zunächst einen Ester der Amido-sulfosäure zu nitrieren. Mehrere Forscher haben sich bereits vergeblich Mühe gegeben, Ester dieser Säure zu gewinnen. Sowohl Krafft und Bourgeois<sup>2)</sup> wie auch Paal und Kretzschmar<sup>3)</sup>, schließlich auch Ephraim und Gurewitsch<sup>4)</sup> war die Esterifizierung dieser Säure nicht gelungen. Auf folgende Weise kann man aber doch den Methyl-ester, wenn auch in schlechter Ausbeute erhalten.

10 g amidosulfosaures Silber werden fein gepulvert mit dem vierfachen Volumen von über Natrium getrocknetem Äther und darauf mit 8 g Jodmethyl versetzt. Die Reaktion beginnt alsbald, die Masse färbt sich durch Bildung von Jodsilber gelb und backt zusammen, so daß sie zur Vollendung der Reaktion öfters durchgeschüttelt werden muß. Die Reaktion dauert mehrere Stunden. Nach 24 Stunden wird abfiltriert und mit etwas Äther ausgewaschen. Der Äther hinterließ beim Verdunsten geringe Mengen einer scharf riechenden Flüssigkeit. Nunmehr wurde der feste, gelbe Rückstand wiederholt mit Methylalkohol extrahiert und dieser verdunstet.

Der Methyl-ester der Amidosulfosäure hinterließ in kleinen, mikroskopischen Krystallen, die weiß und glänzend sind und unter dem Mikroskop als Rhomboeder erkennbar waren, die der Würfelform sehr nahe standen. Er ist in kaltem wie in heißem Methylalkohol durchaus nicht leicht löslich. Die Krystalle zeigen keinen scharfen Schmelzpunkt, sintern bei etwa  $170^\circ$  und zersetzen sich unter Gasentwicklung und Braunfärbung nach vorherigem Verflüssigen bei etwa  $198^\circ$ . Beim Erhitzen auf dem Platinblech blähen sie sich beim Schmelzen stark auf und geben Schwefelsäure-Dämpfe ab.

<sup>1)</sup> Zahlenangaben in der später erscheinenden Dissertation von E. Lasocki, Bern.

<sup>2)</sup> B. 25, 472 [1892].

<sup>3)</sup> B. 27, 1241 [1894].

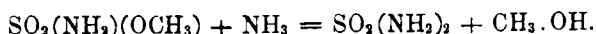
<sup>4)</sup> B. 43, 139 [1910].

0.1641g Sbst.: 0.3537 g BaSO<sub>4</sub>, 15.90 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

SO<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)(OCH<sub>3</sub>). Ber. N 12.64, S 28.86.

Gef. » 13.60, » 29.59.

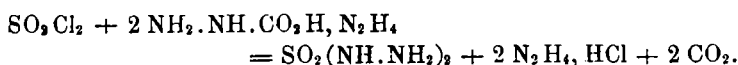
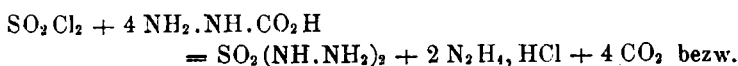
Nitrieren ließ sich jedoch auch der Ester der Amidosulfosäure nicht, denn er löst sich in konzentrierter Salpetersäure nur in höchst unbedeutender Menge auf. Wahrscheinlich verseift er sich sofort beim Zusammengeben mit der Säure unter Abscheidung der unlöslichen Amidosulfosäure. Dagegen konnten wir mit Hilfe des Silbersalzes konstatieren, daß der Ester beim Behandeln mit flüssigem Ammoniak Sulfamid liefert:



Diese Darstellungsweise des Sulfamids war bereits von Ephraim und Gurewitsch geplant worden, doch war ihnen der Ester noch nicht zugänglich gewesen.

## II. Sulfohydrazid.

Das Hydrazid der Schwefelsäure, SO<sub>2</sub>(NH.NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, entsteht bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Hydrazincarbonsäure bezw. deren Hydrazinsalz:



Wir nahmen für die Umsetzung Hydrazin-carbonsäure und nicht freies Hydrazin, in Anlehnung an gewisse Untersuchungen von Stollé und Hofmann<sup>1)</sup>, doch läßt sich zweifellos bei Verwendung freien Hydrazins die gleiche Umsetzung erreichen.

