

chlorid, erhielten wir, nach Zersetzung des Ozonids, bei der Destillation eine Fraktion von 80—120° (10 mm), die außer dem *D-d*-Fenchocamphoron einen aldehydischen Körper (Keto-aldehyd?) enthielt, und eine Fraktion 120—160°, woraus wiederum die Säure vom Schmp. 70—71° isoliert wurde. Das Fenchocamphoron wurde durch Darstellung des bei 220—221° schmelzenden Semicarbazons charakterisiert.

Dieselben Reaktionsprodukte entstanden auch aus rechtsdrehendem *D-d*-Fenchon (Sdp. 155—160°, Drehung bei 100 mm,  $t = 18^\circ$ : + 0.75°). Doch erhielten wir in diesem Falle relativ weniger Keton als aus den übrigen Fenchenen.

Die beim Ozonieren entstehende Säure soll näher untersucht werden. Sie ist eine Monocarbonsäure, enthält aber die Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  nicht, weil beim Oxydieren mit Natriumhypobromit keine Dicarbonsäure erzeugt wird, die Säure hierbei vielmehr unverändert bleibt.

### 138. Wilhelm Traube und A. Vockerodt: Über Hydrazino- und Azido-sulfonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. März 1914.)

#### Hydrazino-sulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ .

Die Hydrazin-disulfosäure resp. deren Kaliumsalz wurde vor längerer Zeit von R. Stollé<sup>1)</sup> und K. Hofmann aus dem Einwirkungsprodukt des Chlor-sulfonsäureesters auf hydrazin-carbonsaures Hydrazin dargestellt. Als Nebenprodukt entstand bei diesem Versuch auch das Kaliumsalz der Hydrazin-monosulfosäure, welches Stollé und Hofmann aber nur in Gestalt seiner Verbindung mit Benzaldehyd zu isolieren vermochten.

Schon vorher hatte Stollé<sup>2)</sup> diese selbe Benzaldehyd-Verbindung, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute, erhalten, als er das bei der Umsetzung von Kaliumpyrosulfat mit wasserfreiem Hydrazin entstehende Reaktionsprodukt mit Benzaldehyd behandelte.

Das Kaliumsalz der Hydrazin-monosulfosäure selbst in reinem Zustande, sowie weiterhin die freie Sulfosäure wurden von Stollé aus der obigen Benzaldehyd-Verbindung nicht erhalten.

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

<sup>2)</sup> B. 32, 799 [1899].

F. Ephraim und H. Piotrowski<sup>1)</sup> versuchten später, die Hydrazin-monosulfosäure durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Hydrazin darzustellen; doch wirkte bei den von ihnen gewählten Versuchsbedingungen das Hydrazin lediglich reduzierend auf das Schwefelsäureanhydrid ein, indem blaues Schwefelsesquioxyd sich bildete.

Wir haben nun gefunden, daß bei sehr gemäßigter Einwirkung des Schwefeltrioxyds — wenn man es mit viel Luft vermischt im dampfförmigen Zustande zu wasserfreiem Hydrazin gelangen läßt — dieses letztere in leidlich glatter Weise nach der Gleichung  $2\text{H}_2\text{N.NH}_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{N.NH.SO}_2\text{H, N}_2\text{H}_4$  in das Hydrazinsalz der Hydrazin-monosulfosäure übergeführt wird.

Man bedient sich für den Versuch eines Apparates, der im wesentlichen aus zwei durch einen Schliff mit einander verbundenen Gaswaschflaschen besteht. Die letzteren sind durch eingeschliffene Glasstopfen verschließbar, in welche die Zu- und Ableitungsröhren eingeschmolzen sind.

In die eine der Flaschen wird rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt gefüllt, in die zweite eine passende Menge wasserfreies Hydrazin. Saugt man dann getrocknete Luft in langsamem Strom durch die Apparatur, so belädt sich die Luft beim Durchgang durch die rauchende Schwefelsäure mit Dämpfen von Schwefeltrioxyd und gibt dieses an das in der dahinter geschalteten Flasche befindliche Hydrazin wieder ab. Im Verlauf einiger Stunden verwandelt sich das Hydrazin hierbei in eine mehr oder weniger feste farblose Masse, die neben unangegriffenem Hydrazin und etwas Hydrazinsulfat erhebliche Mengen hydrazino-sulfonsaures Hydrazin enthält.

Das Reaktionsprodukt wird in Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz eines erheblichen Überschusses von Bariumhydroxyd auf dem Wasserbade eingedampft, bis alles nicht gebundene Hydrazin verjagt ist.

Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und das Filtrat vom Bariumcarbonat im Vakuum eingedampft. Der verbleibende Rückstand besteht aus Barium-hydrazinosulfonat, das durch Lösen in wenig Wasser und Fällen der Lösung mit Alkohol in reinem Zustande erhalten wird. Es scheidet sich in glänzenden Nadelchen aus, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich sind, und welche zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Die Ausbeute beträgt 3 g reines Salz aus 5 g Hydrazin.

