

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

6. Februar.

44. Heinrich Biltz: Über die Umsetzung von Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure mit Aldehyden.

(Nach Versuchen von Hrn. Bodenburg †.)

(Eingegangen am 20. Dezember 1934.)

Bei Umsetzung von Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure mit Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, *m*-Nitro-benzaldehyd und einigen weiteren Aldehyden erfolgt Zusammenlagerung ohne Wasser-Austritt¹⁾. Die Stoffe sind als Hydrazon-Hydrate aufzufassen von der Formel $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. Die Umsetzung wurde damals von Hrn. Bodenburg fortgeführt, fand aber durch seinen Tod ein vorzeitiges Ende. Sie wurde nicht wieder aufgenommen. Im folgenden sei mitgeteilt, was erreicht war.

Hydrazon-Hydrate wurden neu erhalten mit *p*-Oxy-benzaldehyd, *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, *p*-Nitro-benzaldehyd und Piperonal. Von besonderem Interesse ist, daß Protocatechualdehyd dagegen unter Wasser-Austritt ein normales Phenyl-hydrazon lieferte. In fast allen Fällen wurde die freie Sulfonsäure-Gruppe durch Mono-natriumsalze nachgewiesen. Diese Natriumsalze entstehen auch aus den freien Sulfonsäuren durch Zusatz von Natriumchlorid in wäßriger Lösung; meist allerdings nicht ganz rein. Natriumacetat wäre für präparative Zwecke vorzuziehen. Die Salzbildung erweist eine starke Acidität der Sulfonsäuren. Die Natriumsalze sind etwas weniger löslich als die freien Säuren.

Über die Reaktions-Tendenz und Beständigkeit der Verbindungen aus Aldehyd und Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure ist mit der Zurückhaltung, die bei rein präparativen Erfahrungen am Platze ist, folgendes auszusagen:

Es sind die Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure-Hydrate verhältnismäßig:

	beständig	leidlich beständig	wenig beständig
bei	<i>o</i> -Oxy-benzaldehyd	<i>m</i> -Oxy-benzaldehyd	Benzaldehyd
	<i>p</i> -Oxy-benzaldehyd	<i>p</i> -Nitro-benzaldehyd	Anisaldehyd
	<i>m</i> -Nitro-benzaldehyd	<i>p</i> -Dimethylamino-benzaldehyd	Piperonal
			Cuminaldehyd
			Zimtaldehyd

¹⁾ H. Biltz, A. Maué, Fr. Sieden, B. **35**, 2000 [1902].

Im einzelnen ergibt sich: 1) Der Eintritt der Sulfonsäure-Gruppe vermindert die Beständigkeit der Verbindung mit Aldehyden. Es entstehen, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nicht die sehr beständigen Phenyl-hydrazone, sondern unter einfacher Zusammenlagerung die Phenyl-hydrason-Hydrate. Diese erleiden mit Wasser, und auch mit einigen anderen Lösungsmitteln, Spaltung in die Komponenten und bilden sich beim Auskrystallisieren aus ihnen meist wieder zurück. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Phenyl-hydrazin und seiner *p*-Sulfonsäure setzt sich der Aldehyd stets mit ersterem um. Die Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure steht in ihrer Reaktionsfähigkeit zu Aldehyden dem Phenyl-hydrazin weit nach. Eine Minderung des ungünstigen Einflusses der SO_3H -Gruppe erfolgt bei ihrer Abschwächung durch Salzbildung; die Salze sind im allgemeinen leichter zu erhalten als die freien Sulfonsäure-Hydrate. Besonders trat das zutage bei *p*-Nitrobenzaldehyd, Piperonal und auch bei Benzaldehyd und Salicylaldehyd.

