Erstere Verbindung giebt eine sehr deutliche Fichtenspahnreaction und ist vielleicht das Diphenmonomethylindol von folgender Zusammensetzung :

Ich habe das ölige Product, dessen Menge gering war, nicht reinigen können und deshalb die Analyse unterlassen.

4) Ueber Hydrazinbenzolsulfosäuren;

von A. Pfülf.

Durch den Eintritt der Sulfogruppe wird der Charakter der aromatischen Basen vollständig geändert. Im Gegensatz zum Anilin besitzt die Sulfanilsäure keine basischen Eigenschaften mehr und der Amidogruppe fehlen hier mit Ausnahme der Diazobildung alle die Reactionen, welche durch die Basicität bedingt sind.

Eine ähnliche Veränderung erfahren auch die aromatischen Hydrazine durch den Eintritt der Sulfogruppe. Der basische Charakter verschwindet, aber der Einfluss der Sulfogruppe ist hier doch nicht so mächtig, um die große Reactionsfähigkeit der Hydrazingruppe gänzlich aufzuheben. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, verbindet sich die Parahydrazinbenzolsulfosäure noch ziemlich leicht mit den Ketonen, Aldehyden und Senfölen, während sie von Jodmethyl auch bei Gegenwart von Alkali nicht angegriffen wird. Bemerkenswerth ist endlich ihr Verhalten gegen salpetrige Säure, wodurch sie glatt in die Diazobenzolsulfosäure verwandelt wird. Die Parahydrazinbenzolsulfosäure, welche zuerst aus der Sulfanilsäure dargestellt wurde, kann nach A. Gallinek und V. v. Richter *) auch durch directes Sulfuriren des Phenyl-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3172.

hydrazins gewonnen werden. Nach dem gleichen Verfahren habe ich die Sulfosäure des unsymmetrischen Methylphenylhydrazins gewonnen. Merkwürdigerweise versagt diese Methode bei dem Naphtylhydrazin und Diphenylhydrazin, welche durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in complicirter Weise zersetzt werden.

Parahydrazinbenzolsulfosäure.

Einwirkung der salpetrigen Säure. — Suspendirt man die Hydrazinbenzolsulfosäure in Wasser und leitet unter Kühlung gasförmige sogenannte salpetrige Säure ein, so löst sie sich auf und aus der Flüssigkeit krystallisirt beim Stehen oder auf Zusatz von Alkohol die Diazobenzolsulfosäure. Der Vorgang, welcher allem Anschein nach quantitativ ist, kann in verschiedener Weise gedeutet werden; entweder wird die Hydrazingruppe durch einfache Oxydation in die Diazogruppe verwandelt, oder aber aus dem Hydrazin entsteht das Amin und dieses liefert mit der überschüssigen salpetrigen Säure die Diazoverbindung.

Acetonhydrazinbenzolsulfosäure. — Eine heisse wässerige Lösung der Hydrazinbenzolsulfosäure wird auf etwa 70° abgekühlt und so lange mit Aceton versetzt, bis die Lösung stark danach riecht. Dann scheidet sich entweder sofort oder beim Abkühlen das Condensationsproduct in farblosen glänzenden Blättchen aus. Dasselbe wurde für die Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0,1228 g gaben 0,2140 CO₂ und 0,0611 Wasser.

0,2456 „ „ 26,1 cbem N bei 17,5° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	47,36	47,52
H	5,26	5,52
N	12,28	12,16.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether fast unlöslich und auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich. Sie

reducirt die alkalische Kupferlösung selbst beim Kochen nicht, wodurch man sie leicht von der Hydrazinbenzolsulfosäure unterscheiden kann. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht, in concentrirter Natronlauge schwer löslich. Beim Erhitzen mit Chlorzink auf 210° liefert das Acetonproduct eine Schmelze, welche den Fichtenspahn sehr stark roth färbt und unzweifelhaft ein Indolderivat enthält.

Hydrazinbenzolsulfobrenztraubensäure. — Suspensirt man die schwer lösliche Hydrazinbenzolsulfosäure in wenig warmem Wasser, so löst sie sich auf Zusatz von Brenztraubensäure klar auf und verliert zugleich die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Ist die Lösung sehr concentrirt, so scheidet sich beim starken Abkühlen das Condensationsproduct als hellbraune syrupöse Masse ab, welche langsam erstarrt und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist. Schönere Eigenschaften besitzt das saure Natronsalz. Dasselbe scheidet sich in farblosen warzenförmigen Krystallaggregaten ab, wenn man die nicht zu verdünnte Lösung der Säure mit einer 25 procentigen Kochsalzlösung vermischt. Das Salz wurde auf der Pumpe filtrirt, mit 90 procentigem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaction mehr gab, dann aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse im Vacuum getrocknet. Die erhaltenen Zahlen stimmen am besten auf die Formel :

0,2115 g gaben 0,2811 CO_2 und 0,0779 Wasser.

0,2951 " " 23,7 cbcm N bei 17° und 751 mm Druck.

0,1864 " " 0,0141 Na.

