

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der
Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XIV. Abhandlung.

40. Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren ¹⁾;

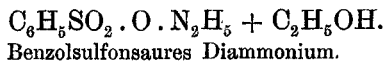
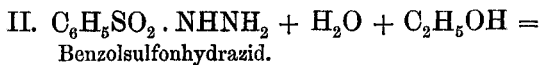
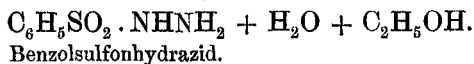
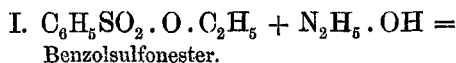
von

F. Lorenzen.

Die zur Darstellung der Hydrazide der aromatischen Carbonsäuren am häufigsten benutzte Reaction, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester der betreffenden Säuren, wobei der Hydrazinrest (NH.NH_2) die Oxalkylgruppe verdrängt, liess erwarten, dass eine analoge Reaction bei den Estern der Benzolsulfon- und Benzolsulfinsäure eintreten würde.

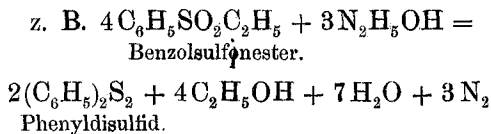
Es ergab sich folgendes:

1. Die Ester der aromatischen Sulfonsäuren $\text{R.SO}_3\text{H}$ erleiden durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat schon beim Stehen in der Kälte eine vollständige Verseifung, indem das jedenfalls zunächst gebildete Hydrazid Wasser aufnimmt und das Diammoniumsalz der betreffenden Sulfosäure entsteht:



¹⁾ Vergl. F. Lorenzen, Ueber Hydrazide von Sulfosäuren. Dissert., Kiel 1896, Druck von Schmidt u. Klaunig; Dies. Journ. [2] 50, 277, (Juli 1894).

2. Die Ester der Sulfinsäuren $R \cdot SO_2H$ — es wurde auch der β -Naphthalinsulfinsäure-Methylester untersucht — werden schon in der Kälte durch die Einwirkung des Hydrazinhydrates nicht allein vollständig verseift, sondern sie zerfallen durch die reducirende Kraft des Diamids nahezu vollständig nach der allgemeinen Gleichung:



in Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$, Alkohol, Wasser und Stickstoff.

Es ist dies eine ähnliche Einwirkung, wie die von Escalles beobachtete von Phenylhydrazin auf Benzolsulfinsäure, wobei durch Reduction Phenyldisulfoxyd entstand.¹⁾

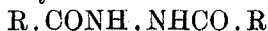
Auch das Amid der Benzolsulfonsäure lieferte nicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat nach der für die Carbonamide allgemein giltigen²⁾ Reaction, bei welcher die Amidgruppe durch den Hydrazinrest $NH \cdot NH_2$ ersetzt wird, das erwartete Benzolsulfonhydrazid. Selbst durch tagelanges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr wird Benzolsulfonamid nicht wesentlich verändert.

Dagegen erhält man die Hydrazide der Sulfonsäuren durch die ebenfalls allgemein gültige Einwirkung der betreffenden Säurechloride auf Hydrazinhydrat, indem ein Wasserstoffatom des Diamids mit dem Halogen des Säurechlorids als Salzsäure austritt, und die beiden Reste sich vereinigen. Z. B.:



Diese Reaction ist allerdings insofern unvortheilhaft, als man zwei Moleküle Hydrazinhydrat benöthigt, deren eines zur Sättigung der entstehenden Salzsäure Verwendung findet.

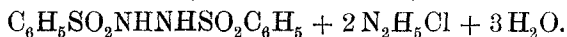
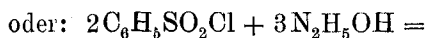
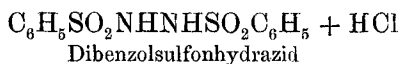
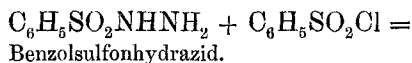
Auch die den Dihydraziden der Carbonsäuren



¹⁾ Ber. 18, 893.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 276.

entsprechenden Disulfonhydrazide konnten durch Einwirkung der Sulfochloride auf das primäre Sulfonhydrazid, oder durch Einwirkung von zwei Molekülen Sulfochlorid auf drei Moleküle Hydrazinhydrat gewonnen werden. Z. B.:



Da das Phenylthionylchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCl}$ bis jetzt nicht dargestellt worden ist, konnte leider dasselbe nicht mit Hydrazinhydrat in Reaction gebracht werden, um das, wie oben bemerkt, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfinsäureester nicht darstellbare Benzolsulfonhydrazid zu gewinnen.

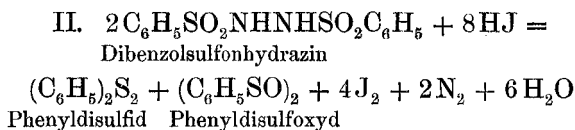
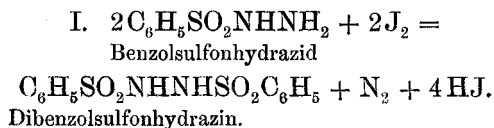
Es wurden daher Versuche angestellt, Benzolsulfonhydrazid durch Reduction aus dem Benzolsulfonhydrazid zu erhalten.

Letzteres wurde durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub, mit Natriumamalgam, oder mit hydroschwefligsaurem Natrium in der Kälte jedoch fast gar nicht angegriffen; in der Wärme trat weiter gehende Reduction ein unter völliger Zersetzung des Hydrazids. Bei Versuchen, Sulfonhydrazid mit Hydrazinhydrat oder essigsauerm Hydrazin in der Wärme zu reduciren, bildeten sich zwar kleine Mengen Benzolsulfinsäure, doch gelang es trotz wiederholter Versuche nie, das gewünschte Benzolsulfonhydrazid zu erhalten.

Die dargestellten primären Hydrazide, das Benzolsulfonhydrazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ und das β -Naphthalinsulfonhydrazid $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHNH}_2$ sind gut krystallisirende, farblose Körper, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind, von heissem etwas leichter aufgenommen, aber ziemlich rasch zersetzt werden. Man lässt sie aus heissem Alkohol, worin sie leicht löslich sind, durch Abkühlen krystallisiren. Von Aether, Benzol etc. werden sie nicht aufgenommen. Durch verdünnte Säuren werden die Sulfonhydrazide erst beim Kochen in ihre Componenten gespalten. Von Alkalien werden sie leichter angegriffen.

Wie alle primären Säurehydrazide reduciren die Sulfonhydrazide ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Abscheidung eines Silberspiegels, ebenso Fehling'sche Lösung. Quecksilberoxyd wird durch sie in Quecksilber überführt.

In einzelnen Reactionen, z. B. bei der Einwirkung von Jod, oder beim Erhitzen für sich, zeigen die primären Sulfonhydrazide ein abweichendes Verhalten von dem der Hydrazide der Carbonsäuren. Während bei letzteren Jod zu Jodwasserstoffsäure reducirt wird und unter Stickstoffentwicklung eine Oxydation zu Dihydrazid eintritt, wie zuerst beim Benzhydrazid beobachtet wurde¹⁾, wirkt Jod auf die Sulfonhydrazide derart ein, dass dieselben zum grössten Theil in Disulfide, z. B. Benzolsulfonhydrazid in Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, übergeführt werden. Die Bildung des Disulfids lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass die zunächst entstehende Jodwasserstoffsäure die Sauerstoffatome der Sulfogruppen eliminirt, wobei Jod wieder regenerirt wird, wie solches thatsächlich der Fall ist. Dieser Vorgang lässt sich folgendermassen formuliren:



wenn man annimmt, das neben Phenyldisulfid auch Phenylsulfoxid entsteht. Letzteres konnte allerdings nicht aus den Reactionsprodukten isolirt werden.

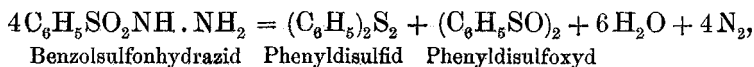
Beim Erhitzen für sich vereinigen sich bekanntlich 2 Mol. Benzhydrazid unter Abspaltung von Diamid zu Dibenzoylhydrazin²⁾, erhitzt man dagegen die hier beschriebenen Sulfonhydrazide etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt zwar lebhaft Stickstoffentwicklung ein, aber die entstehenden Dihydrazide erleiden gleichzeitig energische Reduction. Die

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 281, 300.