2) Die Bildung von Verbindungen aus Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure und Aldehyden wird andererseits auch durch die Aldehyd-Komponente stark beeinflusst. Ungünstig wirkt ein indifferentere Aldehyd, wie Benzaldehyd, *p*-Methoxy-benzaldehyd, Piperonal und besonders Cuminaldehyd und Zimtaldehyd. Aktivierende Substituenten im Benzolkerne des Aldehyds begünstigen die Umsetzung, so Hydroxyl, Nitro und auch Dimethylamino. Interessant ist, daß ersichtlich die Natur und Stellung des Substituenten von Einfluß ist. Als verhältnismäßig beständig sind beschrieben die Phenyl-hydrason-*p*-sulfonsäure-Hydrate von *o*- und *p*-Oxy-benzaldehyd und von *m*-Nitro-benzaldehyd, bei denen der negative Sauerstoff des Hydroxyls oder der positive Stickstoff der Nitrogruppe auf den die Aldehyd-Gruppe tragenden Kern-Kohlenstoff einen negativierenden Einfluß ausüben. Weniger beständig sind ersichtlich die Verbindungen mit *m*-Oxy-benzaldehyd, *p*-Nitro-benzaldehyd und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, in denen der fragliche Kern-Kohlenstoff als positiviert anzusehen ist. Diesen Bedingungen theoretisch weiter nachzugehen, ist wohl noch nicht an der Zeit.

Zwei aktivierende Gruppen im Benzaldehyd ermöglichen schließlich einen Wasser-Austritt und Bildung von wahren Phenyl-hydrasonen, was in dieser Arbeit für den 3,4-Dioxy-benzaldehyd belegt ist. Auch die Verbindung aus dem 2,4-Dinitro-benzaldehyd wird als wahre Phenyl-hydrason-sulfonsäure aufzufassen sein, wie es ihre Autoren²⁾, allerdings ohne Analyse, annahmen. Die Bedenken, die gegen diese Auffassung ausgesprochen wurden³⁾, sind nach Auffindung der Dioxy-benzaldehyd-Phenyl-hydrason-sulfonsäure hinfällig geworden.

Von Pfülf⁴⁾ wurden einige Verbindungen von Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure mit Aldehyden und Ketonen hergestellt, und als echte Phenyl-hydrazone aufgefaßt. Für die Verbindung mit Brenztraubensäure stellte er nach der Analyse die Formel $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{SNa}$, H_2O auf, konnte das als Krystallwasser aufgefaßte eine Mol H_2O aber nicht abspalten. Zweifellos liegt ein Hydrason-Hydrat $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa}$ vor. Gleiches gilt für sein $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2\text{Ca}$, 4 H_2O aus Benzaldehyd, das sicher ein Hydrason-Hydrat mit 2 Molen Krystallwasser $(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2\text{Ca}$, 2 H_2O ist, wie ent-

²⁾ F. Sachs, R. Kempf, B. **35**, 1231 [1902].

³⁾ H. Biltz, A. Maué, Fr. Sieden, B. **35**, 2001 Anm., 2008 [1902].

⁴⁾ A. Pfülf, A. **239**, 215 [1887].

sprechendes für die freie Säure und das Natriumsalz nachgewiesen ist⁵⁾. Für die Verbindung mit Aceton leitete er die Formel eines Phenyl-hydrizons $C_9H_{12}O_3N_2S$ ab, für die nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen eine Nachprüfung nötig erscheint.

Die Erfahrungen vorliegender Arbeit stehen im Einklange und bilden eine Erweiterung der in der ersten Abhandlung mitgeteilten Feststellungen.

Beschreibung der Versuche.

p-Oxy-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure-Hydrat.

Aus einer heißen Lösung von 1.22 g *p*-Oxy-benzaldehyd und 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure (je 0.01 Mol) in 50 ccm Wasser kamen beim Abkühlen langsam 2.4 g gelbe, in der Mitte eingeschnürte Büschel feiner Nadelchen. Zers.-Pkt. 245⁰ (k. Th.). Die erste Analyse rührt von einem solchen, die zweite von einem aus Wasser umkrystallisierten Präparate her, beidemal nach Trocknen im Vakuum-Exsiccator.

