

3. Die V. Wartha'sche Methode zum Nachweis der schwefligen Säure im Wein bietet keine genügende Sicherheit, da man nicht nur Weine findet, deren Destillate wiewohl absolut frei von schwefliger Säure mit Silbernitrat weisse Niederschläge geben, sondern weil diese Niederschläge selbst in schwefligsäurehaltigen Weinen wie nachgewiesen wurde, organische Silberverbindungen enthalten.

Budapest, im Mai. Laboratorium des Prof. L. Liebermann.

**233. O. Fischer und C. Riemerschmid: Ueber die Pyridinmonosulfosäure.**

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die Sulfosäure des Pyridins wurde in derselben Weise dargestellt, wie früher beschrieben (diese Berichte XV, 62). Die freie Säure wird aus ihrem Baryumsalz durch genaues Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der abfiltrirten Lösung in schwach gelbgefärbten Nadeln erhalten, sehr leicht löslich in Wasser. Zuweilen wurden auch schmale glänzende Blättchen beobachtet. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, kann daher aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Vermischen mit Alkohol und Aether abgeschieden werden.

Beim Erhitzen schmilzt die Sulfosäure erst bei hoher Temperatur zu einer gelben Flüssigkeit, welche durch stärkeres Erhitzen unter theilweiser Verkohlung in schweflige Säure und Pyridin zerfällt.

Die Säure enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NSO_3$
S	19.73	20.1 pCt.

Von ihren Salzen sind die meisten in Wasser sehr leicht löslich, einige krystallisiren sehr schön.

Das Ammonsalz bildet sehr leicht lösliche weisse Spiesse.

Das Natronsalz bildet weisse Wäzchen. Dasselbe ist in concentrirter Natronlauge ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln.

Das Baryumsalz enthält, wie schon früher angegeben, 4 Moleküle Krystallwasser, welches erst durch Erhitzen auf  $120^\circ$  vollständig ausgetrieben wird:

	Gefunden	Ber. f. $(C_5H_4NSO_3)_2Ba + 4H_2O$
$H_2O$	14.1	13.7 pCt.

Die getrocknete Substanz ergab:

Ba 29.7, während sich 30.2 berechnet.

Das Kobaltsalz bildet röthliche, gut ausgebildete Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich. Durch Erwärmen färben sich die Krystalle unter Verlust des Krystallwassers blauviolet.

Das Nickelsalz bildet blaugrüne undeutliche Krystalle, in Wasser leicht löslich.

Kupfer-, Zink- und Silbersalz sind ebenfalls leicht löslich, ersteres bildet kleine blaue Krystalle.

Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen der Lösung unter Abscheidung von Silber.

Schwer löslich ist dagegen das Quecksilberoxydulsalz. Dasselbe bildet gelbweisse, gut ausgebildete Krystalle.

Die Sulfogruppe der Pyridinsulfosäure wird sowohl durch reduzierende Agentien, wie auch durch Kochen der wässrigen Lösung vermittelst Brom sehr leicht eliminiert.

Kocht man z. B. die Sulfosäure mit Zinn und Salzsäure längere Zeit, so ist eine Spaltung der Säure eingetreten, indem nun aus der alkalisch gemachten Masse durch Wasserdampf eine Base übergetrieben wird, welche sich wie Piperidin verhält.

$\beta$ -Pyridindibromid. Bei Einwirkung von Brom in der Kälte auf die wässrige Lösung der Sulfosäure verschwindet das zugesetzte Brom allmählich unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung einer kleinen Menge eines gelbrothen Körpers, der in Nadeln krystallisirt und sich unter Entwicklung von Bromdämpfen beim Erwärmen zerlegt.

Lässt man dagegen Brom in die kochende wässrige Lösung der Pyridinsulfosäure eintropfen, so geht mit den Wasserdämpfen ein weisser Körper in Nadeln über. (Nebenbei entsteht immer eine kleine Menge eines stark riechenden Oeles.)

Nachdem ein Ueberschuss von Brom zugesetzt ist, wird in die alkalisch gemachte Lösung ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet, wobei die neue Bromverbindung beinahe im reinen Zustande in langen Nadeln übergeht.

Man krystallisirt die Substanz nochmals aus Wasser. Dieselbe bildet schöne Nadeln, die schon bei 80° langsam sublimiren, jedoch erst bei 164—165° schmelzen.

In kaltem Wasser, sowie in Soda oder Natronlauge ist der Körper schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether, Holzgeist und Benzol, schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Erhitzt man die Pyridinsulfosäure mit nur 1 Mol. Brom in wässriger Lösung im zugeschlossenen Rohr auf 100°, so wird neben dieser Bromverbindung noch ein anderer Bromkörper gebildet, welcher noch

nicht näher untersucht wurde. Unser Dibrompyridin unterscheidet sich von dem bisher bekannten, zuerst von A. W. Hofmann (diese Berichte XII, 988 und XVI, 588) erhaltenen Brompyridin (Schmp. 112°) hauptsächlich durch den viel höher gelegenen Schmelzpunkt, im Uebrigen zeigen die beiden isomeren Körper vielfache Uebereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten. Beide Körper sind durch eine ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnet.

Die Analyse unseres  $\beta$ -Dibrompyridins ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2N$
Br	68.03	67.5 pCt.

Sein Platinsalz krystallisirt in grossen, rothgelben Nadeln, in Wasser schwer löslich. Dasselbe enthält 2 Mol. Krystallwasser, welches erst bei 110° vollständig ausgetrieben wird.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_3Br_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	3.96	3.91 pCt.

Die getrocknete Substanz enthielt 21.96 pCt. Platin, während sich 22.01 pCt. berechnen.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher die Sulfogruppe aus der Pyridinsulfosäure durch Brom verdrängt wird. Bei den Sulfosäuren der Benzolverbindungen hat man bekanntlich in neuerer Zeit eine Reihe ähnlicher Zersetzungen durch Brom entdeckt (W. Kelbe, Lieb. Annal. 210, S. 48; diese Berichte XVI, 617).

Die Untersuchung über die Pyridinsulfosäure wird fortgesetzt.

### 234. Rudolf Andreasch: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Mai.)

In meiner Abhandlung: »Ueber die Oxydation der aus Thioharnstoffen durch Einwirkung von Halogenverbindungen entstehenden Basen« (Monatshefte für Chemie IV, 131), habe ich bei der Erwähnung des von mir durch Oxydation des Imidocarbaminthiosäureäthylenesters erhaltenen äthylendisulfonsauren Kaliums folgende Fussnote eingeschaltet: »Husemann (Ann. Chem. Pharm. 126, 274) erhielt wie ich nur wasserfreies Salz, während Guareschi (diese Berichte XII, 682) dasselbe als mit 2 Molekülen Wasser krystallisirend beschreibt.«

Diese letztere Angabe, einer Correspondenz dieser Berichte aus Turin entnommen, beruht nun auf einem Druckfehler, wie mich Hr. Prof. Guareschi durch Uebersendung der bezüglichen Original-