²⁾ Das. S. 281.

Sauerstoffatome der Sulfurylgruppen werden durch den Wasserstoff des Hydrazinrestes zum grössten Theil als Wasser eliminiert, und so entstehen überwiegend auch hier wieder die Disulfide der betreffenden Kohlenwasserstoffe.

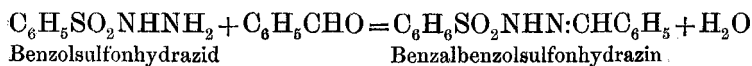
Man kann diesen Vorgang wieder folgendermassen formuliren, z. B.:



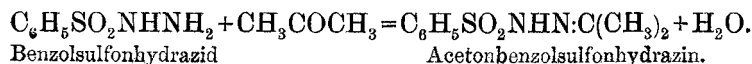
wenn man annimmt, dass neben den Disulfiden noch sauerstoffhaltige Verbindungen, als welche die Disulfoxyde, oder auch die Sulfinsäuren, oder ein Gemenge beider denkbar wären, entstehen können, eine Annahme, welche um so wahrscheinlicher ist, als der vorhandene Wasserstoff zur völligen Entfernung des Sauerstoffs nicht ausreicht. Auch hier konnte aber eine derartige sauerstoffhaltige Verbindung nicht isolirt werden. Eine ähnliche Reduction der Sulfurylgruppen erleiden die Sulfonhydrazide, wie auch die meisten Derivate derselben, wenn man sie mit concentrirten Alkalien kocht. Die Reduction wird dabei durch die Spaltung in Säuresalz und Hydrazinhydrat bewirkt.

Wie die primären Carbonhydrazide, besitzen auch die Sulfonhydrazide noch basischen Charakter. Sie bilden mit Säuren Salze, welche allerdings schon in wässriger Lösung leicht dissociiren. Andererseits sind die Sulfonhydrazide wie jene befähigt, mit Basen Salze zu bilden, indem ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom gegen Metall ausgetauscht wird. Auch diese Salze zerfallen in wässriger Lösung leicht unter Abscheidung der schwer löslichen Hydrazide.

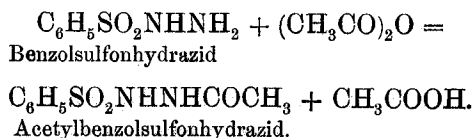
Analog den primären Carbonhydraziden sind die Sulfonhydrazide zur Condensation mit 1 Mol. Aldehyd oder Keton unter Wasserabspaltung befähigt. Z. B.:



oder:



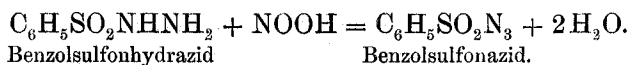
Durch Essigsäure-Anhydrid wird, wie beim Benzhydrazid, schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest eingeführt. Z. B.:



Derartige Condensationsprodukte sind farblose, krystallinische Körper, welche in Wasser schwer löslich sind, aber aus heissem Alkohol krystallisirt erhalten werden können. In Aether sind sie mit Ausnahme der Benzalverbindungen sehr wenig löslich. Durch Säuren werden sie in der Wärme leicht unter Wasseraufnahme in ihre Componenten gespalten.

Die Disulfonhydrazide $\text{R}.\text{SO}_2\text{NHNHSO}_2.\text{R}$, von denen das Dibenzolsulfonhydrazid zuerst von O. Hinsberg¹⁾ aus Hydrazinsulfat, Alkali und Benzolsulfochlorid gewonnen worden ist, sind farblose, krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche, hochschmelzende Substanzen, welche aus heissem Alkohol oder Eisessig krystallisirt erhalten werden. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden diese Körper nur schwierig angegriffen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonhydrazide erhält man die betreffenden Sulfonazide, indem die Componenten sich unter Wasserabspaltung mit einander vereinigen. Z. B.:



Die Sulfonazide sind niedrig schmelzende oder flüssige, flüchtige, schwach gelbgefärbte Körper von nicht sehr intensivem Geruch. Dieselben verpuffen beim Erhitzen ohne besondere Detonation.

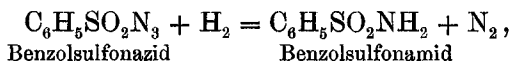
Im Gegensatz zu den Carbonaziden werden die Sulfonazide weder beim Erhitzen mit Wasser oder

¹⁾ Ber. 27, 601.

Alkohol, selbst nicht unter Druck verändert, noch durch Brom angegriffen. Jedenfalls tritt keine Umlagerung zu carbanilartigen Körpern, wie bei den Carbonaziden, unter Stickstoffentwicklung ein. Durch energische Einwirkung der angegebenen Mittel werden die Sulfonazide unter Abscheidung kohliger oder schmieriger Zersetzungsprodukte völlig zerstört.

Bekanntlich werden die Chloride der Sulfosäuren, welche mit den entsprechenden Aziden verglichen werden müssen, viel schwieriger durch verseifende Mittel angegriffen, wie die entsprechenden Carbonsäurechloride. Durch Einwirkung von Alkalien wird in der That auch aus den Sulfonaziden nur schwierig Stickstoffalkali abgespalten.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte werden diese Azide in die Amide der betreffenden Säuren und Stickstoff übergeführt; z. B.:



daneben entstehen geringe Mengen von Ammoniak und Hydrazinhydrat.

Die Hydrazide der hier untersuchten Sulfonsäuren, wie die meisten ihrer Derivate, zeigen, namentlich bei langsamem Erwärmen, keinen scharfen Schmelzpunkt, da schon kurz vor dem eigentlichen Schmelzen eine allmähliche Zersetzung unter Sintern beginnt.

Benzolsulfonhydrazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHNH}_2$.

In reichlich 2 Mol. Hydrazinhydrat, die man mit wenig Wasser verdünnt, wird ziemlich schnell unter Schütteln oder Umrühren eine Lösung von 1 Mol. neutralen Benzolsulfchlorids in wenig absolutem Alkohol eingetragen. Die Menge des Alkohols muss genügen, das Sulfochlorid beim Eingiessen in die wässrige Lösung gelöst zu erhalten, da sich andererseits leicht Dibenzolsulfonhydrazin bildet. Es erfolgt lebhafte Erwärmung, welche man nach geschehener Eintragung durch Kühlen mit Wasser mildert, da das Hydrazinhydrat sonst leicht reducirend einwirkt. Das Produkt krystallisirt beim völligen Erkalten der Lösung in grossen Tafeln oder Prismen, welche fast rein sind, vor dem Umkrystallisiren jedoch zweck-

mässig durch Waschen mit etwas Wasser, Alkohol und Aether von anhaftender Mutterlauge getrennt werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausäthern noch eine ziemliche Menge Benzolsulfonhydrazid, da sich dasselbe bei Gegenwart von Alkohol etwas in Aether löst, während es für sich allein fast gar nicht von letzterem aufgenommen wird. Die Ausbeute kommt auf diese Weise der Theorie sehr nahe, wenn man mit Mengen von höchstens 10 Grm. Benzolsulfochlorid arbeitet.

Der Körper entsteht ebenfalls beim Eintragen von Benzolsulfochlorid in reines Hydrazinhydrat unter starkem Rühren, wobei die Masse unter heftiger Erwärmung zu einem Brei von Benzolsulfonhydrazid erstarrt, oder auch beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit Benzolsulfochlorid. In letzterem Falle entsteht jedoch leicht Dibenzolsulfonhydrazin.

Benzolsulfonhydrazid wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist. Da es aber bei längerem Kochen mit Alkohol leicht Zersetzung in Dibenzolsulfonhydrazin, weiter auch Reduction erleidet, so wird die Lösung sofort gekühlt. Es scheiden sich dann beim Stehen schön ausgebildete, farblose Krystalle ab, welche bei 104° — 106° unter lebhafter Gasentwicklung und vorherigem Sintern schmelzen.