1) 0.3060 g Sbst.: 0.5624 g CO₂, 0.1278 g H₂O. — 0.2075 g Sbst.: 16.3 ccm N (15⁰, 758 mm, 23-proz. KOH⁶⁾). — 2) 0.2310 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.0904 g H₂O. — 0.3082 g Sbst.: 24.4 ccm N (17⁰, 751 mm).

$C_{13}H_{14}O_5N_2S$. Ber. C 50.3, H 4.5, N 9.0.
Gef. „ 50.1, 50.1, „ 4.4, 4.7, „ 9.1, 9.0.

Der Stoff erfährt in wäßriger Lösung teilweise eine Spaltung in die Komponenten. Trotzdem krystallisiert er — im Gegensatz zur entsprechenden Salicylaldehyd-Verbindung — auch nach längerem Kochen unverändert wieder aus, weil der freigewordene *p*-Oxy-benzaldehyd mit Wasserdämpfen kaum flüchtig ist und sich beim Abkühlen und Auskrystallisieren wieder mit der Phenyl-hydrazin-sulfonsäure vereinigt.

Wasser-freier Alkohol und ähnliche organische Lösungsmittel verändern den Stoff auch bei längerer Einwirkung nicht. Beim Schütteln mit gewöhnlichem Alkohol verblaßt die Farbe, weil oberflächlich Spaltung einsetzt, und der frei gewordene *p*-Oxy-benzaldehyd weggelöst wird. Größerer Zusatz von Wasser führt die Spaltung weiter, wobei ein Teil Phenyl-hydrazin-sulfonsäure ungelöst zurückbleibt: So 0.09 g. als 0.33 g Hydraton-Hydrat mit 20 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser längere Zeit gekocht wurden. Die Abscheidung wies nach Umkrystallisieren die Krystallform und den Zers.-Pkt. der Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure von 285—287⁰ (k. Th.), Sintern von 282⁰ ab, auf, in Übereinstimmung mit der Angabe der Literatur⁷⁾. Beim Erwärmen mit Phenyl-hydrazin entstanden *p*-Oxy-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon und Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure.

Es gelang nicht, Wasser aus dem Hydraton-Hydrate abzuspalten und das Hydraton selbst zu erhalten. Eine Probe verlor bei mehrstündigem Erhitzen bei Unterdruck auf 70—80⁰ nicht an Gewicht.

Mononatriumsalz: Ein Gemisch von 1.22 g *p*-Oxy-benzaldehyd, 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure und 10 ccm *n*-Natronlauge (1:1:1 Mol) wurde mit heißem Wasser versetzt, bis bei Siedehitze alles gelöst

⁵⁾ H. Biltz, A. Maué, Fr. Sieden, B. **35**, 2005 [1902].

⁶⁾ Ebenso bei den übrigen N-Bestimmungen dieser Arbeit.

⁷⁾ C. Manuelli, E. de Righi, Gazz. chim. Ital. **29**, II 160 [1899].

war. Das hübsch auskrystallisierende Salz wurde 2-mal aus Wasser umgelöst; es enthielt 3 Mole Krystallwasser.

1.1717 g Sbst.: 0.1677 g H₂O. — 0.4967 g Sbst.: 0.0720 g H₂O.

C₁₃H₁₃O₅N₂SNa, 3H₂O. Ber. H₂O 14.0. Gef. H₂O 14.3, 14.5.

0.1675 g wasser-freies Salz: 0.0351 g Na₂SO₄.

C₁₃H₁₃O₅N₂SNa. Ber. Na 6.9. Gef. Na 6.8.

In Natronlauge löste sich das Salz leicht unter Bildung eines Dinatriumsalzes.