	Berechnet	Gefunden
C	36,24	36,24
H	3,69	4,09
N	9,39	9,19
Na	7,71	7,56.

Leider war es nicht möglich, das Krystallwasser direct

mit Sicherheit zu bestimmen. Das Salz verliert bei 100° sein Wasser äußerst langsam, bei 130° wird es wohl wasserfrei, färbt sich aber gleichzeitig durch Oxydation gelb. Man erhält deswegen bei dieser Temperatur keine Gewichtsconstanz.

Benzylidenhydrazinbenzolsulfosäure. — Eine warme wässerige Lösung des hydrazinbenzolsulfosauren Natrons löst reichliche Mengen von Bittermandelöl auf, wobei das Natronsalz des Condensationsproducts entsteht. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässerigen Lösung krystallinisch ab. Schönere Eigenschaften besitzt das Calciumsalz. Versetzt man die wässerige Lösung der Natriumverbindung mit Chlorcalcium, so scheiden sich in der Kälte nach kurzer Zeit schöne Nadeln aus. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Verbindung gab folgende Zahlen, welche am besten zur Formel :

passen.

0,1818 g gaben 0,3113 CO₂ und 0,0780 Wasser.

0,1796 „ „ 0,0107 Ca.

	Berechnet	Gefunden
C	47,12	46,69
H	4,53	4,76
Ca	6,04	5,96.

Leider war auch hier die Bestimmung des Krystallwassers aus denselben Gründen wie bei dem vorher beschriebenen Natronsalz unsicher. Die freie Benzylidenhydrazinbenzolsulfosäure wird durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht und schon durch kochendes Wasser langsam in Bittermandelöl und Hydrazinverbindung gespalten, ist also viel unbeständiger wie die Bittermandelölderivate der gewöhnlichen Hydrazinbasen. Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Dasselbe gilt von der

Verbindung des Phenylsenföls mit der Hydrazinbenzolsulfosäure. Das Natriumsalz der letzteren wird in heissem

Wasser gelöst, mit Alkohol verdünnt und so lange Phenylsenföl zugegeben, bis die Flüssigkeit dauernd und stark danach riecht. Fügt man jetzt viel absoluten Alkohol zu der Lösung, so scheidet dieselbe beim Abkühlen das Natriumsalz der neuen Verbindung in farblosen feinen Krystallen ab. Es ist in Wasser leicht löslich.

Versetzt man diese Lösung mit Chlorcalcium, so krystallisirt nach einiger Zeit das Calciumsalz. Dasselbe wurde für die Analyse im Vacuum getrocknet. Aus den erhaltenen Zahlen berechnet sich die Formel :

0,2002 g gaben 0,3176 CO_2 und 0,0761 Wasser.

0,2637 " " 0,0143 Ca.

	Berechnet	Gefunden
C	43,3	43,2
H	3,8	4,2
Ca	5,4	5,4.

Die Bestimmung des Krystallwassers ist auch hier nicht gelungen.

Methylhydrazinbenzolsulfosäure.

Die Sulfurirung des secundären Hydrazins geht etwas langsamer vor sich, als die des Phenylhydrazins. Es ist ferner hier für die Ausbeute vortheilhaft, schwach rauchende Schwefelsäure anzuwenden.

1 Theil reines schwefelsaures Methylphenylhydrazin wird mit 6 Theilen Schwefelsäure, welche 5 pC. Anhydrid enthält, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in Wasser scheidet sich die schwerlösliche Sulfosäure in farblosen Blättchen ab. Dieselben wurden für die Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0,2564 g gaben 31,8 cbcm N bei 17° und 742 mm Druck.

0,3354 " " 0,0534 S.

	Berechnet	Gefunden
N	13,86	14,04
S	15,84	15,92.

Die Verbindung ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Sie reducirt in der Wärme alkalische Kupferlösung. Die alkalische Lösung wird durch Quecksilberoxyd schon in der Kälte verändert und es entsteht dabei eine Sulfosäure des Methylanilins.

Mit Aceton, Bittermandelöl und Brenztraubensäure bildet diese Säure ähnliche Verbindungen, wie sie zuvor für die Hydrazinbenzolsulfosäure beschrieben wurden. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Natronsalz scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der wässerigen Lösung in feinen Nadeln ab. Nach der Analyse enthält es ebenfalls ein Molecul Krystallwasser, dessen directe Bestimmung auch hier mit Schwierigkeiten verbunden ist.

0,1272 g gaben 0,1618 CO₂ und 0,0535 Wasser.

0,1458 „ „ 0,0140 Na.

	Berechnet	Gefunden
C	34,7	34,6
H	4,54	4,66
Na	9,5	9,6.

Das Barytsalz ist ebenfalls in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich.

5) Ueber einige Indole;

von *Demselden*.

Von den Phenylderivaten des Indols sind zwei genau beschrieben, das Pr 2-Phenyl- und das Pr 2, 3-Diphenyl-indol*). Von den Indolen aus Diphenylhydrazin ist nur das

*) E. Fischer, diese Annalen **236**, 133.