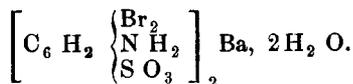


γ -Dibromamidofenylsulfonsäure Barium,



Schwer lösliche, kleine Nadeln.

Die Diazoverbindung wird durch Einleiten salpetriger Säure in die in Wasser suspendirte, fein zerriebene Amidosäure dargestellt. Sie krystallisirt in rhombischen Tafeln.

γ -Bromsulfofenylsäure, aus der Diazoverbindung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, scheint nicht zu krystallisiren.

Bariumsalz, $\left[\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{S O}_3 \end{Bmatrix} \right]_2 \text{Ba}$. Kleine, leicht lösliche Warzen, γ -Bromsulfofenylchlorür ist ölförmig.

γ -Bromsulfofenylamid, $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{Br} \\ \text{S O}_2 \text{N H}_2 \end{Bmatrix}$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Weingeist in gezackten Prismen, die bei 186° schmelzen.

Das γ -bromsulfofenylsäure Kalium wird beim Schmelzen mit Kaliumhydrat in Resorcin verwandelt.

Von dieser γ -Amidofenylsulfonsäure stand uns nur so wenig zu Gebote, dass wir vorläufig die Untersuchung auf die hier mitgetheilten Versuche beschränken mussten.

Greifswald, den 4. April 1875.

128. W. Weith: Ueber die Einwirkung von Methylalkohol auf Salmiak.

(Eingegangen am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bekanntlich tritt bei der Einwirkung von Holzgeist auf salzsaures Anilin mit grosser Leichtigkeit Methyl für Wasserstoff in das Anilin ein und führt diese Reaction in der Regel bis zur Bildung von Dimethylanilin. Der Vorgang beruht offenbar auf einer Spaltung des Anilinchlorhydrates in Anilin und Salzsäure, letztere, auf den Holzgeist einwirkend, erzeugt Chlormethyl, welches mit dem Anilin Methylanilin und Salzsäure liefert. Die regenerirte Salzsäure bildet neues Chlormethyl, das schliesslich mit Methylanilin reagirend, salzsaures Dimethylanilin entstehen lässt. Der Salmiak sollte sich gegen Methylalkohol dem Anilinchlorhydrat analog verhalten, und es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie weit sich die Methylierung beim Erhitzen von Salmiak und Holzgeist treiben lasse. Ueber das Verhalten beider Körper zu einander liegen ältere Versuche von Berthelot¹⁾ vor. Derselbe fand, dass beim Erhitzen mit Holzgeist auf 300° sich

¹⁾ Ann. de chim. et de phys. [3] Bd. 38, S. 69.

in der That der Salmiak methyliren lässt, und die von ihm ausgeführte Analyse des entsprechenden Platinsalzes stimmt am nächsten mit der Formel des Chlorplatinates des Dimethylamins (gef. 38.35 und 38.86 pCt. Pt, das Platinsalz des Dimethylamins verlangt 39.30 pCt. Pt, das des Trimethylamins 37.21 pCt. Pt). Die Methylirung des Salmiaks war mithin eine unvollständige. Durch Erhitzen bis auf 360° erhielt Berthelot ein noch ungünstigeres Resultat, insofern die Hauptmenge des Salmiaks als solcher wiedergewonnen wurde. Das aus dem Reactionsprodukt dargestellte Platinsalz enthielt dann 44.59 pCt. Pt. — Platinsalmiak verlangt 44.29 pCt. Berthelot macht keine Angaben über die Mengenverhältnisse, in denen er Salmiak und Methylalkohol reagiren liess, bei allen seinen Versuchen blieb eine gewisse Quantität von Salmiak unverändert.

Meine Versuche ergaben, dass bei einem gewissen Ueberschuss von Holzgeist die Umwandlung des Chlorammoniums in methylirtes Chlorür eine vollständige ist. —

Der angewandte Methylalkohol war völlig rein, eine grössere Quantität ging ganz constant, bis zum letzten Tropfen zwischen 65 und 66° über. Bei einem Versuche wurden 2 Grm. Salmiak mit 12 CC. Methylalkohol 10 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 280—285° erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt war völlig flüssig und bestand aus zwei Schichten, von denen die obere beim Oeffnen der Röhre vergaste. Das entweichende Gas brannte mit wenig leuchtender, bläulicher, nicht grün gesäumter Flamme. Beim Verbrennen entwickelte sich keine Salzsäure. Das Gas hatte einen süsslichen Geruch, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, die wässerige Lösung besass gewürzartigen Geschmack. In weit grösserer Menge als von Wasser wurde das Gas von concentrirter Schwefelsäure absorbirt und aus dieser Lösung mit seinen ursprünglichen Eigenschaften auf Wasserzusatz wieder frei gemacht. Diesem Verhalten nach ist das Gas als Methylaether anzusprechen, dessen Bildung aus Holzgeist und durch Dissociation des Salmiaks entstehender Salzsäure selbstverständlich ist¹⁾. Die nach dem Entweichen des Methyläthers bleibende, sehr schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit enthielt keine Spur von Salmiak mehr. Nessler's Reagens gab damit einen rein hellgelben Niederschlag, während nach Zumischung einer minimalen Quantität von Salmiak dasselbe Reagens eine rothbraune Fällung hervorrief. Durch Destillation mit Barytwasser wurden die flüchtigen Basen in Freiheit gesetzt und in Alkohol aufgefangen. Die alkoholische Lösung wurde mit Hilfe der so sehr empfindlichen Chloroformreaction auf Monamin geprüft — es liess sich keine Spur von

