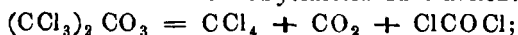


Analog hoffte ich aus kohlenurem Perchlormethyl Perchlor-  
methan, Kohlensäure und Chlorformylchlorid zu erhalten:



von letzterem erwartete ich, dass es mit dem bekannten Chlorkohlen-  
oxyd isomer, nicht identisch sein werde. Das kohlenure Perchlormethyl  
verbält sich jedoch insofern von der correspondirenden Aethyl-  
verbindung verschieden, als es sich unter gewöhnlichem Druck beim  
Erhitzen unzersetzt verflüchtigt. Erst durch Erhitzen im zuge-  
schmolzenen Rohre auf über 200° findet eine theilweise Zersetzung  
statt. Mit der Untersuchung der hierbei entstehenden Produkte bin  
ich beschäftigt.

Leipzig, Wiedemann's Laboratorium, 13. August 1880.

#### 420. Peter Claesson und Carl F. Lundvall: Ueber die Einwir- kung von Ammoniak und Aminbasen auf Methyl- und Aethylsulfat.

(Eingegangen am 15. August.)

In der denkwürdigen Abhandlung von Dumas und Peligot über  
Methylalkohol ist auch die Einwirkung von Ammoniak auf Methylsulfat  
Gegenstand der Untersuchung <sup>1)</sup>. Nach ihnen verläuft die Reaktion  
in folgendem Sinne:  $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NS}_2\text{O}_6 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  
es entsteht amidosulfonsaures Methyl, von ihnen Sulfomethylan ge-  
nannt, und Methylalkohol. Später hat Strecker <sup>2)</sup> dieselbe Reaktion  
bei Aethylsulfat ausführlicher untersucht. Es entsteht nach ihm das  
Ammoniumsalz einer eigentümlichen Säure, Aethaminschwefelsäure,  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}_4, 4\text{SO}_3 + \text{NH}_3$ . Bei der Destillation dieses Salzes mit  
Kalilauge wurde sowohl Ammoniak wie Aethylamin erhalten. Diesem  
zufolge ist anzunehmen, dass die Reaktion nicht so einfach vor sich  
geht, wie Dumas und Peligot angenommen haben. Wir haben  
daher diese Untersuchungen wieder aufgenommen und erweitert, be-  
sonders weil uns ganz reine Anfangsmaterialien zu Gebote standen,  
und wir erlauben uns hiermit kurz die Resultate unserer Untersuchen-  
gen der Gesellschaft vorzulegen.

Die Methyl- und Aethyloxyde der Schwefelsäure wurden nach der  
Angabe des einen von uns <sup>3)</sup> dargestellt: das Methylsulfat durch De-  
stillation der wasserfreien Methylätherschwefelsäure im Vacuum und  
nachfolgende wiederholte Rektifikation, das Aethylsulfat durch Extrak-  
tion einer Mischung von Nordhäuser Vitriolöl und Aethylalkohol mit  
Chloroform und nachheriger Rektifikation im Vacuum.

<sup>1)</sup> Ann. Chim. Phys. 58, 32.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 75, 46.

<sup>3)</sup> Journ. pr. Ch. [2], 19, 231.

Ammoniak wie mehrere Aminbasen reagiren sehr energisch auf Methyl- und Aethylsulfat, besonders auf das erstere, in mehreren Fällen sogar explosiv. Um die Wärmeentwicklung zu mässigen und die Reaktion ruhiger verlaufen zu lassen, haben wir daher die Sulfate entweder mit Benzol oder ganz reinem Aether verdünnt.

#### Methylsulfat und Ammoniak.

Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak und Methylsulfat auf einander sind verschieden, je nachdem das eine oder das andere im Ueberschuss vorhanden ist. Ist Ammoniak während der Reaktion immer vorwaltend, so entsteht beinahe nur methylätherschwefelsaures Methylamin, im entgegengesetzten Falle entstehen neben dieser Verbindung grosse Mengen methylätherschwefelsauren Ammoniaks und methylätherschwefelsauren Tetramethylammoniums.

