

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der  
Universität Heidelberg.

## 147. Über Hydrazide und Azide von Sulfocarbonsäuren;

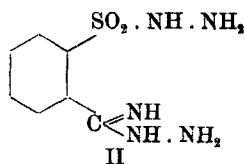
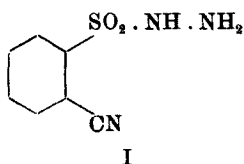
von

Ernst Schrader.

## III. Die Einwirkung von Hydrazin auf o-Cyanbenzolsulfochlorid.

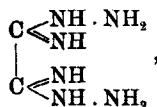
Hydrazin reagiert in benzolischer Lösung mit o-Cyanbenzolsulfochlorid; es resultiert eine Substanz, die sich als typisches Hydrazid erweist.

Bei der Einwirkung von Hydrazin auf das Sulfochlorid war zu erwarten, daß zuerst ein o-Cyanbenzolsulfohydrazid (I) entstehen und weiterhin auch die Cyangruppe unter Bildung des entsprechenden Hydrazidins (II) mit Hydrazin reagieren würde.



Doch ließ sich dabei eine Verbindung von der Formel I nicht fassen.

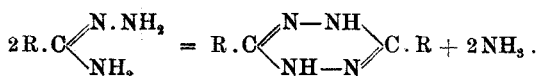
Nach den bisherigen Erfahrungen sind Hydrazidine im freien Zustande meist leicht zersetzlich, mit Säuren dagegen bilden wohl alle beständige Salze. Von großer Beständigkeit ist das Hydrazidin des Cyans,



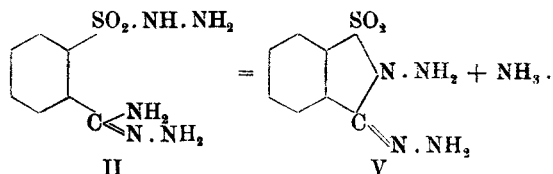
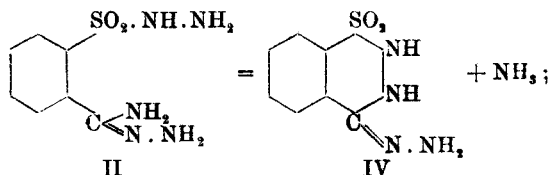
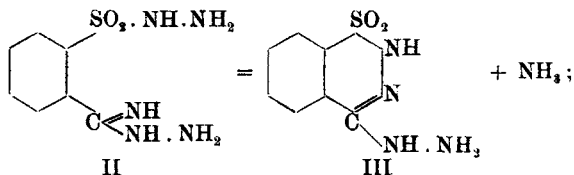
das nur gegen kochendes Wasser und gegen Alkalien empfindlich ist. Das Nitrat ist ein prachtvoll krystallisierendes Salz.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Gütige Privatmitteilung von Herrn Prof. Curtius.

Aber in den meisten bisher beobachteten Fällen vereinigen sich zwei Moleküle Hydrazin unter Ammoniakabspaltung zu Dihydotetrazinen nach der Gleichung:



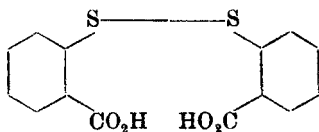
Im vorliegenden Falle konnte auch Ammoniakabspaltung innerhalb eines Moleküls unter Ringschluß eintreten, entsprechend einer der drei Gleichungen:



Wie die Molekulargewichtsbestimmung der Benzalverbindung ergab, verläuft die Reaktion im Sinne einer dieser letztgenannten Gleichungen. Das primär entstehende Hydrazidin (II) verliert also spontan Ammoniak. Von den drei hiernach für das Produkt möglichen isomeren Formeln scheidet IV und V aus, da eine doppelt gebundene N.NH<sub>2</sub>-Gruppe schon durch die Einwirkung von kalter verdünnter Schwefelsäure abgespalten werden sollte, was die Versuche nicht bestätigten. Gegen Formel V spricht auch der Umstand, daß die Substanz sich trotz energischer Behandlung mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung nur mit einem Molekül desselben kondensieren läßt. Demnach dürfte der Verbindung die Formel III zukommen

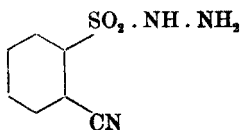
und das innere Anhydrid des *o*-Sulfobenzoessäuredihydrazids vorliegen. In verdünnter Natronlauge ist der Körper löslich; salzbildend ist offenbar das Wasserstoffatom der Sulfamidogruppe.

Wird die Verbindung einige Zeit lang mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, so findet lebhaft Gasentwicklung statt, und es scheidet sich Dithiosalicylsäure,

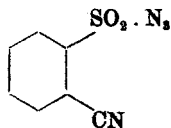


aus. Von dem abgespaltenen Hydrazin kann ein Teil als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Offenbar wird zuerst der Ring geöffnet. An der Carbohydrazidogruppe wird durch Hydrolyse die Carboxylgruppe frei und Hydrazin abgelöst; die Sulphydrazidogruppe zerfällt entsprechend dem Reaktionsschema, das Raschig<sup>1)</sup> gegeben hat, unter Bildung der Sulfinsäuregruppe und unter gleichzeitiger Entwicklung von Stickstoff und Wasserstoff. Darauf treten zwei Moleküle unter Reduktion der Sulfinsäuregruppe durch das Hydrazinchlorhydrat zu Dithiosalicylsäure zusammen.