Benzolsulfonhydrazid ist in Wasser nur sehr schwer löslich, es erleidet beim längeren Erhitzen damit leicht Zersetzung in wenig Dibenzolsulfonhydrazin und Reductionsprodukte, unter denen Benzolsulfinsäure und Ammoniak nachgewiesen wurden. Benzolsulfonhydrazid krystallisirt aus Wasser in glänzenden Schuppen. Von Aether, heissem Benzol oder Chloroform wird es nur sehr wenig aufgenommen, gar nicht von Ligroin oder Schwefelkohlenstoff.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte allmählich unter Spiegelbildung reducirt, wobei Stickstoff entweicht, ebenso Fehling'sche Lösung; Quecksilberoxyd unter Abscheidung von Quecksilber. Platinchlorid wird in Platinchlorür oder auch in metallisches Platin übergeführt.

Benzolsulfonhydrazid ist gegen verdünnte Säuren bei kürzerem Kochen beständig. Löst man es dagegen in conc. Schwefelsäure in der Kälte auf, so fällt beim Verdünnen mit

168 Lorenzen: Hydrazide u. Azide aromat. Sulfosäuren.

Wasser Hydrazinsulfat aus. Beim Kochen mit Alkalien wird es gespalten, doch wirkt hierbei das frei werdende Hydrazinhydrat reducirend ein, so dass grössere Mengen von Benzolsulfinsäure neben Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

0,2967 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,4543 Grm. CO_2 und 0,1287 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1239 Grm. C und 0,0143 Grm. H.

0,2056 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 759 Mm. und 16° ; entsprechend 0,0336 Grm. N.

0,3140 Grm. gaben nach Carius 0,4221 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,05797 Grm. S.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{NHNH}_2$:		Gefunden:
C ₆	72	41,86 C	41,76 % C
H ₅	8	4,65 H	4,82 „ H
N ₂	28	16,28 N	16,32 „ N
S	32	18,61 S	18,46 „ S
O ₃	32	18,60 O	18,64 „ O
M	172	100,00	100,00 %.

Benzolsulfonamid und Hydrazinhydrat.

Benzolsulfonamid wurde weder durch zwölfstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat in concentrirter alkoholischer Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr, noch beim Kochen mit Hydrazinhydrat allein in Benzolsulfonhydrazid übergeführt. Die Substanz blieb zum grössten Theil unverändert, geringe Mengen wurden reducirt.

Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat.

Lässt man Benzolsulfonsäuremethylester in alkoholischer Hydrazinhydrat-Lösung längere Zeit stehen — schon beim Zusammengiessen der Componenten tritt geringe Erwärmung ein —, so scheiden sich grosse, tafelige Krystalle aus, welche nicht das Hydrazid, sondern das Diammoniumsalz der Benzolsulfonsäure von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H})_2\text{N}_2\text{H}_4$ darstellen. Aus der eingedampften Mutterlauge fällt auf Zusatz von Aether das Salz $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\cdot\text{N}_2\text{H}_5$ in sehr geringer Menge aus. Dieselben Salze wurden neben etwas Benzolsulfinsäure durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den alkoholfreien Ester in der Kälte erhalten.

Erwärmt man Benzolsulfonsäuremethylester mit Hydrazinhydrat, so erfolgt Reduction, welche zu Benzolsulfinsäure und merkaptanartig riechenden Substanzen führt.

0,3105 Grm. der tafeligen Krystalle gaben, mit CuO verbrannt, 22,5 Ccm. N bei 19° und 744 Mm.; entsprechend 0,025308 Grm. N.

Berechnet für $(C_6H_5SO_3H)_2N_2H_4$:			Gefunden:
N ₂	28	8,05	8,15 %.

0,2779 Grm. des zweiten Salzes gaben, mit CuO verbrannt, 36,3 Ccm. N bei 21° und 760 Mm.; entsprechend 0,041327 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_5SO_3 \cdot N_2H_5$:			Gefunden:
N ₂	28	14,74 N	14,87 % N.

Benzolsulfonhydrazid und Jod.

Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Hydrazids entsteht lebhafte Stickstoffentwicklung, wobei jedoch die Flüssigkeit nicht entfärbt wird, wie solches bei der Einwirkung von Jod auf Carbonsäurehydrazide der Fall ist. Man erhält statt des Dihydrazids zum grössten Theil Phenyldisulfid. Bei dieser Reaktion wird sämmtlicher Stickstoff abgespalten, wie folgender Versuch beweist.

0,2 Grm. Hydrazid wurden mit 0,3 Grm. Jod in alkoholischer Lösung gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wurde. Erhalten wurden 27,5 Ccm. N bei 18° und 765 Mm.; entsprechend 0,0319 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2$:			Gefunden:
N ₂	28	16,28 N	15,98 % N.

Das in grösserer Menge entstehende Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$ wurde durch seinen Schmelzp. 61° und seine Ueberführung in Thiophenol und Benzolsulfinsäure durch alkoholisches Kali identificirt.

Verhalten des Benzolsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich.

Wird Benzolsulfonhydrazid im Oelbad vorsichtig bis auf 140° erwärmt, so tritt lebhafte Stickstoffentwicklung ein, die von einer Abspaltung von Wasser, welches sich oben an den kälteren Theilen des Gefässes in kleinen Tröpfchen ansammelt, begleitet ist.

Der Körper erleidet dabei Reduktion. Ein goldgelbes Oel bleibt zurück, welches in feinen Nadeln krystallinisch er-

starzt. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wurden hieraus grössere Mengen von Phenyldisulfid isolirt, welche bei 61° schmolzen. Auch bei dieser Reaction wird, im Gegensatz zu dem Verhalten der Carbonsäurehydrazide beim Erhitzen, der Gesamtstickstoff abgespalten.

0,2 Grm. Hydrazid gaben 26 Ccm. N bei 13° und 765 Mm.; entsprechend 0,03093 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2$:	Gefunden:
N ₂	28	16,28 N
		15,46 % N.

Nach den sowohl für die Einwirkung von Jod auf Benzolsulfonhydrazid, wie für das Verhalten des Körpers beim Erhitzen oben aufgestellten Gleichungen müssen kleinere Mengen noch sauerstoffhaltiger Schwefelverbindungen nebenher entstehen. Doch gelang es nur einmal, Spuren von Benzolsulfinsäure durch ihren Schmelzpunkt von 83° bei derartigen Reactionen nachzuweisen. Die Trennung dieser Verbindungen von den in der Hauptmenge entstehenden Disulfiden stösst wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse auf Schwierigkeiten.

Salzsaures Benzolsulfonhydrazid, $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Benzolsulfonhydrazid in absolutem Alkohol mit einem kleinen Ueberschuss an alkoholischer oder ätherischer Salzsäure und darauf mit viel trockenem Aether, so entsteht eine starke Trübung, welche bei längerem Stehen in feinnadelige Krystallbüschel übergeht. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindunsten nur noch kleine Mengen desselben Körpers. Das Salz bildet sich ebenfalls beim Verreiben des Hydrazids mit alkoholischer oder concentrirter wässriger Salzsäure. Es krystallisirt aus wenig Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 150° — 152° unter Gasentwicklung schmelzen.

In kleinen Mengen Wasser ist es ebenfalls löslich, dissociirt aber beim Verdünnen der Flüssigkeit.

0,3023 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2053 Grm. $AgCl$; entsprechend 0,0508 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$:	Gefunden:
Cl	35,5	17,03 Cl
		16,80 % Cl.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Benzolsulfonhydrazid, oder zu derselben Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so erfolgt lebhaft Stickstoffentwicklung. Es fällt ein gelber, pulveriger, zuweilen auch harziger Körper aus, dessen Platingehalt jedoch, da die Substanz in Folge ihrer Zersetzlichkeit sich nicht umkrystallisiren lässt, trotz wiederholter Versuche, auf das zu erwartende Platinchlorürdoppelsalz $(C_6H_5SO_2NHNH_2HCl)_2PtCl_2$ nicht genau stimmte.

Natriumsalz des Benzolsulfonhydrazids,
 $C_6H_5SO_2NNaNH_2$.