<sup>1)</sup> B. 44, 386 [1911].

0.2192 g Sbst. gaben 0.1315 g  $\text{BaSO}_4$  beim Kochen der Substanz mit verdünnter Salzsäure und nochmals 0.1330 g  $\text{BaSO}_4$ , als das Filtrat von den obigen 0.1315 g Bariumsulfat mit Chlorbarium versetzt wurde.

0.1010 g Sbst.: 12.1 ccm N ( $19^\circ$ , 753 mm). — 0.5813 g Sbst.: 0.0524 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 16.21, Ba 34.73, N 14.16,  $\text{H}_2\text{O}$  9.11.

Gef. » 16.58, » 35.30, » 13.88, » 9.01.

Für die Wasser-Bestimmung war die Substanz im Vakuum bei  $100^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz erhitzt worden. Außer der Abspaltung des Krystallwassers erlitt das Salz hierbei keine Veränderung; es löst sich auch nach dem Erhitzen klar in Wasser auf.

In ähnlicher Weise wie das Bariumsalz wurde das Calciumsalz erhalten, indem das Reaktionsprodukt von Hydrazin und Schwefeltrioxyd mit Kalk an Stelle von Baryt behandelt und im übrigen genau verfahren wurde, wie bei der Darstellung des Bariumsalzes angegeben ist. Das Calciumsalz scheidet sich aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz von Alkohol in farblosen Krystallen aus, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.1447 g Sbst.: 0.0691 g  $\text{CaSO}_4$  (beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure). — 0.1861 g Sbst.: 0.3143 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.0958 g Sbst.: 16.5 ccm N ( $20^\circ$ , 750 mm).

$(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. S 22.88, Ca 14.30, N 19.99.

Gef. » 23.20, » 14.06, » 19.81.

Das in analoger Weise gewonnene Strontiumsalz krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser in farblosen Prismen.

0.1251 g Sbst.: 0.0655 g  $\text{SrSO}_4$  (beim Abrauchen mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

$(\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3)_2\text{Sr} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Sr 25.33. Gef. Sr 24.98.

Durch Fällen einer wäßrigen Lösung des Bariumsalzes mit Ammoniumcarbonat und Eindampfen des Filtrats vom Bariumcarbonat im Hochvakuum über Schwefelsäure wurde das Ammoniumsalz der Hydrazino-sulfonsäure erhalten, welches wasserfrei krystallisiert, beim Liegen an der Luft aber Feuchtigkeit anzieht und zerfließt. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei etwa  $90^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung. Es ist isomer mit dem von Sabanejeff<sup>1)</sup> dargestellten Hydrazinsalze der Amido-sulfonsäure,  $\text{NH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}, \text{N}_2\text{H}_4$ .

0.1475 g Sbst.: 0.2713 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1004 g Sbst.: 28.45 ccm N ( $21^\circ$ , 746 mm).

$\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}, \text{NH}_3$ . Ber. S 24.83, N 32.54.

Gef. » 25.27, » 32.30.

Durch Umsetzung des Bariumsalzes mit wäßrigen Lösungen der berechneten Mengen von Kalium- bzw. Natriumsulfat wurde das Kalium- und das Natriumsalz der Hydrazino-sulfonsäure

<sup>1)</sup> Z. a. Ch. 20, 22.

dargestellt. Das erstere krystallisiert wasserfrei und in Nadeln, das Natriumsalz mit einem Molekül Wasser in monoklinen Tafeln.

0.2107 g Sbst.: 0.3310 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1647 g Sbst.: 0.0945 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$   
 $\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Ber. K 26.03, S 21.35.  
 Gef. » 25.75, » 21.58.

0.1472 g Sbst.: 0.2285 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.1429 g Sbst.: 0.0665 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Na 15.12, S 21.08.  
 Gef. » 15.07, » 21.32.

Wie schon aus der Darstellung des Bariumsalses hervorgeht, sind die Salze der Hydrazin-monosulfosäure in alkalischer Lösung durchaus beständig. Man kann eine solche Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzen, ohne daß Zersetzung unter Bildung von Schwefelsäure erfolgt. Auch in neutraler Lösung zersetzen sich die Salze nicht; in angesäuerter Lösung erfolgt aber bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Kochen rasch vollständige Spaltung in Schwefelsäure und Hydrazin, eine Reaktion, die bei den Analysen der Salze für die Bestimmung des Schwefels benutzt wurde.