Sättigt man Hydrazinhydrat mit Kohlendioxyd, so wird ein Molekül des Gases von zwei Molekülen Hydrazinhydrat sehr leicht unter Erwärmung absorbiert, und die entstehende sirupöse Flüssigkeit enthält hydrazincarbonsaures Hydrazin, NH<sub>2</sub>.NH.CO<sub>2</sub>H, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ist diese Zusammensetzung erreicht, so verläuft die weitere Aufnahme von Kohlensäure nur äußerst langsam. Erst im Laufe eines Tages machen sich Anzeichen für die Bildung der freien Hydrazincarbonsäure bemerkbar, und die völlige Abscheidung dieser Substanz ist sehr langwierig, was Stollé und Hofmann nicht erwähnen.

Zur Ausführung der Umsetzung wurde hydrazincarbonsaures Hydrazin mit Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff angerührt, wobei keine Lösung erfolgt. Nunmehr wird allmählich eine Lösung von Sulfurylchlorid in den erwähnten Lösungsmitteln hinzutropft. Es tritt so-

<sup>1)</sup> B. 37, 4523 [1904].

fort Kohlensäure-Entwicklung und Abscheidung von salzsaurem Hydrazin ein, das sich mit dem öligen, hydrazincarbon-sauren Hydrazin zu einer schmierigen Masse zusammenballt. Damit alles Hydrazin in Reaktion tritt, muß man diese Masse unter der Verdünnungsflüssigkeit gut durchkneten, so lange noch Kohlensäure-Entwicklung erfolgt. Ist diese beendet, so wird eine neue Portion Sulfurylchlorid zugesetzt, wiederum tüchtig geknetet, und so fort, bis ein Zusatz von Sulfurylchlorid keine Gasentwicklung mehr hervorruft. Alsdann gießt man das Lösungsmittel von der halbfesten Masse ab und knetet sie noch einige Male mit frischen Mengen des Lösungsmittels durch.

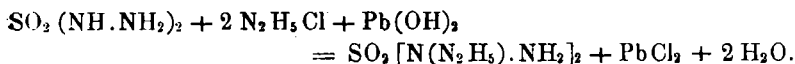
Hätte es nun ein Mittel gegeben, das salzsaure Hydrazin aus der Masse zu entfernen, so wäre das Sulfohydrazid allein zurückgeblieben. Wir versuchten die Ausfällung des Hydrazinhydrochlorids aus der wäßrigen Lösung mit Silbersulfat, das schwer lösliches Hydrazinsulfat und Silberchlorid ausfällen sollte. Aber das Sulfohydrazid scheint zur Bildung silberhaltiger Komplexe befähigt zu sein, denn es fiel nur ein geringer Teil des Chlorsilbers aus, während die Hauptmenge in Lösung blieb. Für Komplexbildung spricht, daß um so weniger Silberchlorid ausfiel, je konzentrierter die Lösung war. Auch eine mechanische Abtrennung des Hydrazinhydrochlorids erwies sich als unmöglich, da die Löslichkeit der beiden Reaktionsprodukte in den verschiedensten Lösungsmitteln keine wesentlichen Unterschiede zeigt. Streicht man die halbfeste Masse auf Ton, so bleibt zwar Hydrazinhydrochlorid zurück, aber ein Teil desselben zieht mit der anderen Substanz in den Ton ein. Man war daher doch auf chemische Trennungsmethoden angewiesen. So versuchten wir, das überschüssige Hydrazin mit Benzaldehyd zu entfernen. Da aber bei der Bildung des Hydrazons Salzsäure frei wird und das Sulfohydrazid gegen saure Reaktion höchst empfindlich ist, so trat hierbei stets Zersetzung ein, die sich durch Zusatz von Bariumchlorid konstatieren läßt. Denn unzersetztes Sulfohydrazid gibt mit Bariumchlorid keine Fällung; tritt eine solche ein, so ist dies ein Zeichen dafür, daß das Hydrazid sich zersetzt hat.

Die Darstellung einer reinen Substanz gelang schließlich auf folgende Weise: Das Reaktionsprodukt zwischen hydrazincarbon-saurem Hydrazin und Sulfurylchlorid wurde in Wasser gelöst, — es löst sich darin äußerst leicht und unter Abkühlung — und mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleihydroxyd versetzt. Die Masse wurde dann auf dem Wasserbade bei  $50^{\circ}$  mehrere Stunden digeriert. Das Bleihydroxyd vermag sowohl den Chlorgehalt der Substanz in eine unlösliche Form überzuführen, als auch bei der Digestion etwa durch Verseifung entstehende Schwefelsäure unschädlich zu machen. Seine wäßrige Suspension besitzt immer die geringe Alkalität, die zur Konservierung des Sulfurylhydrazides sehr vorteilhaft ist. Filtrierte man nach dem Digerieren und Abkühlen der Masse ab, so gab das Filtrat mit Bariumchlorid in der Tat gar keine Reaktion auf Schwefelsäure und enthielt nur Spuren von Chlor. Es wurde dann im Vakuum bei