Man erhält diesen Körper in reinem Zustande, wenn man zu einer kalten Lösung von Benzolsulfonhydrazid in wenig absolutem Alkohol eine Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol setzt. Beim Zufügen von etwas trockenem Aether zu der Flüssigkeit fällt ein weisser, pulveriger Körper aus, dessen Menge sich beim Stehen der Lösung vermehrt. Die Substanz wird abgesaugt, mit trockenem Alkohol und Aether gewaschen und bildet nach dem Trocknen in vacuo weisse, glänzende Schuppen, die nicht besonders hygroskopisch sind und beim Erhitzen sich allmählich unter Gasentwicklung zersetzen.

In wenig Wasser löst sich das Salz klar auf. Beim Verdünnen fällt jedoch das Hydrazid aus, ebenso beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure.

Ein Versuch, mittelst Jod das Natrium herauszunehmen und die beiden Reste zu vereinigen, schlug fehl.

0,3925 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1440 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,0466 Grm. Na.

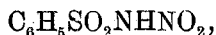
	Berechnet für $C_6H_5SO_2NNaNH_2$:	Gefunden:
Na	23	11,86 Na
		11,87 % Na.

Benzalbenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5$.

Fügt man zu verdünnter alkoholischer Lösung von Benzolsulfonhydrazid die für 1 Mol. berechnete Menge Benzaldehyd, so entsteht eine milchige Trübung. Bei längerem Schütteln der Lösung scheidet sich das gebildete Benzalbenzolsulfonhydrazid in weissen Flocken ab. Löst man diese in siedendem Alkohol und spritzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu,

so krystallisirt die Substanz in farblosen Nadeln mit gelblichem Schimmer, welche bei 110° — 112° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist in Aether und Alkohol leicht löslich, sehr schwer in siedendem Wasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Benzaldehyd abgespalten. Bei längerer Einwirkung der letzteren bilden sich merkaptanartig riechende Körper. Eine ähnliche Reduction und Spaltung erleidet der Körper beim Kochen mit concentrirten Alkalien.

Benzalbenzolsulfonhydrazin wurde auch schon von O. Hinsberg¹⁾ durch Reduction des Benzolsulfonnitramids,



und Ausschütteln der Lösung mit Benzaldehyd erhalten. Das freie Hydrazid konnte von ihm aus der Benzaldehydverbindung nicht erhalten werden.

0,2689 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,5906 Grm. CO_2 und 0,1161 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1611 Grm. C und 0,0129 Grm. H.

0,2310 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22 Ccm. N bei 18° und 747 Mm.; entsprechend 0,02497 Grm. N.

0,2928 Grm. gaben nach Carius 0,2735 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,0375 Grm. S.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHN}:\text{CHC}_6\text{H}_5$:			Gefunden:
C_{13}	156	60,00 C	59,91 % C
H_{12}	12	4,61 H	4,80 „ H
N_2	28	10,77 N	10,81 „ N
S	32	12,31 S	12,81 „ S
O_2	32	12,31 O	11,67 „ O
M	260	100,00	100,00 %.

Aceton-Benzolsulfonhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

Benzolsulfonhydrazid condensirt sich schon in wässriger Lösung mit Aceton, wobei man der vollständigeren Umsetzung halber besser die Flüssigkeit bis zum schwachen Sieden erwärmt. Der Körper fällt beim Erkalten in weissen Flocken aus. Ein reineres Produkt erhält man, wenn gepulvertes Benzolsulfonhydrazid mit wenig Aceton übergossen wird, wobei die Substanz sich unter Erwärmung auflöst. Beim Verdunsten des überschüssigen Acetons scheiden sich glashelle Krystalle in rhombenähnlichen Tafeln ab. Dieselben werden am besten aus heissem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind,

¹⁾ Ber. 27, 600.

unter Zuspitzen von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisirt. Es erscheinen glänzende Blättchen, welche bei 143° — 145° unter Gasentwicklung schmelzen und in Wasser nahezu unlöslich sind.

Durch Kochen der Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure wird Aceton abgespalten.

0,1712 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,3208 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0875 Grm. C und 0,0100 Grm. H.

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 760,5 Mm. und $20,5^{\circ}$; entsprechend 0,01577 Grm. N.

0,2146 Grm. gaben nach Carius 0,2415 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,03317 Grm. S.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHN}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$:			Gefunden:
C_6	108	50,95 C	51,11 % C
H_{12}	12	5,66 H	5,84 „ H
N_2	28	13,21 N	13,55 „ N
S	32	15,09 S	15,46 „ S
O_2	32	15,09 O	14,04 „ O
M	212	100,00	100,00 %.

Acetyl-Benzolsulfonhydrazin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}.\text{COCH}_3$.

Uebergiesst man Benzolsulfonhydrazid mit Essigsäure-Anhydrid, so löst es sich unter starker Erwärmung auf. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem farblosen Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Der Körper fällt beim Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln aus, welche bei 183° — 184° unter Gasentwicklung schmelzen.

Acetylbenzolsulfonhydrazin wurde auch durch Kochen von Benzolsulfonhydrazid mit Eisessig erhalten, doch tritt hierbei leicht Zersetzung ein.

In Wasser ist Acetylbenzolsulfonhydrazin ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln. Von Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen.

0,1985 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,3253 Grm. CO_2 und 0,0859 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0887 Grm. C und 0,00954 Grm. H.

0,1807 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,2 Ccm. N bei 748 Mm. und 20° ; entsprechend 0,02386 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHNH}.\text{COCH}_3$:			Gefunden:
C_8	96	44,86 C	44,69 % C
H_{10}	10	4,67 H	4,81 „ H
N_2	28	13,08 N	13,21 „ N.

Dibenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5 \cdot SO_2NHNHSO_2 \cdot C_6H_5$.

Dibenzolsulfonhydrazin erhält man sowohl durch Einwirkung von 1 Mol. Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfonhydrazid, indem man eine wässrige Lösung des Hydrazids mit alkoholischem Sulfochlorid ausschüttelt, als auch, indem man die beiden Körper direkt unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbad auf einander einwirken lässt. In letzterem Falle darf man allerdings nicht zu lange erwärmen, da sonst unter Stickstoffentwicklung Reduction wie bei dem primären Hydrazid eintritt. Das Dihydrazin entsteht auch aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat in verdünnter alkoholischer Lösung ¹⁾.

Symmetrisches Dibenzolsulfonhydrazin krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, in welchen Mitteln es schwer löslich ist, in glänzenden Nadeln, die bei 228° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Schon vorher sintern sie etwas zusammen. ²⁾ Auch aus heissem Eisessig wird der Körper in feinen, glänzenden Nadeln erhalten.

Ammonikalisches Silbernitrat, sowie Fehling'sche Lösung werden in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller reducirt. Jod erzeugt beim Eintragen in eine alkoholische Lösung der Substanz Stickstoffentwicklung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt nur sehr langsam Spaltung ein. In Alkalien löst sich das Dihydrazin schon in der Kälte; beim Kochen damit wird unter Stickstoffentwicklung Benzolsulfinsäure gebildet.

0,1831 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 Cem. N bei 24° und 761 Mm.; entsprechend 0,01695 Grm. Grm. N.

0,2321 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3916 Grm. CO_2 und 0,0841 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1068 Grm. C und 0,0094 Grm. H.

Berechnet auf $C_6H_5SO_2 \cdot NHNH \cdot SO_2C_6H_5$:			Gefunden:
C_{12}	144	46,15 C	46,02 % C
H_{12}	12	3,85 H	4,05 „ H
N_2	28	8,98 N	9,25 „ N.

Benzolsulfonazid, $C_6H_5SO_2N_3$.

1 Mol. Benzolsulfonhydrazid wird unter möglichst geringer Erwärmung, um Zersetzung zu vermeiden, in viel Wasser ge-

¹⁾ Ber. 27, 601.

²⁾ O. Hinsberg fand den Schmelzp. ca. 245° .

löst, oder durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung des Hydrazids in Wasser zur Lösung gebracht und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Säuert man darauf die gut gekühlte Flüssigkeit mit Essigsäure an, so entsteht sofort eine milchige Trübung, welche beim Schütteln das entstandene Benzolsulfonazid in hellgelben Oeltröpfchen absetzt. Letztere werden mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit etwas Soda und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch vorsichtiges Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches in einer Kältemischung bei gewöhnlichem Druck nicht erstarrte. Die Ausbeute beträgt reichlich 90 % der Theorie.