Versuche mit *m*-Oxy-benzaldehyd. Auch hier erfolgte Umsetzung mit Phenyl-hydrazin-sulfonsäure; nur war das Produkt anscheinend weniger beständig und viel leichter in Wasser löslich. Aus einer Lösung von 1.22 g *m*-Oxy-benzaldehyd und 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure in 5 ccm Wasser schied sich beim Kühlen nichts ab. Erst beim Einengen im Vakuum-Exsiccator entstand ein dicker Brei gelber Nadelbüschel. Bei Zugabe von 1 Mol alkohol. Natriumhydroxyd-Lösung zu der wäßrigen Lösung kam das Natriumsalz.

p-Dimethylamino-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure-Hydrat.

(Hr. Wanderscheck).

Aus einer heißen, dunkelbraunen Lösung von 1.6 g *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und 2 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure in 32 ccm Wasser schied sich ein Rohprodukt ab, das durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde. Rotbraune, derbe Prismen. Zers.-Pkt. etwa 246°.

0.3783 g Sbst.: 40.3 ccm N (19°, 771 mm). — 0.1997 g Sbst.: 22.0 ccm N (23°, 764 mm).

— 0.3926 g Sbst.: 0.2810 g BaSO₄.

C₁₅H₁₉O₄N₃S. Ber. N 12.5, S 9.5. Gef. N 12.4, 12.5, S 9.8.

p-Nitro-benzaldehyd-Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure-Hydrat.

Bei der Darstellung darf die wäßrige Lösung nicht zum Kochen erhitzt werden, weil sonst Zersetzung erfolgt. Eine einheitliche Fällung feiner, roter Nadelchen entstand beim Mischen einer starken, wäßrigen Lösung von Phenyl-hydrazin-sulfonsäure (1 Mol löst sich in etwa 330 ccm Wasser) mit einer starken alkohol. Lösung der molaren Menge *p*-Nitro-benzaldehyd. Der aus der Mutterlauge über Nacht kommende Rest ist zu verwerfen. Das Verfahren ist diffizil, da sich bei einem Zuviel an Alkohol freie Phenyl-hydrazin-sulfonsäure, bei einem Zuwenig aber *p*-Nitro-benzaldehyd mit ausscheidet. Nach der Analyse scheint ein Trihydrat des Hydrazon-Hydrates vorzuliegen.

0.1047 g Sbst.: 0.1540 g CO₂. 0.0459 g H₂O. — 0.0850 g Sbst.: 7.9 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₉O₆N₃S, 3H₂O. Ber. C 39.7, H 4.9, N 10.7.

Gef. „ 40.1, „ 4.9, „ 10.7, 11.0.

Mit Natronlauge ein Salz herzustellen, gelang nicht; stets begann schon Zersetzung. Schöne Fällungen gab die wäßrige Lösung der freien Säure mit Magnesium-, Barium-, Bleisalzen und mit Natriumchlorid. Näher untersucht wurde das Bariumsalz.

Bariumsalz: 1.51 g *p*-Nitro-benzaldehyd. 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure und 3 g kryst. Bariumchlorid wurden in 250 ccm Wasser unter Erhitzen gelöst. Beim Abkühlen schied sich aus dem Filtrate ein in feinen Nadelchen schön krystallisierendes, hellgelbes Bariumsalz ab. Chlor-frei. Beim Trocknen an der Luft ging

die Farbe in orange-gelb über; im Vakuum-Exsiccator in tiefrot. Gleiche Präparate wurden mit Bariumhydroxyd erhalten. Die luft-trocknen Präparate scheinen 4 Mole Krystallwasser und etwas adsorbiertes Wasser zu enthalten; ber. 8.1 H₂O, gef. 9.2 H₂O. Das bei längerem Trocknen im Vakuum-Exsiccator erhaltene, tiefrote Präparat erwies sich als Dihydrat.