In wasserfreiem und alkoholfreiem Aether wurde wohl getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Darauf wurde unter fortwährender Einleitung von Ammoniak Methylsulfat tropfenweise und sehr langsam durch einen Scheidetrichter zugesetzt. Die Flüssigkeit wurde bald opalisirend. Sie trennte sich allmählich in zwei Theile, von welchen der unterste im Anfange beinahe fest und krystallinisch war, sich aber nachher verflüssigte. Im Vacuum über Schwefelsäure nahm er aber wieder feste Form an. Das Produkt wurde in Wasser gelöst und mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt. Erst fiel etwas Platinsalmiak heraus. Die nachher folgende Krystallisation bestand aus dem Platindoppelsalz des Methylamins.

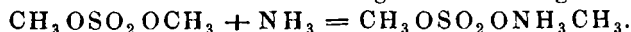
	Berechnet	Gefunden
Pt	41.61 pCt.	41.3 pCt.

Bei der Destillation des Produktes mit Kalilauge ging Methylamin und etwas Ammoniak über. Im Rückstande in der Retorte wurde methylätherschwefelsaures Kali durch Analyse und seine Eigenschaften nachgewiesen.

	Berechnet	Gefunden
C	16.78 pCt.	15.65 pCt.
H	6.25 -	5.23 -
N	9.79 -	9.97 -

Das Reaktionsprodukt ist somit methylätherschwefelsaures Methylamin neben kleinen Mengen methylätherschwefelsauren Ammoniaks.

Die Reaktion zwischen Ammoniak und Methylsulfat ist somit eine rein additionelle. Sie verläuft nach folgender Gleichung:



Ist aber während der Reaktion Methylsulfat im Ueberschuss, so wird, wie schon gesagt, die Reaktion etwas verwickelter. Da sie aber ganz so verläuft wie bei Aethylsulfat, so werden wir es hier unterlassen das Experiment näher zu erörtern.

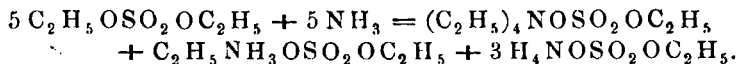
Das methylätherschwefelsaure Methylamin krystallisirt in Nadeln oder Schuppen, ist in Wasser äusserst leicht löslich und zieht mit grosser Begierigkeit Wasser aus der Luft an.

#### Aethylsulfat und Ammoniak.

Aethylsulfat wurde in Benzol gelöst und gut getrocknetes Ammoniak eingeleitet, bis beim Umschütteln keine Absorption mehr stattfand. Die Flüssigkeit trennte sich in zwei Schichten, von welchen die unterste im Vacuum über Schwefelsäure feste Form annahm. Das Produkt wurde mit Kalihydrat destillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Die Chloride der organischen Basen wurden vom Salmiak durch absoluten Alkohol getrennt und ihre Doppelsalze mit Platinchlorid dargestellt und analysirt. Es zeigte sich, dass die bei der Destillation mit Kali weggehenden Basen aus Ammoniak und Aethylamin bestanden. Diäthylamin oder Triäthylamin konnten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die in der Retorte zurückbleibende alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt, zur Trockniss verdampft und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholische Lösung enthielt neben ätherschwefelsaurem Kali kohlen-saures Tetraäthylammonium. Die beiden Salze wurden durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol getrennt. Das mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz des Tetraäthylammoniumchlorids wurde der Analyse unterworfen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.45 pCt.	29.33 pCt.

Die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Aethylsulfat waren somit ätherschwefelsaures Ammoniak, welches etwa 40 pCt. ausmächte, ätherschwefelsaures Aethylamin und ätherschwefelsaures Tetraäthylammonium. Die Reaktion kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Strucker hatte die Bildung einer Tetraäthylammoniumverbindung ganz übersehen, ebenso dass nach Behandlung mit Kalilauge ein ätherschwefelsaures Salz entsteht; darum ist er zu einer ganz andern Interpretation gekommen.

Die organischen Aminbasen reagiren auf Methyl- und Aethylsulfat in demselben Sinne wie Ammoniak entweder bei gewöhnlicher, oder bei erhöhter Temperatur und Druck. Ist die Aminbase im Ueberschuss, so entsteht nur ein einziges Produkt, ein ätherschwefelsaures Salz einer Basis mit einem Alkoholradikal mehr, als die Ausgangsbasis besitzt. Ist dagegen das Sulfat im Ueberschusse, so werden