Das Oel hat einen schwach süsslichen Geruch und verpufft nicht besonders heftig beim Erhitzen über freier Flamme. An der Luft verflüchtigt es sich allmählich, ist dagegen mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig.

Benzolsulfonazid löst sich leicht in Aether, Alkohol oder Chloroform. Beim anhaltenden Kochen in mässig verdünnten Säuren oder Alkalien tritt im Gegensatz zu der leichten Verseitbarkeit der Carbonazide nur sehr langsam Spaltung ein in Benzolsulfonsäure und Stickstoffwasserstoffsäure, welche letztere leicht durch die explosiven Eigenschaften des aus der Flüssigkeit gefällten Silbersalzes nachgewiesen werden konnte.

Trotz wiederholter Versuche gelang es, wie schon oben gesagt wurde, nicht, Benzolsulfonazid durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder Brom in der für die Carbonsäureazide so charakteristischen Weise umzulagern. Die Versuche mit Alkohol und Wasser wurden sowohl im geschlossenen Rohr bis 100° als auch durch Kochen am Rückflusskühler ausgeführt. Das Azid blieb unverändert. Erst bei circa zwanzig Stunden langer Einwirkung war eine Veränderung der Substanz unter Abscheidung von braunen, kohligen oder harzigen Massen eingetreten. Die Spaltung mit Brom wurde durch Kochen in Chloroform versucht, doch war auch hier nach sechsstündigem Kochen noch keine Stickstoffabspaltung, oder irgend welche Veränderung des Azids eingetreten.

0,2503 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,3615 Grm. CO_2 und 0,0693 Grm. H_2O ; entsprechend 0,0986 Grm. C und 0,0077 Grm. H.

176 Lorenzen: Hydrazide u. Azide aromat. Sulfosäuren.

0,2800 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 56,1 Ccm. N bei 17° und 757 Mm.; entsprechend 0,06484 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2N_3$:		Gefunden:
C ₆	72	39,34 C	39,39 % C
H ₅	5	2,73 H	3,07 „ H
N ₃	42	22,95 N	23,16 „ N.

Reduction des Benzolsulfonazids.

In Aether gelöstes Benzolsulfonazid wurde mit etwas Eisessig und darauf unter Wasserkühlung mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt, und so während zwölf Stunden stehen gelassen. Die abgesaugte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen blättrigen, weissen Körper. Weitere Mengen derselben Substanz erhält man, wenn man den überschüssigen Zinkstaub mit Wasser auszieht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat eindampft. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in Blättern, welche bei 152°—153° schmelzen. Dieser Körper ist das schon bekannte Benzolsulfonamid, $C_6H_5SO_2NH_2$. Nebenher entstehen Stickstoff, geringe Mengen Ammoniak und Spuren von Hydrazin.

0,2187 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,5 Ccm. N bei 22° und 754 Mm.; entsprechend 0,01966 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NH_2$:		Gefunden:
N	14	8,92 N	8,99 % N.

Versuche zur Nitrirung des Benzolsulfonhydrazids.

Trägt man Benzolsulfonhydrazid in eine stark gekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter langsam ein, so erleidet die Substanz theilweise Zersetzung. Giesst man das Produkt in viel Wasser, so scheidet sich eine grössere Menge Benzolsulfonazid in Oeltropfen aus.

In eiskalter concentrirter reiner Salpetersäure löst sich das Hydrazid. Verdünnt man jedoch die Flüssigkeit mit Wasser, erhält man auch hier nur kleine Mengen des Azids, keine Nitroverbindung.

Benzolsulfonsaures Diammonium, $C_6H_5SO_3 \cdot N_2H_5$.

Dieses bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfonsäuremethylester durch Eindampfen der Mutterlauge er-

haltene Salz wurde ebenfalls dargestellt durch Zusammenmischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfonsäure in alkoholischer Lösung. Aus dieser Lösung wird das Salz durch Aether ausgefällt. Die vorsichtig eingedampfte Mutterlauge hinterlässt einen öligen Rückstand, welcher durch Uebergiessen mit Aether im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die Substanz wird durch Lösen in warmem absolutem Alkohol und Wiederfällen mit Aether in feinen Nadelbüscheln erhalten.

Benzolsulfonsaures Diammonium ist in verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich, äusserst leicht in Wasser und sehr hygroskopisch. Er schmilzt gegen 175° unter vorheriger Zersetzung.

Der Körper verhält sich ganz wie ein Diammoniumsalz. Benzaldehyd giebt beim Schütteln in wässriger Lösung Benzalazin; Schwefelsäure fällt Hydrazinsulfat.

0,1540 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,4 Ccm. N bei $13,5^{\circ}$ und 754 Mm.; entsprechend 0,022694 Grm. N.

0,7130 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,7702 Grm. Benzalazin ($C_6H_5CH_2$) $_2N_2$; entsprechend 0,1185 Grm. N_2H_4 .

Berechnet auf $C_6H_5SO_3N_2H_5$:		Gefunden:
N_2	28	14,74 N
N_2H_4	32	16,62 „ N_2H_4 .

Zweimal-benzolsulfonsaures Diammonium, $(C_6H_5SO_3H)_2 \cdot N_2H_4$

Dieses aus Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat erhaltene Salz wurde ebenfalls aus dem durch Neutralisiren von Hydrazinhydrat mit Benzolsulfonsäure gewonnenen benzolsulfonsauren Diammonium, $C_6H_5SO_3 \cdot \frac{1}{2}N_2H_5$, durch Zusatz eines zweiten Moleküls Benzolsulfosäure in absolut-alkoholischer Lösung dargestellt.

Das Salz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, welche bei 275° noch nicht geschmolzen sind, bei ca. 250° aber allmählich anfangen sich zu zersetzen.

Dasselbe Salz wurde ferner noch erhalten durch Neutralisiren zweier Moleküle Benzolsulfosäure mit einem Molekül Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung, wobei etwas Erwärmung eintritt, und der Körper nach dem Erkalten sofort auskrystallisirt.

Zweimal-benzolsulfonsaures Diammonium ist in Wasser sehr leicht löslich. Benzaldehyd fällt Benzalazin, Schwefelsäure Hydrazinsulfat.

0,1908 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 Ccm. N bei 15° und 755 Mm.; entsprechend 0,015473 Grm. N.

0,9357 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,5460 Grm. Benzalazin; entsprechend 0,0840 Grm. N_2H_4 .

Berechnet für $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$:			Gefunden:
N_2	28	8,05 N	8,11 % N
N_2H_4	32	9,19 N_2H_4	8,98 „ N_2H_4 .

Zweifach-benzolsulfinsaures Diammonium,
 $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$.

Durch Zinkstaub und Eisessig wurde Benzolsulfonhydrazid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei langem Stehen nicht angegriffen. In der Wärme bildet sich etwas Benzolsulfinsäure und bei längerem Kochen tritt völlige Zersetzung ein. Ebenso verhält sich der Körper in absolut-alkoholischer Lösung gegen 4procent. Natriumamalgam, welches in der Kälte nur das Natriumsalz des Hydrazids bildet.

Bei Reductionsversuchen mit essigsauerm Hydrazin trat in der Wärme allmähliche Stickstoffentwicklung ein; es wurde etwas Benzolsulfinsäure gebildet. Freies Hydrazinhydrat wirkt beim Kochen auf eine alkoholische Lösung des Hydrazids etwas energischer; aus der Lösung wurde bei diesem Versuch ebenfalls Benzolsulfinsäure isolirt. Dampft man die Lösung jedoch vorsichtig auf dem Wasserbade ein und nimmt den ausgefallenen Körper mit heissem absolutem Alkohol auf, so krystallisirt daraus in Blättchen das Diammoniumsalz der Benzolsulfinsäure von der Formel: $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$.

0,7174 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 58,2 Ccm. N bei 24° und 763 Mm.; entsprechend 0,06553 Grm. N.

Berechnet für $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$:			Gefunden:
N_2	28	8,86 N	9,13 % N.