¹⁾ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{Cl}$
 $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{HCl} + (\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Methylamin nachweisen. Ein ebenso negatives Resultat lieferte die Prüfung mit Schwefelkohlenstoff, der Verdampfungsrückstand erzeugte weder mit Quecksilberchlorid, noch mit Eisenchlorid (s. u.) eine Spur von Senföl. Der Rest der alkoholischen Lösung mit Platinchlorid eingedampft, lieferte ein in heissem Wasser lösliches Platinsalz, welches genau die Zusammensetzung des Trimethylaminchloroplatinats besass.

| | |
|-------------------|---|
| Gefunden. | Berechnet für $2(N(CH_3)_3, HCl) Pt Cl_4$. |
| Platin 37.17 pCt. | 37.21 pCt. |

Als einzige flüchtige Basis war somit Trimethylamin entstanden.

Die Destillation mit Barytwasser wurde so lange fortgesetzt, als noch alkalisch reagirende Dämpfe entwichen, dann der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, und die mit Salzsäure angesäuerte Lösung zur Trockene gebracht. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol wurde das Chlorbaryum entfernt. Auf Zusatz von Platinchlorid entstand in der alkoholischen Lösung ein reichlicher Niederschlag, der in siedendem Wasser sich leicht löste und beim Erkalten in schönen, orangefarbenen, lebhaft glänzenden Octaëdern auskrystallisirte.

Die Analyse zeigte, dass das Platindoppelsalz des Tetramethylammoniumchlorürs vorlag.

| | |
|---------------------------|---|
| Gefunden. | Berechnet für $2(N(CH_3)_4 Cl) Pt Cl_4$. |
| Platin 35.07 — 35.16 pCt. | 35.35 pCt. |

Bei einem zweiten quantitativen Versuche wurde unter gleichen Bedingungen gearbeitet und genau das gleiche Resultat erhalten. Aus der Menge der gebildeten Platinsalze ergab sich, dass 8 pCt. des Salmiak in salzsaures Trimethylamin, der Rest in Tetramethylammoniumchlorür verwandelt worden war.

Um zu entscheiden, ob bei Anwendung grösserer Quantitäten von Salmiak nicht auch primäres resp. secundäres Amin entstehe, wurden bei weiteren Versuchen 3 Grm. Salmiak mit 12 CC. Methylalkohol 6 Stunden lang auf $280 - 285^{\circ}$ erhitzt. Auch dann hatten sich beträchtliche Quantitäten von Methyläther gebildet. Der Salmiak war vollständig verwandelt, Nessler's Reagens lieferte eine rein gelbe Fällung. Die Lösung hinterliess auf dem Wasserbade ein leicht schmelzbares, vollständig zerfliessliches Salz, welches in absolutem Alkohol sich rückstandslos löste. Mit Platinchlorid entstand ein Niederschlag, der in heissem Wasser leicht und vollständig löslich war. Das Platinsalz enthielt 37.27 pCt. Platin. Obleich diese Zahl genau mit der Zusammensetzung des Platindoppelsalzes des Trimethylamins übereinstimmt, war dasselbe in diesem Falle doch nur ein Gemenge, denn als ein anderer Theil desselben salzsauren Salzes, welches zu seiner Bereitung gedient hatte, mit Barytwasser destillirt wurde, konnten flüchtige Basen erhalten werden, unter welchen sich sowohl mit Hilfe der Isoocyanür- als auch der Senfölsreaction Methylamin mit aller Sicher-

heit nachweisen liess. Der Destillationsrückstand, genau wie oben behandelt, lieferte Tetramethylammoniumchlorür, welches durch das Platinsalz identificirt wurde. (Gef. 35.10 pCt. Pt, ber. 35.35 pCt.)

Aus diesen Versuchen, die übrigens mehrfach mit denselben Resultaten wiederholt wurden, ziehe ich den Schluss, dass der Salmiak durch Einwirkung von Methylalkohol, unter Anwendung eines grossen Ueberschusses des letzteren, bei 285° vollständig in Trimethylaminchlorhydrat und Tetramethylammoniumchlorür verwandelt wird, und dass bei Anwendung geringerer, immerhin noch überschüssiger Holzgeistmengen sich ausserdem noch Methylamin, wahrscheinlich auch Dimethylamin bildet. Es liegt nahe, zu versuchen, ob nicht die Methylierung auch anderer u. A. stickstofffreier Verbindungen durch Einwirkung von Holzgeist und Salzsäure gelingt; ich bin mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt.