Ammoniakalische Silberlösung wird von den Hydrazino-sulfonaten rasch reduziert. Versetzt man aber eine nicht zu verdünnte neutrale Lösung des Bariumsalses mit Silbernitrat, so scheidet sich Silber-hydrazinosulfonat in schönen, glänzenden Nadeln aus. Beim Verweilen in der Mutterlauge färbt sich das Salz rasch dunkler; saugt man es aber bald nach der Darstellung ab, wäscht es mit Wasser, Alkohol und Äther aus und trocknet es im Vakuum über Schwefelsäure, so verfärbt es sich kaum und ist längere Zeit haltbar. Mit Alkyljodiden reagiert es unter Abscheidung von Jodsilber, indem offenbar Ester der Hydrazino-sulfonsäure sich bilden; eine Reaktion, die noch näher studiert werden soll.

Das Silbersalz krystallisiert wasserfrei.

0.3607 g Sbst.: 16.35 ccm  $\frac{1}{10}\text{-NH}_4\text{.CNS}$ -Lösung.  
 $\text{N}_2\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 49.26. Gef. Ag 48.90.

Zur Darstellung der freien Hydrazino-sulfonsäure fällt man aus der wäßrigen Lösung des Bariumsalses das Barium mit der berechneten Menge Schwefelsäure aus und läßt die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung im Hochvakuum über Schwefelsäure eindunsten. Die Lösung gefriert hierbei alsbald, und nach dem Verschwinden des Eises bleibt die Säure meist in Gestalt eines sehr lockeren Krystallmehles zurück, bisweilen aber auch in dicken, glänzenden Nadeln. Schwefelsäure bildet sich bei dem Versuch nicht. Zur Reinigung wird die Hydrazino-sulfonsäure in wenig Wasser gelöst und die Lösung in Alkohol gegossen, wobei die Säure sich in kleinen, glänzenden Nadelchen wieder ausscheidet.

In größeren Krystallen erhält man sie, wenn man ihre wäßrige Lösung an der Luft verdunsten läßt. Der Schmelzpunkt resp. Zersetzungspunkt der reinen Säure liegt bei 217°.

0.1100 g Stbst.: 0.0361 g H<sub>2</sub>O (beim Verbrennen mit Kupferoxyd). — 0.1175 g Stbst.: 25.0 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1633 g Stbst.: 0.3369 g BaSO<sub>4</sub>.

NH<sub>2</sub>.NH.SO<sub>3</sub>H. Ber. H 3.60, N 24.99, S 28.60.

Gef. » 3.68, » 24.68, » 28.34.

Die Säure löst sich in ungefähr 24 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur; kaum löslich ist sie in Alkohol und andern organischen Lösungsmitteln.

In wäßriger Lösung ist die reine Säure ziemlich beständig; nach 3 Tagen war in einer solchen noch keine Bildung von Schwefelsäure nachzuweisen. Mineralsäuren führen in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch Spaltung in Schwefelsäure und Hydrazin herbei.

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von Barium-hydrazinosulfonat mit der berechneten Menge Salicylaldehyd, so entsteht nach kurzer Zeit ein farbloser Niederschlag, der nach dem Absaugen zur Reinigung zunächst mit Wasser, und darauf Alkohol und Äther ausgewaschen wird. Durch Umkrystallisieren aus warmem Wasser erhält man farblose, glänzende Schuppen.

Wie die Analyse ergibt, liegt in der Verbindung das Bariumsalz der Oxybenzaldehyd-hydrazino-sulfonsäure vor. Beim Kochen seiner wäßrigen Lösung zersetzt sich das Salz, welches zum selben Typus gehört, wie das oben erwähnte von Stollé dargestellte Kaliumsalz der Benzaldehyd-hydrazino-sulfonsäure, wieder in seine Komponenten.

0.1655 g Stbst.: 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O. — 0.1144 g Stbst.: 9.4 ccm N (18°, 753 mm). — 0.2047 g Stbst.: 0.0784 g BaSO<sub>4</sub> (beim Fällen mit Schwefelsäure).

[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CH : N.NH.SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Ba + 2 H<sub>2</sub>O.

Ber. C 27.83, H 3.60, N 9.28, Ba 22.75.

Gef. » 28.18, » 3.46, » 9.57, » 22.54.

Das aus Benzaldehyd und hydrazinosulfonsaurem Barium dargestellte Bariumsalz der Benzaldehyd-hydrazino-sulfonsäure bildet farblose Nadeln.

0.0886 g Stbst.: 7.2 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1314 g Stbst.: 0.1084 g BaSO<sub>4</sub> (beim Fällen mit Bariumchlorid).

(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH : N.NH.SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Ba + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. N 9.80, S 11.22.

Gef. » 9.60, » 11.33.

Der oben angegebene Weg zur Sulfonierung des Hydrazins kann auch zur Sulfonierung anderer Basen Verwendung finden.