Dieses Salz enthält man ebenfalls durch Neutralisiren von Benzolsulfinsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, wobei jedoch infolge der eintretenden lebhaften Erwärmung der Masse ein grosser Theil unter Reduction zersetzt wird.

In besserer Ausbeute entsteht das Salz unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol als Lösungsmittel ohne Erwärmung. Es wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet so glänzende Blättchen, welche bei 139° — 141° unter Zersetzung schmelzen.

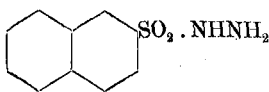
In Aether ist zweifach-benzolsulfinsaures Diammonium kaum, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin. Aus der Mutterlauge lässt sich Benzolsulfinsäure mit Aether extrahiren.

0,3405 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,1 Cem. N bei 18° und 770 Mm.; entsprechend 0,03055 Grm. N.

0,5359 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,3039 Grm. Benzalazin; entsprechend 0,04675 Grm. N_2H_4 .

Berechnet für $(C_6H_5SO_3H)_2N_2H_4$:			Gefunden:
N_2	28	8,86 N	8,97 % N
N_2H_4	32	10,13 N_2H_4	8,73 „ N_2H_4 .

β -Naphtylsulfonhydrazid,



Eine Lösung von 10 Grm. β -Naphtylsulfochlorid in wenig Alkohol wird unter Schütteln ziemlich rasch zu 4,6 Grm. Hydrazinhydrat, ebenfalls in wenig Alkohol gelöst, gefügt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des Hydrazids. Weitere Mengen lassen sich aus der Mutterlauge durch Wasser flockig-weiss fällen. Besser versetzt man jedoch, um ein reineres Produkt zu erreichen, die ursprüngliche, heisse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, woraus dann beim Erkalten β -Naphtylsulfonhydrazid in feinen Nadeln ausfällt. Aus der verdünnten alkoholischen Mutterlauge lassen sich, wie beim Benzolsulfonhydrazid, noch kleinere Mengen des Körpers durch Ausäthern gewinnen. Es empfiehlt sich, bei Darstellung dieses Hydrazids ebenfalls nur mit kleineren Mengen zu arbeiten, wobei man reichlich 90 % Ausbeute erzielt.

Zur Reinigung löst man die Verbindung, ohne lange zu erwärmen, in wenig heissem Alkohol und kühlt sofort nach eingetretener Lösung ab, worauf der Körper allmählich in farb-

losen Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 137° — 139° unter Gasentwicklung und vorherigem Zusammensintern.

In Wasser ist β -Naphtylsulfonhydrazid schwerer löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nadeln. In Aether, Benzol etc. wird es nur bei Gegenwart von etwas Alkohol in geringer Menge gelöst.

Ammoniakalisches Silbernitrat, Fehling'sche Lösung, sowie Quecksilberoxyd werden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung reducirt, ebenso Platinchlorid beim Erwärmen bis zu Platin. Jod erzeugt Stickstoffentwicklung; die Lösung wird jedoch nicht entfärbt.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird etwas β -Naphtylsulfinsäure und wenig Di- β -Naphtylsulfonhydrazin gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt allmähliche Spaltung in β -Naphtylsulfinsäure und Hydrazinsulfat ein. Mit mässig verdünnten Alkalien gekocht, tritt Stickstoffentwicklung auf; es entstehen grössere Mengen von Sulfinsäure und Ammoniak.

0,2629 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,5222 Grm. CO_2 und 0,1116 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1424 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,2478 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,9 Ccm. N bei $13,5^{\circ}$ und 756 Mm.; entsprechend 0,03155 Grm. N.

0,2180 Grm. gaben nach Carius 0,2278 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,0313 Grm. S.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NHNH}_2$:			Gefunden:
C_{10}	120	54,05 C	54,16 % C
H_{10}	10	4,50 H	4,72 „ H
N_2	28	12,61 N	12,73 „ N
S	32	14,42 S	14,36 „ S
O_2	32	14,42 O	14,03 „ O
M	222	100,00	100,00 % .

Einwirkung von Jod auf β -Naphtylsulfonhydrazid.

Gegen Jod verhält sich β -Naphtylsulfonhydrazid ganz analog dem vorhinbeschriebenen Benzolsulfonhydrazid. Beim Eintragen der für die Oxydation zum Di- β -Naphtylsulfonhydrazin berechneten Menge Jod, 1 Mol. J_2 auf 1 Mol. Hydrazid, in die alkoholische Lösung des letzteren, tritt starke Stickstoffentwicklung ein, welche durch Kochen zu Ende geführt wird. Die Lösung wird auch hier nicht entfärbt; es wurden

nur sehr geringe Mengen von Jodwasserstoffsäure nachgewiesen. Aus der vom Jod befreiten Lösung erhält man einen in Wasser nahezu unlöslichen Körper, der aus Alkohol in Blättern krystallisiert und seinem Schmelzpunkt bei 132° , sowie seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali nach, durch welches letzteres β -Naphthylsulfhydrat und β -Naphthylsulfinsäure entstehen, als das bekannte β -Naphthyl-disulfid charakterisiert wurde.

0,2 Grm. Hydrazid gaben, mit 0,22 Grm. Jod in alkoholischer Lösung gekocht, 21 Ccm. N bei 14° und 764 Mm.; entsprechend 0,02484 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
N ₂	28	12,61 N
		12,42 % N.

Verhalten des β -Naphthylsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich.

Analog dem Verhalten des Benzolsulfonhydrazids wird auch beim Erhitzen des β -Naphthylsulfonhydrazids auf ca. 150° im Oelbad Stickstoff und Wasser gebildet; gleichzeitig tritt Reduction ein.

Es konnte auch hier unter den Reduktionsprodukten nur in grösserer Menge das schon bekannte β -Naphthyl-disulfid isoliert werden, welches bei 132° schmilzt und beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in β -Naphthylsulfhydrat und β -Naphthylsulfinsäure übergeht. Neben diesem mussten, wie oben angeführt wurde, noch geringe Mengen von sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen entstehen, von welchen jedoch nur etwas β -Naphthylsulfinsäure nachzuweisen war.

Der Stickstoff wird auch bei dieser Reaktion völlig abgespalten.

0,2 Grm. Hydrazid gaben, auf ca. 150° erhitzt, 19 Ccm. N bei 10° und 764 Mm.; entsprechend 0,022876 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
N ₂	12,61 N	11,44 % N.

Salzsaures β -Naphthylsulfonhydrazid, $C_{10}H_7SO_2NHNH_2HCl$.

Das Hydrazid löst sich beim Verreiben mit concentrirter wässriger oder alkoholischer Salzsäure unter geringer Erwärmung auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im

Exsiccator als salzsaures Salz in feinen Nadeln ab. Besser erhält man jedoch dieses Salz, indem man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von β -Naphthylsulfonhydrazid alkoholische oder ätherische Salzsäure in geringem Ueberschuss zufügt und die Lösung eindunstet oder mit viel trockenem Aether versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann feine Nadelbüschel ab. Diese werden mit Aether gewaschen und schmelzen bei 148° — 150° unter starker Gasentwicklung; sie sintern vorher etwas zusammen.

In absolutem Alkohol ist das Salz in der Hitze leicht löslich; in verdünnter wässriger Lösung dissociirt es; das Hydrazid fällt aus. Aus viel concentrirter heisser wässriger Salzsäure krystallisirt es in Nadeln.

0,2950 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit AgNO_3 gefällt, 0,1766 Grm. AgCl ; entsprechend 0,04114 Grm. Cl.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHNH}_2\text{HCl}$:		Gefunden:
Cl	35,5	13,96 % Cl.

Die alkoholische Lösung des β -Naphthylsulfonhydrazids, wie die seines salzsauren Salzes giebt mit alkoholischer oder wässriger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt nur schmierige oder pulverige Niederschläge, welche nicht ohne Zersetzung zu erleiden umkrystallisirt werden konnten. Es gelang daher nicht, ein analysenreines Platindoppelsalz zu erhalten.

β -Naphthylsulfonhydrazid-Natrium. $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NNaNH}_2$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von β -Naphthylsulfonhydrazid die berechnete Menge Natrium in absolutem Alkohol, so scheidet sich sofort unter geringer Erwärmung ein feinpulveriger, gelblicher Niederschlag ab, der abfiltrirt und mit Aether gewaschen, farblos wird. Dieses Salz ist analysenrein, es schmilzt noch nicht bei 275° .