Auffallend verschieden vom Methylalkohol verhält sich der Aethylalkohol beim Erhitzen mit Salmiak. Unter absolut gleichen Bedingungen, wie bei den zuerst beschriebenen Versuchen, bei denen Holzgeist den Salmiak vollständig in die Chlorüre des Trimethylamins und Tetramethylammoniums verwandelt hatte, war bei Anwendung reinen Aethylalkohols fast aller Salmiak unverändert geblieben und in den bekannten, federartigen, in Weingeist unlöslichen Krystallen eingeschossen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Verdunsten nur eine kleine Menge zerfliesslichen Salzes, in welchem allerdings durch die Isocyanür- sowie die Senföltreaction sich die Gegenwart von Aethylamin darthun liess.

Wie vorstehend erwähnt, war ich öfters in der Lage zur Prüfung auf primäre Amine die ausgezeichneten Reactionen A. W. Hofmann's anzuwenden, welche die Nachweisung dieser Basen so ausserordentlich erleichtern; durch einige Versuche habe ich die Grenzen der Empfindlichkeit namentlich der Senföltreaction festzustellen gesucht. Alkoholische Aethylaminlösungen von bekanntem Gehalte wurden mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzt und nach mehrstündigem Stehen im Wasserbade eingedunstet. Um aus dem Verdampfungsrückstände (äthylsulfocarbaminsaures Aethylamin) das Senföl frei zu machen, wurde zur Abspaltung des Aethylamins und Schwefelwasserstoffes, statt wie gewöhnlich mit Quecksilberchlorid, mit Eisenchlorid erhitzt, um so einer nach Hofmann¹⁾ möglichen Entschwefelung des Senföls vorzubeugen. Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung (1 CC.), welche nur 3 Milligramm Aethylamin enthielt, entwickelte sich dann noch ein intensiver Senfölgeruch, sogar

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 105.

als man nur $1\frac{1}{2}$ Milligramm Aethylamin anwandte, war die Senföle-reaction noch ganz deutlich. Bei sehr kleinen Mengen scheint mir der Senföleruch charakteristischer als der Isocyanürgeruch zu sein. Liegt die Frage vor, ob eine flüchtige Basis reines oder ein substituirtes Ammoniak sei, so lässt sich ebenfalls das Verhalten zu Schwefelkohlenstoff und Eisenchlorid vortheilhaft zur Entscheidung benutzen. Selbst sehr kleine Ammoniakmengen geben unter denselben Bedingungen; unter denen Aminbasen Senföle liefern (s. o.) die charakteristische Eisenrhodanidreaction. Eine alkoholische Lösung, welche 0.09 Milligramm Ammoniak enthielt, mit wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, gab nach mehrstündigem Stehen und Eindunsten im Wasserbade auf Zusatz von Eisenchlorid noch sehr deutlich die bekannte blutrothe Färbung, bei Anwendung von 0.00005 Grm. Ammoniak war die Rothfärbung durch Eisenchlorid noch eben deutlich bemerkbar. Es dürfte diese Reaction, die zwar nicht so empfindlich ist wie die bekannte Nessler'sche, immerhin in vielen Fällen sich zur Nachweisung des freien Ammoniaks empfehlen.

Zürich (Universitätslaboratorium), März 1875.

129. O. Billeter: Ueber organische Sulfoeyanverbindungen.

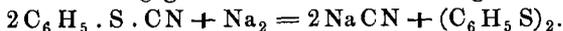
(Eingeg. am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Anschliessend an eine Mittheilung über Sulfoeyanphenyl, welche ich der Gesellschaft vor einiger Zeit gemacht habe, erlaube ich mir heute über weitere, am Schluss jener kurzen Abhandlung in Aussicht gestellte Resultate zu berichten.

Ueber Rhodanphenyl habe ich noch nachzutragen seine

Zersetzung mit Natriumamalgam.

Dieselbe erfolgt ganz analog der von Hofmann für Rhodanethyl mit Natrium angegebenen nach der Gleichung:



Die Umsetzung geht schon im Wasserbade vor sich; sehr rasch und vollständig hat sie statt bei 120° . Das gebildete Cyannatrium wurde der Reactionsmasse durch Wasser entzogen und durch die Bildung von Berlinerblau, welche nach Zusatz einer Eisenoxyduloxydsalzlösung beim Ansäuern erfolgte, constatirt. Aus dem Rückstand wurde mittelst Alkohol das Phenylsulfid extrahirt, welches beim Erkalten der alkoholischen Lösung sofort rein herauskrystallisirte. Es schmilzt bei $60-61^\circ$ und eine Schwefelbestimmung ergab 29.57 pCt. S, gegenüber 29.36 pCt., welche die Theorie verlangt.

Natriumamalgam wirkt auf Phenylsenföle unter denselben Bedingungen noch durchaus nicht ein.