mäßig erhöhter Temperatur möglichst schnell eingedunstet und hinterließ schließlich einen Sirup, den man, wenn einmal entwässert, ganz gut auf 90° erhitzen konnte (um etwa vorhandenes freies Hydrazin zu entfernen), ohne daß er sich wesentlich zersetzte. Geringe Gasentwicklung trat allerdings ein. Dieser Sirup erwies sich nun als das

Hydrazinsalz des Sulfohydrazids,  $\text{SO}_2[\text{N}(\text{N}_2\text{H}_5).\text{NH}_2]_2$ .

Es ist im Sinne folgender Umsetzung entstanden:



Die Verbindung ist relativ beständig. In neutraler oder alkalischer Lösung kann man sie wiederholt eindunsten, ohne daß sie sich wesentlich zersetzt: bei saurer Reaktion spaltet sie jedoch schon in der Kälte, sehr leicht bei gelindem Erwärmen, Schwefelsäure ab. Sie besitzt diejenigen reduzierenden Eigenschaften, die man von ihr erwarten kann. Mit Schwermetallsalz-Lösungen gibt sie keine Niederschläge, außer mit Quecksilbersalzen, doch liegt hier keine einfache Umsetzung vor. Zur Krystallisation war der Sirup leider nicht zu bringen; er ist sehr hygroskopisch, mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, in Alkohol viel schwerer löslich, in Mitteln wie Tetrachlorkohlenstoff, Ligroin oder Benzol aber nicht.

Um möglichst unzersetzte Substanz zu analysieren, haben wir auf die völlige Trocknung für den Zweck der Analyse verzichtet und in mehreren Proben das Verhältnis Schwefel:Stickstoff bestimmt. Die analysierte Substanz enthielt höchstens Spuren von Sulfat und Chlorid; sämtlicher Schwefel konnte erst nach Zerstörung der Substanz mittels Nitrit durch Bariumchlorid gefällt werden. Die Stickstoffbestimmungen wurden im Wagner-Knoop-schen Apparat ausgeführt.

0.1760 g Sbst.: 0.1382 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.0580 g Sbst.: 19.10 ccm N (16°, 707 mm). — Das sind 34.66% N, 10.54% S.

Molekularquotienten N:S = 2.56:0.33 = 8:1.

0.0854 g Sbst.: 0.0733 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.0810 g Sbst.: 28.32 ccm N (17°, 712 mm). Das sind 37.79% N, 11.79% S.

Molekularquotienten N:S = 2.70:0.36 = 8:1.

Blei-Hydrazin-Salz des Sulfohydrazids,  $\text{SO}_2 \left\langle \begin{array}{l} \text{N}(\text{N}_2\text{H}_5).\text{NH}_2 \\ \text{Npb}.\text{NH}_2 \end{array} \right.$

Das Sulfohydrazid ist demnach eine zweibasische Säure. Um noch weitere Salze dieser Säure kennen zu lernen, dunsteten wir eine Lösung des Hydrazinsalzes mit einer solchen von  $\frac{1}{2}$  Mol. Bleinitrat ein. Auch hierbei entstand zunächst ein Sirup, der aber nach Impfen mit Hydrazinnitrat erstarrte, wobei Hydrazinnitrat krystallisierte, wäh-

rend ein Öl zurückblieb. Dieses Öl wurde abgesaugt und erwies sich als das Blei-Hydrazin-Salz des Sulfohydrazids. Seine Eigenschaften sind denen des ausschließlichen Hydrazinsalzes ganz ähnlich.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Nitrit und Salzsäure zersetzt, das ausfallende Bleisulfat gewogen und in dessen Filtrat der Rest des Schwefels in üblicher Weise bestimmt.

0.4934 g Sbst.: 0.1583 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.1190 g  $\text{BaSO}_4$ , d. h. 21.91% Pb, 6.70% S. — 0.0759 g Sbst.: 13.10 ccm N (15°, 710 mm), d. h. 18.78% N. — 0.3533 g Sbst.: 0.1100 g  $\text{PbSO}_4$ , 0.0774 g  $\text{BaSO}_4$ , d. h. 21.26% Pb, 6.30% S. — 0.0883 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 708 mm), d. h. 18.76% N.