auch ätherschwefelsaure Salze höher substituierter Basen, vorzugsweise Ammoniumbasen erhalten. Erwähnenswerth ist, dass, wenn Benzol als Lösungsmittel angewendet wird, das gebildete ätherschwefelsaure Salz sich molekular mit Benzol zu einem flüssigen Produkt vereinigt. Das Benzol kann nicht einmal im Vacuum über Schwefelsäure daraus entfernt werden. Eine Ausnahme machen aber die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen. Sie krystallisiren gleich bei ihrer Bildung in schönen Krystallen, gewöhnlich in Nadeln oder Schuppen aus. Das gebildete Produkt ist daher oft nicht direkt analysirbar. Dagegen ist es sehr leicht die Platindoppelsalze der Basen darzustellen, entweder nach vorhergegangener Destillation mit Kalilauge oder nach direktem Zusetzen von Salzsäure und Platinchlorid. Die nicht flüchtigen Ammoniumbasen können leicht entweder durch Zersetzen ihrer ätherschwefelsauren Salze mit concentrirter Kali- oder Natronlauge erhalten werden, wobei die Basen als ölige Schicht auf-fließen, oder durch Krystallisation des ätherschwefelsauren Kalis aus alkalischer Lösung.

#### Methylsulfat und Aethylamin.

Die Reaction dieser Verbindungen auf einander wurde nur in der Weise vorgenommen, dass Aethylamin zu überschüssigem Methylsulfat gesetzt wurde. Die Einwirkung ist sehr lebhaft. Es entsteht eine Mischung von ätherschwefelsauren Salzen niederer und höher substituierter Basen, deren Platindoppelsalze nicht genau von einander getrennt werden konnten.

#### Methylsulfat und Diäthylamin.

Auch hier war Methylsulfat im Ueberschuss. Zwei Platindoppelsalze konnten leicht von einander getrennt werden. Das eine war ziemlich leicht lösliches Diäthylaminplatinchlorid:

	Berechnet	Gefunden
Pt	35.35 pCt.	35.05 pC.,

das andere schwerlösliches Diäthyl-dimethylammoniumplatinchlorid:

	Berechnet	Gefunden
C	23.44 pCt.	23.72 pCt.
H	5.21 -	5.37 -
Pt	32.13 -	31.96 -

#### Methylsulfat und Triäthylamin.

Es resultirte nur ein einziges Produkt, ätherschwefelsaures Triäthylmethylammonium. Das Platindoppelsalz, in Wasser schwerlöslich, aus verdünnter Lösung in regulären Oktaëdern krystallisirend, gab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.73 pCt.	30.60 pCt.

## Methylsulfat und Anilin.

Die Substanzen, jedes mit Benzol verdünnt, reagiren unter starker Wärmeentwicklung auf einander. Das gebildete Produkt, methylätherschwefelsaures Methylanilin, krystallisirt in langen, feinen, grün-gelb gefärbten Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
C	43.83 pCt.	43.10 pCt.
H	5.93 -	5.73 -

Ein Theil des Salzes wurde mit Kali destillirt und das übergegangene Oel in oxalsaures Salz verwandelt.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.55 pCt.	37.48 pCt.

## Methylsulfat und Dimethylanilin.

Die Substanzen, wie die vorigen behandelt, vereinigten sich unter gelinder Wärmeentwicklung. Das entstandene methylätherschwefelsaure Trimethylphenylammonium krystallisirt aus der Lösung in mehrere Centimeter langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Das Platinchloriddoppelsalz, schwerlöslich in Wasser, krystallisirt aus verdünnter Lösung in höchst unregelmässigen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.93 pCt.	28.96 pCt.

## Methylsulfat und Paratoluidin.

In derselben Weise behandelt vereinigten sich die Substanzen mit explosionsartiger Heftigkeit. Das gebildete Produkt, methylätherschwefelsaures Paratoluidin, konnte nicht in fester Form erhalten werden. Das Platindoppelsalz ist schwerlöslich und krystallisirt in schön rothen, rhombischen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.17 pCt.	30.16 pCt.

## Methylsulfat und Orthotoluidin.

Die Vereinigung derselben geht ruhiger vor sich. Das gebildete Produkt konnte ebensowenig wie das Platinchloriddoppelsalz in fester Form erhalten werden.

## Methylsulfat und Tribenzylamin.

Die Substanzen, in Benzol gelöst, wurden mehrere Stunden in verschlossenen Röhren bei 100° erbitzt. Das gebildete methylätherschwefelsaure Methyltribenzylammonium krystallisirt in sternförmig gruppirten Prismen, oder blattähnlichen Schuppen. Das Platindoppelsalz wurde als eine lichtgelbe, höchst schwerlösliche Fällung erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.46 pCt.	19.46 pCt.