Wir stellten fest, daß z. B. wasserfreies Äthylendiamin in seine Sulfosäure übergeführt wird, wenn man Schwefeltrioxyd mit Luft gemischt mit der Base in Berührung bringt.

Dampft man das Reaktionsprodukt unter Zusatz überschüssigen Baryts im Vakuum bis zur Vertreibung des nicht in Reaktion getretenen Diamins ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und leitet Kohlensäure in die Lösung, so wird fast aller Baryt wieder ausgefällt. Entfernt man den in Lösung verbliebenen Rest durch Ausfällen mit Ammoniumcarbonat und engt dann das Filtrat vom Bariumcarbonat auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut ein, so erhält man beim Erkalten der Flüssigkeit Krystalle, welche nicht das Ammoniumsalz der erwarteten Äthylendiamino-sulfonsäure sind, sondern diese Säure selbst, die offenbar ein inneres Salz darstellt.



Mit dieser Annahme steht in Übereinstimmung, daß die Verbindung in wäßriger Lösung neutral reagiert.

Zur völligen Reinigung wurde die Verbindung in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung durch Alkohol-Zusatz wieder ausgeschieden, wobei man farblose Blättchen erhielt.

0.1416 g Sbst.: 0.0882 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O. — 0.0934 g Sbst.: 16.1 ccm N (18°, 747 mm). — 0.1681 g Sbst.: 0.2836 g BaSO<sub>4</sub>.

NH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·SO<sub>2</sub>H. Ber. C 17.12, H 5.75, N 19.99, S 22.88.  
Gef. > 16.99, > 6.21, > 19.84, > 23.18.

Die Äthylendiamino-sulfonsäure wird durch verdünnte, wäßrige Säuren nur langsam in Äthylendiamin und Schwefelsäure gespalten. Rasch erfolgt die Bildung von Schwefelsäure, wenn man der heißen angesäuerten Lösung etwas Nitrit zufügt.

#### Azido-sulfonsäure, N<sub>3</sub>·SO<sub>2</sub>H.

Trägt man fein gepulverte Hydrazino-sulfonsäure in kleinen Anteilen in eine stark abgekühlte, konzentrierte, wäßrige Lösung der äquivalenten Menge Kaliumnitrit ein, so löst sie sich darin auf, ohne daß Gasentwicklung erfolgt und mehr als geringe Mengen Schwefelsäure entstehen. Die Lösung enthält der Hauptsache nach das Kaliumsalz einer neuen Säure, welche nach der Gleichung:



entstanden ist, und welche als Azido-sulfonsäure oder Stickstoff-sulfonsäure bezeichnet werden soll.

Läßt man die im obigen Versuch entstandene Lösung an der Luft eindunsten, so erhält man wasserhelle Krystalle von meist beträchtlicher Größe, welche beim Erhitzen explodieren. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und enthalten geringe Mengen Kaliumsulfat,

von denen sie durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht leicht befreit werden können.

Um zu analysenreiner Substanz zu gelangen, verfährt man folgendermaßen:

Die nach dem Eintragen der Hydrazino-sulfonsäure in die Kaliumnitrit-Lösung entstandene Flüssigkeit wird mit soviel Barytwasser versetzt, daß alle vorhandene Schwefelsäure gefällt wird. Das Filtrat vom Bariumsulfat wird darauf durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und die vom Bariumcarbonat getrennte Lösung im Hochvakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Der verbleibende krystallinische Rückstand wird darauf aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisiert, der das azidosulfonsaure Kalium, in allerdings nicht allzu reichlicher Menge, auflöst. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in dünnen Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten und deren Lösung weder durch Bariumchlorid noch durch Silbernitrat getrübt wird.

0.0875 g Sbst.: 20 ccm N (18°, 742 mm). — 0.2010 g Sbst.: 0.2959 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.1817 g Sbst.: 0.0983 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

N<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>K. Ber. N 25.95, S 19.89, K 24.26.

Gef. » 26.15, » 20.22, » 24.28.

Das Kalium-azidosulfonat löst sich sehr leicht in Wasser auf und scheidet sich beim allmählichen Eindunsten des Lösungsmittels in flachen Prismen aus, die oft mehrere Zentimeter lang sind. Säuert man die wäßrige Lösung mit Mineralsäuren an, so wird die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Azidosulfonsäure in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch in Stickstoffwasserstoffsäure und Schwefelsäure gespalten. Erhitzt man das Kaliumsalz trocken im einseitig geschlossenen Rohr, so explodiert es mit scharfem Knall.

In ähnlicher Weise wie das Kaliumsalz, d. h. durch Eintragen von Hydrazino-sulfonsäure in die Lösungen der entsprechenden Nitrite, wurden bereits das Barium-, Natrium- und Ammoniumsalz der Azidosulfonsäure erhalten.

Die Untersuchung aller hier beschriebenen Verbindungen wird fortgesetzt.