Da die Substanz noch eine zufällige Menge Wasser enthielt, so ist ein Vergleich der gefundenen mit den berechneten Prozentzahlen wertlos. Die Formel  $\text{SO}_2\text{N}_6\text{pbH}_9$  ergibt sich aber durch Berechnung der Molekularquotienten:

Gefunden im Mittel:	S <u>6.50%</u>	:	N <u>18.77%</u>	:	Pb <u>21.58%</u>
	32		14		207
	= 0.203		:	1.34	:
	= 2		:	12	:
					1

#### Natriumsalz des Dibenzoyl-Sulfohydrazids, $\text{SO}_2[\text{NNa.NH.CO C}_6\text{H}_5]_2$ .

Da die oben beschriebenen Verbindungen des Sulfohydrazids nur in öligem Zustande erhalten werden konnten, so war es wünschenswert, noch ein wohl krystallisiertes Derivat darzustellen. Die Metallsalze des Sulfohydrazides waren nach den oben mitgeteilten Erfahrungen nicht vielversprechend; daher wurde die Darstellung eines Benzoylderivates versucht und in der Tat ein sehr schön krystallisierender Körper gewonnen. Die Darstellung erfolgte in der Weise, daß das Hydrazinsalz des Sulfohydrazids in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge und einem Überschuß an Benzoylchlorid digeriert wurde. Es entstand alsbald eine Fällung von Benzoylhydrazid, während das Benzoylierungsprodukt des Sulfohydrazids neben Natriumbenzoat, Natriumchlorid und Natriumhydroxyd in Lösung blieb. Es wurde nunmehr das Benzoylhydrazid abfiltriert und das Filtrat mit Kohlensäure gesättigt. Nach abermaligem Abfiltrieren des entstehenden Niederschlages wurde vorsichtig eingedampft, wobei sich das Natriumsalz des Dibenzoylsulfohydrazids in schönen, seidenglänzenden Krystallen abschied. Diese wurden abgesaugt und auf Ton getrocknet. Aus der Mutterlauge ließen sich noch weitere Mengen der Verbindung erhalten, die aber mit anorganischen Natriumsalzen verunreinigt waren.

0.0682 g Sbst.: 10.3 ccm N (22°, 708 mm). — 0.0824 g Sbst.: 0.0481 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.0934 g Sbst.: 0.0358 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



$\text{SO}_2[\text{NNa.NH.CO C}_6\text{H}_5]_2$ . Ber. S 8.47, N 14.84, Na 12.19.  
 Gef. » 8.02, » 15.82, » 12.48.

In dieser Verbindung muß der Stickstoff nach Dumas bestimmt werden, da er durch Brom-Natronlauge nur etwa zur Hälfte austreibbar ist.

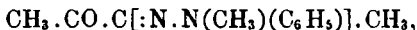
Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

#### 54. Otto Diels und Jacob Martin Johlin: Über eine neue Methode zur Darstellung von Keton-alkoholen.

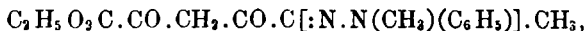
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1911.)

Vor kurzem haben O. Diels und A. Köllisch<sup>1)</sup> den Beweis erbracht, daß sich das Methyl-phenyl-hydrazon des Diacetyls:

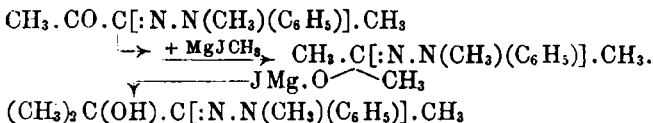


mit Oxalester zu einem Ketonsäureester:



kondensiert.

Wie aus der vorliegenden Mitteilung hervorgeht, läßt sich das Hydrazon auch für die Gewinnung von Keton-alkoholen verwerten. Es reagiert nämlich ohne Schwierigkeit mit Magnesiumhalogenalkylen<sup>2)</sup>, und bei der Zersetzung der primär entstehenden Doppelverbindungen bilden sich die Methyl-phenyl-hydrzone der entsprechenden Keton-alkohole:



Der Hydrazinrest kann dann durch einfaches Kochen mit Wasser und Benzaldehyd glatt abgespalten werden, so daß die Darstellung der freien Keton-alkohole:



leicht gelingt.

Das Trimethylketol — der einfachste Vertreter derartiger Ketonalkohole —,



<sup>1)</sup> B. 44, 263 [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. auch Fritz ter Meer: Zur Kenntnis der Äther von Isonitroso-ketonen. Inaugural-Dissertation, Berlin 1909.