β -Naphthylsulfonhydrazidnatrium ist nur wenig hygroskopisch. In wässriger Lösung dissociirt es leicht unter Abscheidung des Hydrazids; die Lösung reagirt alkalisch und lässt auch beim Ansäuern das Hydrazid ausfallen.

0,5162 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1496 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,0484 Grm. Na.

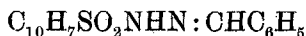
Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NNaNH}_2$:		Gefunden:
Na	23	9,43 Na
		9,38 % Na.

Natrium- β -Naphtylsulfonhydrazid ist in warmem, schwach verdünntem Alkohol ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen, welche bei ca. 90° unter Zersetzung schmelzen. Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser, beim Verdünnen oder Ansäuern der Lösung fällt wieder das Hydrazid aus. Beim Stehen im Exsiccator oder an der Luft verwittern die Krystalle sehr bald und gehen in das vorher beschriebene pulverige Salz über. Wie die Analyse ergab, liegt hier ein leicht verwitterndes Salz mit 1 Mol. Krystallalkohol vor.

0,3944 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0978 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,0317 Grm. Na.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NNaNH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:			Gefunden:
Na	23	7,93 Na	8,04 % Na.

Benzal- β -Naphtylsulfonhydrazin.



erhält man, wenn eine wässrige Lösung von β -Naphtylsulfonhydrazid mit der etwa berechneten Menge Benzaldehyd gut durchgeschüttelt wird, in gelblichen Flocken. Derselbe Körper entsteht durch gelindes Erwärmen von berechneten Mengen des Hydrazids und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Durch Zuspitzen von Wasser bis zur Trübung krystallisirt die Verbindung beim Erkalten aus.

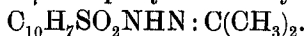
In verdünntem Alkohol löst sich Benzal- β -Naphtylsulfonhydrazin leicht in der Wärme und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln, welche bei 150° — 152° unter Gasentwicklung nach vorherigem Sintern schmelzen. Es ist in Wasser fast unlöslich, von Aether wird es sehr leicht aufgenommen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Benzaldehyd abgespalten; durch längeres Erwärmen mit Alkalien werden übelriechende Zersetzungsprodukte gebildet.

0,3046 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,7566 Grm. CO_2 und 0,1203 Grm. H_2O ; entsprechend 0,2064 Grm. C und 0,01337 Grm. H.

0,1982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei $24,5^{\circ}$ und 760,5 Mm.; entsprechend 0,01459 Grm. N.

0,1962 Grm. gaben nach Carius 0,1368 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,01879 Grm. S.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHN:CHC_3H_5:$			Gefunden:
C_{17}	204	67,88 C	67,76 % C
H_{14}	14	4,24 H	4,39 „ H
N_2	28	8,48 N	8,81 „ N
S	32	9,70 S	9,58 „ S
O_2	32	9,70 O	9,46 „ O
M	310	100,00	100,00 %.

Aceton- β -Naphtylsulfonhydrazin,

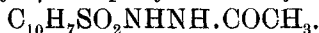
β -Naphtylsulfonhydrazid löst sich schon in der Kälte unter geringer Erwärmung in reinem Aceton auf, besser erhitzt man aber diese Lösung noch bis etwa zum Sieden. Bei vorsichtigem Eindunsten scheidet sich das Produkt krystallinisch aus. Dasselbe wird aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, umkrystallisirt und bildet glänzende Schuppen, welche unter Gasentwicklung und Zersetzung bei 156° — 158° schmelzen und vorher etwas zusammensintern.

In Wasser ist Aceton- β -Naphtylsulfonhydrazin nur sehr schwer löslich, leicht löst es sich in Aceton. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird leicht Aceton abgespalten.

0,2970 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,6464 Grm. CO_2 und 0,1457 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1764 Grm. C und 0,0162 Grm. H.

0,1168 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm. N bei 19° und 761 Mm.; entsprechend 0,012893 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHN:C(CH_3)_2:$			Gefunden:
C_{13}	156	59,54 C	59,38 % C
H_{14}	14	5,34 H	5,49 „ H
N_2	28	10,69 N	11,04 „ N.

Acetyl- β -Naphtylsulfonhydrazin,

Die Darstellung dieses Körpers ist ganz analog der des Acetylbenzolsulfonhydrazins. Auch hier tritt die Acetylgruppe schon beim Uebergiessen des Hydrazids mit der berechneten Menge kalten Essigsäure-Anhydrids unter starker Erwärmung ein, worauf die Masse zu einem weissen Brei erstarrt. Aus überschüssigem Essigsäure-Anhydrid ist der Körper schwierig zu isoliren. Nachdem man durch Waschen mit Wasser die Säure entfernt hat, wird der Körper aus viel siedendem Alkohol oder Wasser, in welchen beiden Mitteln er schwer löslich

ist, umkrystallisirt. Es setzen sich beim langsamen Erkalten der Lösungen feine, farblose, glänzende Nadelbüschel ab. Vor dem eigentlichen Schmelzen zersintert auch dieses Produkt etwas, wie die meisten der vorherbeschriebenen Körper, und schmilzt dann unter Gasentwicklung bei 208° — 209° .

Acetyl- β -Naphtylsulfonhydrazin bildet sich auch beim Kochen des Hydrazids mit Eisessig, wird aber bei zu langem Erwärmen damit leicht zersetzt.

0,2477 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,4940 Grm. CO_2 und 0,1071 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1347 Grm. C und 0,01189 Grm. H.

0,2496 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,7 Ccm. N bei 14° und 763 Mm.; entsprechend 0,026815 Grm. N.

0,2270 Grm. gaben nach Carius 0,2066 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,02837 Grm. S.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHNH}\cdot\text{COCH}_3$:				Gefunden:
C_{12}	144	54,55 C		54,44 % C
H_{12}	12	4,55 H		4,80 „ H
N_2	28	10,60 N		10,74 „ N
S	32	12,12 S		12,49 „ S
O_3	48	18,18 O		17,53 „ O
M	264	100,00		100,00 %.

Di- β -Naphtylsulfonhydrazin,
 $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{NHSO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7$.

Kocht man eine Lösung von 5 Grm. β -Naphtylsulfonhydrazid in wenig absolutem Alkohol mit der gleichen Menge β -Naphtylsulfochlorid, so krystallisiren aus der conc. Lösung feine Nadeln von Di- β -Naphtylsulfonhydrazin aus, welche nahezu rein sind. Denselben Körper erhält man bei der Einwirkung von 2 Mol. des Sulfochlorids auf 3 Mol. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol, wobei starke Erwärmung eintritt. Durch Wasser kann man den Körper, welcher darin sehr schwer löslich ist, aus der alkoholischen Lösung ausspritzen. Beim Umkrystallisiren aus viel Alkohol bilden sich feine Nadeln. Diese fangen bei ca. 180° an sich unter Bräunung zu zersetzen und schmelzen bei ungefähr 215° unter starker Gasentwicklung.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in β -Naphtylsulfonsäure und Hydrazinsulfat ein. In mässig conc. Alkalien löst sich die Verbindung beim Erwärmen auf, beim Kochen damit wird sie allmählich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von etwas β -Naphtylsulfonsäure gespalten.

0,2328 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,4976 Grm. CO_2 und 0,0867 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1356 Grm. C und 0,00964 Grm. H.

0,3082 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,9 Ccm. N bei $16,5^\circ$ und 757 Mm.; entsprechend 0,021897 Grm. N.

0,2065 Grm. gaben nach Carius 0,2297 Grm. BaSO_4 ; entsprechend 0,0316 Grm. S.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NHNHSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$:				Gefunden:
C_{20}	240	58,25	C	58,24 % C
H_{16}	16	3,88	H	4,14 „ H
N_2	28	6,79	N	7,10 „ N
S_2	64	15,54	S	15,30 „ S
O_4	64	15,54	O	15,22 „ O
M	412	100,00		100,00 %.