Präparate aus BaCl₂: 0.1907 g Sbst.: 0.0521 g BaSO₄. — 0.1925 g Sbst.: 0.0525 g BaSO₄. — Präparat aus Ba(OH)₂: 0.2005 g Sbst.: 0.0545 g BaSO₄. — 0.2115 g Sbst.: 0.0575 g BaSO₄.

C₂₆H₂₄O₁₂N₆S₂Ba, 2 H₂O. Ber. Ba 16.2. Gef. Ba 16.1, 16.0, 16.0, 16.0.

Bei 105° tritt das Krystallwasser und ein Teil des konstitutiv gebundenen Hydratwassers aus, so daß aus dem Phenyl-hydrazon-Hydrate teilweise das Phenyl-hydrazon wird. Wohl zufällig stimmen die Analysenwerte auf eine Formel bei der 1 Mol Konstitutionswasser von den 2 abgespalten ist.

0.1327 g Sbst.: 0.0388 g BaSO₄. — 0.2953 g Sbst.: 0.0868 g BaSO₄.

C₂₆H₂₂O₁₁N₆S₂Ba. Ber. Ba 17.3. Gef. Ba 17.2, 17.3.

Piperonal-Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure-Hydrat.

Zur Darstellung der wenig haltbaren Verbindung wurde 1.5 g Piperonal in eine heiße Lösung von 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure in 15 ccm Wasser eingetragen. Beim Einengen der dunkelbraunen Lösung im Vakuum-Exsiccator entstand ein Brei sehr kleiner, gelber Nadelchen. Er wurde auf Ton abgesogen, aber nicht mit Wasser gewaschen. Getrocknet wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure.

0.1856 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 0.2374 g CO₂, 0.0529 g H₂O.

C₁₄H₁₄O₆N₂S. Ber. C 49.7, H 4.2. Gef. C 48.4, 48.9, H 4.4, 4.5.

Ein scharfer Zers.-Pkt. war nicht zu beobachten. Sintern begann zwischen 160° und 170°; Zersetzung erfolgte unter starkem Aufblähen zwischen 180° und 190°.

Die Bindung zwischen Aldehyd und Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure ist locker. Schon mit Wasser von 15—20° oder nicht ganz entwässertem Alkohol beginnt Spaltung; stärker spalten kochendes Wasser und Mineralsäuren. Eisessig löste zu einer tiefgelben Lösung; nach Kochen schied sich aus ihr Phenyl-hydrazin-sulfonsäure ab.

Hydrazon-Bildung war nicht zu erreichen. Eine Gewichtsabnahme erfolgte nicht, als eine Probe bei Unterdruck auf etwa 70° erhitzt wurde.

Natriumsalz: Das Salz wurde bequem durch Erhitzen von 1.5 g Piperonal und 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure mit 10 ccm *n*-Natronlauge bis zur Lösung erhalten. Beim Kühlen mit Eiswasser schied es sich als kleine Blättchen von 4- oder 6-eckigem Umriß ab; es ließ sich bequem aus Wasser umlösen. Die Krystalle enthalten Krystallwasser, das leicht, z. B. im Vakuum-Exsiccator oder teilweise schon beim Waschen mit Alkohol, entfernt wird. Der Wasser-Gehalt scheint zu wechseln: einmal wurden 4.8% H₂O gefunden; ber. für 1 Mol H₂O: 4.8%. Bei einem anderen Präparate traten 9.5% H₂O aus; ber. für 2 Mol H₂O 9.1%. Die Analyse des entwässerten, farblosen Präparates stimmte auf das Natriumsalz eines Hydrazon-Hydrates.

0.2710 g Sbst.: 0.0525 g NaSO₄. — 0.1818 g Sbst.: 0.0355 g Na₂SO₄. — 0.2019 g Sbst.: 0.0394 g Na₂SO₄.

C₁₄H₁₃O₆N₂SNa. Ber. Na 6.4. Gef. Na 6.3, 6.3, 6.3.