## Aethylsulfat und Aethylamin.

Aethylsulfat war im Ueberschuss. Es wurden, wie bei Methylsulfat, ätherschwefelsaure Salze niederer und höher substituierter Basen erhalten, deren Platindoppelsalze nicht genau von einander getrennt werden konnten.

## Aethylsulfat und Diäthylamin.

Die Reaktion ist lebhaft. Das letztere war im Ueberschuss. Es entstand allein ätherschwefelsaures Triäthylamin, welches nicht in fester Form zu erhalten war. Das Platindoppelsalz, in Wasser leicht löslich, wurde in schönen, morgenrothen Krystallen erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.13 pCt.	32.29 pCt.

Das ätherschwefelsaure Triäthylamin wurde mit Kalilauge destillirt. Es ging Triäthylamin über. Aus dem Retortenrückstande krystallisirte ätherschwefelsaures Kali aus. Beide waren als solche durch die Analyse nachweisbar.

## Aethylsulfat und Triäthylamin.

Es entstand ohne merkbare Steigerung der Temperatur in Schuppen krystallisirendes, ätherschwefelsaures Tetraäthylammonium. Das Platindoppelsalz krystallisirte in kleinen, quadratischen Oktaedern und ist auch in saurer Lösung schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.45 pCt.	29.31 pCt.

Das ätherschwefelsaure Salz wurde mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Dabei krystallisirte ätherschwefelsaures Kali aus und Tetraäthylammoniumhydrat ging in Lösung.

## Aethylsulfat und Anilin.

In Benzollösung wirken die Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein und es krystallisiren lange, fett- oder perlmutterglänzende, geriffelte Prismen heraus, aber zugleich scheidet sich am Boden ein Oel ab, dessen Menge sich noch vermehrt, wenn das Ganze in verschlossener Röhre auf 100° erbitzt wird.

Das zuerst auskrystallisirende Produkt ist eine Verbindung von Aethylsulfat mit ätherschwefelsaurem Aethylanilin von folgender Zusammensetzung:  $(C_6H_5C_2H_5NH_2OSO_2OC_2U_5)_2 + (C_2H_5)_2O_2SO_2$ .

	Berechnet	Gefunden
C	44.44 pCt.	44.51 pCt.
H	6.79 -	6.16 -
SO <sub>2</sub>	36.98 -	36.74 -

Sie entspricht somit in ihrer Zusammensetzung dem zweidrittelt gesättigten, schwefelsauren Kali.

Die entstandene, dicke Oelschicht ist eine molekulare Verbindung zwischen Benzol und ätherschwefelsaurem Aethylanilin. Erhitzt man das Oel auf etwa  $140^{\circ}$ , so wird es in Benzol und eine feste, krystallinische Masse von ätherschwefelsaurem Aethylanilin zersetzt. Das Platinsalz wurde in braungelben Zwillingsoktaedern erhalten, die aber wegen eintretender Zersetzung nur schwierig ganz rein zu erhalten waren.

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.16 pCt.	28.9 pCt.

#### Aethylsulfat und Dimethylanilin.

In Benzollösung auf  $100^{\circ}$  erhitzt, wurde ätherschwefelsaures Dimethylaethylphenylammonium als schuppenähnliche Krystalle erhalten. Das Platindoppelsalz krystallisirt in goldgelben, sehr schwer löslichen Krystallen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.78 pCt.	27.73 pCt.

#### Aethylsulfat und Paratoluidin.

Die Vereinigung findet erst nach 6stündiger Erhitzung auf  $150^{\circ}$  vollständig statt. Das gebildete ätherschwefelsaure Aethylparatoluidin konnte nicht in fester Form erhalten werden. Das Platindoppelsalz ist eine lichtgelbe Fällung.

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.92 pCt.	28.21 pCt.

#### Aethylsulfat und Orthotoluidin.

Die Verbindungen vereinigten sich vollständig nach sechsstündigem Erhitzen auf  $150^{\circ}$ . Weder das entstandene ätherschwefelsaure Salz noch das Platindoppelsalz konnten krystallisirt erhalten werden.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die neutralen Aetherarten der Schwefelsäure sich zu Ammoniak und Amminbasen genau so verhalten, wie die Aetherarten der Salzsäure und Salpetersäure. Zugleich tritt der einbasische Charakter der Schwefelsäure als Oxy-sulfonsäure stark hervor.

Lund, im Juli 1880.