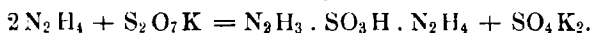


111. R. Stollé: Ueber benzalhydrazinsulfosaure Salze.

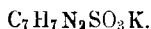
[Vorläufige Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Heidelberg.]
(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Lässt man wasserfreie, Hydrazin auf Kaliumpyrosulfat einwirken, so erhält man hydrazinsulfosaures Hydrazin.



Löst man dann das Reaktionsgemisch unter gleichzeitiger Neutralisation mit Kaliumbicarbonat in Wasser, schüttelt die Lösung mit Benzaldehyd aus, filtrirt von dem ausgeschiedenen Benzalazin ab und dampft das Filtrat im Vacuum vorsichtig zur Trockne, so kann man dem Rückstand benzalhydrazinsulfosaures Kalium durch Auskochen mit viel Alkohol entziehen. Die Ausbeuten sind sehr schlecht.

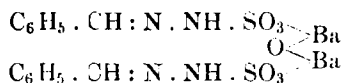
Benzalhydrazinsulfosaures Kalium ist auch in heissem Alkohol wenig löslich und krystallisirt aus der Lösung in glänzenden Blättchen. Es scheint leicht unter Aufnahme von Wasser und Uebergang in hydrazinsulfosaures Kalium etwas Benzaldehyd zu verlieren, $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \text{K} + \text{H}_2 \text{O} = \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{CHO} + \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3 \text{K}$, sodass die Analysen auch der wiederholt umkrystallisirten Substanz, die keine Spur eines schwefelsauren Salzes mehr enthielt, stets für den Kohlenstoff zu geringe Werthe ergaben.



Ber. N 11.76, K 16.38, S 13.44, H 2.94, C 35.29.

Gef. » 11.35, 11.72, » 16.52, » 13.64, » 3.30, 3.51, » 33.86, 33.46.

Die wässrige Lösung des benzalhydrazinsulfosauren Kaliums giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag, färbt sich aber auf Zusatz von Barytlösung stark gelb, wobei sich nach und nach ein rosafarbenes Pulver abscheidet, welches stark basisch reagirt und ein basisches Baryumsalz der Benzalhydrazinsulfosäure darstellt. Auch dessen Verbrennung ergab für den Kohlenstoff einen zu niedrigen Werth. Vielleicht entspricht das Salz der Constitutionsformel:



$\text{C}_{14} \text{H}_{14} \text{N}_4 \text{S}_2 \text{O}_7 \text{Ba}_2$. Ber. Ba 39.82, N 8.13, C 24.41, H 2.03.

Gef. » 39.57, 39.49, » 8.00, » 23.39, » 2.43.

Die benzalhydrazinsulfosauren Salze reduciren ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und spalten sich beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht und vollständig in Benzaldehyd, Hydrazin und Schwefelsäure.

Kocht man benzalhydrazinsulfosaures Kalium andauernd in wässriger Lösung, so spaltet sich dasselbe in Benzaldehyd und hydrazinsulfosaures Kalium, wobei aber gleichzeitig eine, wenn auch ver-

bältnissmässig geringe Spaltung in Hydrazin und Schwefelsäure verbunden ist. Das dann durch Eindampfen im Vacuum gewonnene hydrazinsulfosaure Kalium enthält daher stets deutlich nachweisbare Mengen schwefelsauren Salzes. Löst man das so erhaltene hydrazinsulfosaure Kalium in Wasser, versetzt mit einem Ueberschuss von Baryumchlorid und das Filtrat dann mit Salzsäure, so scheiden sich nach und nach schon in der Kälte, sehr schnell beim Erwärmen, neue beträchtliche Mengen von Baryumsulfat ab.

Hydrazinsulfosaures Kalium reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

112. Martin Freund und Heinrich P. Schwarz: Beitrag zur Kenntniss des Cevadins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 13. März.)

Zu den nachfolgend beschriebenen Versuchen wurde das Präparat verwendet, welches von E. Merck in Darmstadt unter der Bezeichnung »Veratrinum purissimum crystallisatum (Cevadin)« in den Handel gebracht wird und von welchem uns die Fabrik ein grösseres Quantum gütigst zur Verfügung gestellt hatte. Da das Material, welches aus Nadelchen bestand, nicht den von E. Schmidt¹⁾ angegebenen Schmp. 205° zeigte, sondern schon bei 110° sich aufzublähen begann, und allmählich in ein durchsichtiges Harz überging, so wurde das Präparat einige Male aus Alkohol umkrystallisirt, ohne dass sich aber die Erscheinungen wesentlich änderten. Es ergab sich bald, dass ein Gehalt an Krystallalkohol die Ursache für den niedrigen Zersetzungspunkte bildete. Bei 100° entweicht die Gesamtmenge des Krystallalkohols nur sehr langsam; constantes Gewicht lässt sich in einigen Stunden erreichen, wenn man erst bei 100° trocknet und die Temperatur allmählich auf 130—140° steigert. Die so getrocknete Substanz schmilzt bei 205°.

0.9910 g Subst. verloren: 0.1408 g an Gewicht.

$C_{32}H_{49}NO_9 + 2C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 13.4. Gef. C_2H_6O 14.2.

0.1885 g getrockn. Subst.: 0.4499 g CO_2 , 0.1418 g H_2O .

$C_{34}H_{49}NO_9$. Ber. C 64.97, H 8.29.

Gef. » 65.09, » 8.32.

Der Krystallalkohol lässt sich leicht und schnell austreiben, indem man die gepulverte Verbindung mit Wasser kocht. Sie backt dabei zu einer harzigen, halbfesten Masse zusammen, welche nach wenigen

¹⁾ Archiv der Pharm. 1877, 516.