Di- β -Naphtylsulfonhydrazin-Natrium,



Fügt man zu 3 Grm. Di- β -Naphtylsulfonhydrazin in absolutem Alkohol eine alkoholische Lösung von 0,35 Grm. Natrium, so entsteht momentan ein gelblicher, pulveriger Niederschlag, welcher abgesaugt und mit trockenem Alkohol und Aether gewaschen ein schwach gelbliches Pulver bildet. Dasselbe löst sich unter geringer Stickstoffentwicklung in wenig warmem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, weissen Blättchen. Die Substanz war jedoch, ebenso wie ein unmittelbar aus Di- β -Naphtylsulfonhydrazin und conc. wässriger Natronlauge durch geringes Erwärmen hergestelltes Salz, der Analyse nach nicht frei von Zersetzungsprodukten.

Di- β -Naphtylsulfonhydrazinnatrium schmilzt noch nicht bei 275° ; es löst sich nicht ganz klar in kaltem Wasser auf. Mit verdünnten Säuren erhält man aus der Lösung das Dihydrazin zurück.

0,3774 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1218 Grm. Na_2SO_4 ; entsprechend 0,03946 Grm. Na.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{NNaNNaSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7$:				Gefunden:
Na_2	46	10,09	Na	10,45 % Na.

β -Naphtylsulfonazid, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{N}_3$.

Säuert man eine Lösung von β -Naphtylsulfonhydrazid in viel Wasser, der man etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zugesetzt hat, mit Essigsäure an, so tritt beim Durchschütteln sofort eine milchige Trübung auf: β -Naphtylsulfonazid setzt sich allmählich als gelbliches, in der Kälte erstarrendes Oel, oder bei Anwendung guter Kühlung, unmittelbar in Form von

Flocken oder Nadelchen ab, welche abgesaugt werden. Die Mutterlauge, welche noch etwas Azid suspendirt enthält, wird mit Aether ausgezogen. Man kann die Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure auch in verdünnter alkoholischer Lösung vornehmen und das gebildete Azid durch Zusatz von Wasser ausfällen.

Zur Reinigung löst man das Azid in Aether, wobei etwas feinpulveriges Di- β -Naphtylsulfonhydrazin zurückbleibt. Die ätherische Lösung des Azids wird mit Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaction und mit wenig Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbad hinterbleibt ein zähes, gelbes Oel, welches nur langsam völlig erstarrt. Besser nimmt man das Oel in Ligoïn oder Schwefelkohlenstoff auf, aus welchen Mitteln das Azid beim Stehen in farblosen Nadeln oder dicken, spiessigen Blättern krystallisirt. Auch beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung krystallisirt das Azid in weissen Blättchen. Die Krystalle schmelzen bei 44° — 46° unter schwacher Gasentwicklung, bei weiterem Erhitzen wird die Gasentwicklung etwas lebhafter, doch tritt keine Explosion ein. Dagegen verpufft β -Naphtylsulfonazid lebhaft beim Erhitzen über freier Flamme oder bei Berührung mit einem heissen Platinspatel. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligoïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig, an der Luft verdunstet es sehr langsam.

Nur bei anhaltendem Kochen des Azids mit mässig verdünnten Säuren oder Alkalien tritt Spaltung ein in Stickstoffalkali und β -Naphtylsulfonsäuresalz.

Beim Erhitzen des Azids mit absolutem Alkohol oder Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° war nach 5 Stunden noch keine Veränderung eingetreten. Ebenso blieb es bei längerem Kochen mit Brom in Chloroformlösung unverändert.

0,5064 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,9522 Grm. CO_2 und 0,1513 Grm. H_2O ; entsprechend 0,2598 Grm. C und 0,0168 Grm. H.

0,2936 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 46,5 Ccm. N bei 18° und 758 Mm.; entsprechend 0,05357 Grm. N.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{N}_3$:			Gefunden:
C_{10}	120	51,50 C	51,30 % C
H_7	7	3,01 H	3,31 „ H
N_3	42	18,03 N	18,25 „ N.

Reduction des β -Naphtylsulfonazids.

Durch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig in der Kälte wird das eben beschriebene Azid analog dem Benzolsulfonazid in das schon bekannte Amid der β -Naphtylsulfonsäure übergeführt, wobei nebenher Stickstoff und kleinere Mengen von Hydrazin und Ammoniak entstehen. Das Azid wurde zu dem Zweck in Aether gelöst, die Lösung mit ziemlich viel Eisessig und unter gelinder Kühlung mit einem grossen Ueberschuss an Zinkstaub versetzt und ca. 24 Stunden lang stehen gelassen. Hierauf wurde die ätherische Lösung abgesaugt und der Rückstand mit etwas Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten dieser Lösung erhält man einen weissen Körper, der aus Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei 216° schmilzt.

0,2314 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Cem. N bei 18° und 760 Mm.; entsprechend 0,01594 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NH_2$:			Gefunden:
N	14	6,76 N	6,89 % N.

Versuche zur Darstellung von Sulfinsäure-Hydraziden.

Benzolsulfinsäure-Aethylester und Hydrazinhydrat.

Der nach der Methode von Otto und Rössing¹⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethylester auf benzolsulfinsaures Natrium dargestellte Ester bildete, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydrazinhydrat behandelt, kein Benzolsulfinhydrazid, sondern wurde durch das Hydrazin grösstentheils zu Phenyldisulfid reducirt, oder bei kürzerer Einwirkung in der Kälte einfach verseift.

1 Mol. Benzolsulfinsäure-Ester wurde mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat sowohl im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 100° , oder am Rückflusskühler mit oder ohne Zusatz von Alkohol gekocht. Es entsteht dabei viel Stickstoff. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallbrei, der aus Alkohol oder Aether, worin er sehr leicht löslich ist, in feinen Nadeln auskrystallisirt, welche bei 61° schmelzen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali gehen dieselben in Thiophenol und Benzolsulfinsäure über.

¹⁾ Ber. 18, 2495 u. 26, 309.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Benzolsulfinsäureester mit Hydrazinhydrat nach längerem Schütteln eine Art Emulsion, die allmählich Gasblasen entwickelt und theilweise fest wird. Auch der hierbei entstehende Körper erwies sich als Phenyl-disulfid, nebenher entstehen kleinere Mengen Benzolsulfinsäure.

0,3123 Grm. des bei 61° schmelzenden Körpers gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,7585 Grm. CO_2 und 0,1311 Grm. H_2O ; entsprechend 0,2068 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2$:		Gefunden:
C_{12}	144	66,06 C	66,22 % C
H_{10}	10	4,59 H	4,67 „ H

β -Naphtylsulfinsäure-Methylester und Hydrazinhydrat.

β -Naphtylsulfinsäure-Methylester wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf β -naphthalinsulfinsaures Natrium nach den Angaben von Otto und Rössing¹⁾ dargestellt, doch gelang es bei wiederholten Versuchen nicht, denselben zum Krystallisiren zu bringen.

Lässt man berechnete Mengen Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur auf diesen Ester unter Schütteln einwirken, so bilden sich beim Stehen allmählich Gasblasen, und die Masse wird unter Abscheidung eines festen Körpers zähe. Saugt man diesen Körper ab, so bildet er nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Blättchen oder Nadeln, welche bei 132°—133° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geben dieselben β -Naphtylsulfonhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SH}$, und β -Naphtylsulfinsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{H}$. Der Körper ist daher das schon bekannte β -Naphtyldisulfid, $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{S}_2$. Das bei der Reaction entweichende Gas wurde als Stickstoff erkannt; somit ist die Reduction der Sulfogruppe an Stelle der Bildung von β -Naphtylsulfinhydrat erfolgt. Auch in alkoholischer Lösung erleidet der β -Naphtylsulfinsäureester durch Hydrazinhydrat in der Kälte wie in der Wärme Reduction unter Bildung von Disulfid.

0,2163 Grm. gaben, mit PbCrO_4 verbrannt, 0,5959 Grm. CO_2 und 0,0877 Grm. H_2O ; entsprechend 0,1635 Grm. C und 0,00975 Grm. H.

	Berechnet für $(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2\text{S}_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	75,47 C	75,59 % C
H_{14}	14	4,40 H	4,51 „ H

Abgeschlossen Kiel, Juli 1895.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 47, 157.