Da ein Hydrazid von der Formel



bisher nicht erhalten werden konnte, wurde das entsprechende *o*-Cyanbenzolsulfoazid,

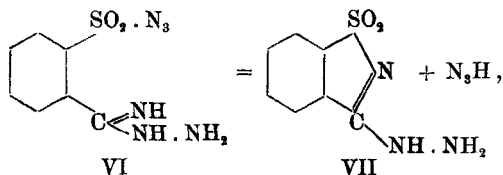


nach dem Verfahren von Forster und Fierz<sup>2)</sup> durch Umsetzung des Chlorids mit Natriumazid dargestellt. Es ist nicht explosiv.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 34, 568 (1910); 37, 214 (1913); Z. angew. Chem. 23, 972 (1910); 26, 134 (1913).

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Soc. 93, 76 u. 669 (1908) und auch folgende Jahrgänge.

o-Cyanbenzolsulfoazid liefert mit Hydrazin das bereits früher<sup>1)</sup> beschriebene Pseudosaccharinhydrazid (VII). Hydrazin wirkt hier also nicht unter Bildung eines Hydrazidins (VI) auf die Cyangruppe, sondern es tritt nach der Gleichung,

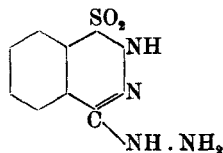


unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure sofort Ring-schluß ein.

Mit der Untersuchung des o-Cyanbenzolsulfoazids bin ich noch beschäftigt.

### Experimentelles.

o-Sulphydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



10 g o-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 100 ccm Benzol gelöst, von kleinen Mengen ungelöster Substanz abfiltriert und 10 g wasserfreies Hydrazin unter guter Kühlung und beständigem Schütteln in kleinen Portionen hinzugegeben. Die Lösung trübt sich, und am Boden des Gefäßes scheidet sich ein schweres Öl ab, das zum Teil fest wird; gleichzeitig macht sich der Geruch von Ammoniak bemerkbar. Die Benzollösung wird abgegossen und der Rückstand über Schwefelsäure völlig zum Erstarren gebracht. Durch schnelles Umkrystallisieren aus heißem Wasser werden ansehnliche Nadeln erhalten, die sich bei 154° unter starker Verpuffung zersetzen.

Das Hydrazid löst sich in Natronlauge und fällt auf Zusatz von Essigsäure unverändert wieder aus. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung werden schon in der Kälte energisch reduziert.

<sup>1)</sup> Dies. Journ. [2] 95, 320 (1917).

184 Schrader: Über Hydrazide und Azide etc.

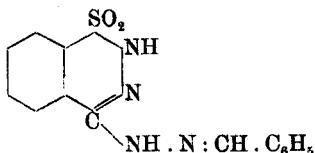
4,540 mg gaben 6,654 mg CO<sub>2</sub> und 1,570 mg H<sub>2</sub>O.  
 4,706 mg gaben 1,120 ccm N bei 23° und 728 mm.  
 0,1467 g gaben 0,1602 g BaSO<sub>4</sub>.

| Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S: |       | Gefunden: |
|--|-------|-----------|
| C  | 39,62 | 39,95 %   |
| H  | 3,77  | 3,87 „    |
| N  | 26,42 | 26,29 „   |
| S  | 15,09 | 14,99 „ . |

In verdünnten Säuren ist das Hydrazid löslich. Wird die saure Lösung nach halbstündigem Stehen mit Benzaldehyd geschüttelt, so ist kein Hydrazin als Benzaldazin nachzuweisen. Es entsteht quantitativ die Benzalverbindung des unveränderten Hydrazids. Vgl. unten.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der gesamte Stickstoff abgespalten. Ein Teil entweicht gasförmig, ein anderer Teil wird als salzsaures Hydrazin losgelöst und kann als Benzaldazin zur Wägung gebracht werden. Der größte Teil wird offenbar zur Reduktion der Sulfogruppe verbraucht. Daneben scheidet sich Dithiosalicylsäure vom Schmp. 280° aus. Zur Kontrolle wurde durch eine Mikrostickstoffbestimmung nachgewiesen, daß die Substanz frei von Stickstoff war.

Benzal-o-sulphydrazido-benzhydrazid-anhydrid,



Zu einer wäßrigen Lösung des o-Sulphydrazidobenzhydrazid-anhydrids wird eine Lösung von Benzaldehyd im Wasser gegeben; die Benzalverbindung scheidet sich beim Schütteln aus. Aus Alkohol werden derbe Prismen vom Schmp. 179° erhalten. Der Körper löst sich gut in Äthylenbromid.

0,2358 g gaben 36,85 ccm N bei 13,5° und 756 mm.

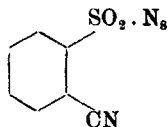
| Berechnet für C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> S: |       | Gefunden: |
|--|-------|-----------|
| N  | 18,66 | 18,52 %.  |

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Äthylenbromid (Konstante 63,20).

0,7793 g gaben in 58,44 g Äthylbromid vom Siedepunkt 129,5°  
0,303° Erhöhung.

Molekulargewicht berechnet 300; gefunden 278.

o-Cyanbenzolsulfoazid,



3 g o-Cyanbenzolsulfochlorid werden in 50 ccm Äther gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 3 g Natriumazid in Wasser 5 Stunden lang geschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit wird abgelassen, noch einmal mit Äther ausgezogen und die vereinigten ätherischen Lösungen mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Äthers im trockenen Luftstrom bleibt das Azid als weiße, krystallinische Masse zurück. Durch Umschmelzen unter niedrig siedendem Petroläther wird es in großen Rhomboedern erhalten, die bei 40° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Xylol. Wird es auf dem Spatel in die Flamme gebracht, so verbrennt es, ohne zu verpuffen.

2,821 mg gaben 0,663 ccm N bei 16° und 735 mm.

Berechnet für  $C_7H_4O_2N_4S$ :  
N 26,92

Gefunden:  
26,85 % .