Das Salz wurde noch bequemer erhalten, als eine Lösung von 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure und 1.6 g Piperonal (etwas mehr als 1 Mol) in 15 ccm Wasser nach Abkühlen mit einer Lösung von 0.4 g Natriumhydroxyd (1 Mol) in etwa 60 ccm

Alkohol versetzt wurde. Die bald kommenden Krystalle wurden gründlich mit Alkohol gewaschen. Die letzte Na-Bestimmung rührt von einem solchen Präparate her.

Protocatechualdehyd-Phenyl-hydrazon-*p*-sulfonsäure.

Beim Erwärmen von 1.38 g Protocatechualdehyd und 1.88 g Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure mit etwas Wasser beginnt Umsetzung. Der dicke, gelbe Brei geht beim Erhitzen mit 90—100 ccm Wasser in Lösung. Aus dem Filtrate krystallisieren $2\frac{1}{4}$ g kugelige Verwachsungen kleiner Nadeln, und aus der Mutterlauge mit Salzsäure ein weniger reiner Rest. Zers.-Pkt. 260° (k. Th.) unter starkem Aufquellen; bei langsamer Temperatur-Steigerung niedriger, etwa 248—256°.

0.0967 g Sbst.: 0.1783 g CO₂, 0.0355 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 0.2185 g CO₂, 0.0441 g H₂O. — 0.2014 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 761 mm). — 0.1441 g Sbst.: 0.1079 g BaSO₄.

C₁₃H₁₂O₆N₂S. Ber. C 50.6, H 3.9, N 9.1, S 10.4.
Gef. „ 50.3, 50.3, „ 4.1, 4.2, „ 8.7, „ 10.3.

Die Löslichkeit in kochendem Wasser beträgt etwa 3, in zimmer-warmem etwa 0.5. Organische Lösungsmittel nehmen kaum auf. Spaltung machte sich auch bei längerem Kochen der Lösung in Wasser oder starker Salzsäure nicht bemerkbar. Dagegen erfolgte Umsetzung mit Phenyl-hydrazin: Beim Erwärmen des Gemisches verblaßte die gelbe Farbe; beim Aufnehmen mit Alkohol blieb Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure, die nach Umkrystallisieren am Schnip. erkannt wurde; aus dem Abdampfungs-Rückstande des alkohol. Auszuges krystallisierte Protocatechualdehyd-Phenyl-hydrazon vom Schnip. 176° (k. Th.) unter beginnender Zersetzung.

Natriumsalz: Es scheidet sich aus der wäßrigen Lösung der freien Hydrazon-sulfonsäure auf Zusatz von Natriumchlorid-Lösung ab. Reiner und bequemer erhält man es aus 1.38 g Protocatechualdehyd, 1.88 g Phenyl-hydrazin-sulfonsäure und 10 ccm *n*-Natriumhydroxyd-Lösung; aus der mit Wasser beim Aufkochen entstandenen Lösung krystallisieren unregelmäßig begrenzte, meist 6-seitige, glänzende Blättchen. Sie werden mit Alkohol gewaschen und können aus Wasser umkrystallisiert werden.

0.2083 g Sbst.: 0.0447 g Na₂SO₄. — 0.2437 g Sbst.: 0.0520 g Na₂SO₄.
C₁₃H₁₁O₆N₂S. Ber. Na 7.0. Gef. Na 6.9, 6.9.

Das Natriumsalz löst sich in Wasser etwas weniger als die freie Hydrazon-sulfonsäure; bei Siedehitze etwa mit der Löslichkeit 2.5, bei 15—20° etwa 0.4. Sehr leicht wird es von Natronlauge unter Bildung natrium-reicherer Salze zu braunen bis dunkelgrünen Lösungen aufgenommen. Aus seiner Lösung in heißer verd. Salzsäure krystallisiert die freie Hydrazon-sulfonsäure.

Auch ein Ammoniumsals ließ sich leicht herstellen.

Breslau, Chem. Institut d. Universität.