

wonnen. Das Pyridin wurde in Wasser aufgefangen, dem es seinen charakteristischen Geruch mittheilte. Die wässrige Lösung wurde behufs Reinigung destillirt und das Destillat mit Salzsäure abgedampft, wobei die Flüssigkeit eine purpurrothe Farbe annahm und schöne zerfliessliche Krystalle des Pyridinchlorhydrates hinterliess. Aus diesen wurde durch Destillation mit Kali die Base wieder frei gemacht und durch Abdampfen mit Salzsäure, wobei die schon erwähnte rothe Färbung in etwas geringerem Maasse wieder auftrat, und Zusatz von Platinchlorid in das Chloroplatinat übergeführt. Dasselbe zeigte das Aussehen des Pyridinsalzes und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. Fraktion. 0.1922 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben beim Glühen 0.0658 g Platin.

II. Fraktion. 0.166 g gaben 0.057 g Platin.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NHCl) <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>
Platin	34.23	34.34	34.31 pCt.

Der Schmelzpunkt des Chloroplatinates wurde bei 216—218° beobachtet, was für den herausragenden Quecksilberfaden und für das Thermometer corrigirt 223.5—225.5° entspricht. Nun giebt allerdings Königs<sup>1)</sup> den Schmelzpunkt des Pyridinchlorplatinates gegen 236° an, doch haben wir an Pyridinpräparaten verschiedenen Ursprungs (z. B. aus Ammonchelidonsäure, ferner an einem von Dr. Weidel aus Knochenöl dargestellten Präparat) genau den obigen Schmelzpunkt gefunden. Wir betrachten es demnach als sicher festgestellt, dass Comenaminsäure bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin liefert.

#### 246. F. Beilstein und E. Wiegand: Ueber Alkylsulfaminsäuren.

(Eingegangen am 20. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Dem Taurin kommt bekanntlich die Formel  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  zu und es war daher zu vermuthen, dass sich dasselbe durch Anlagern von Schwefelsäureanhydrid an Aethylamin bilden lassen würde. Träte hierbei das Schwefelsäureanhydrid mit demjenigen Kohlenstoffatom zusammen, welches die Amidgruppe enthält, so möchte ein isomeres Taurin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , entstehen. Von diesem Gesichtspunkte aus untersuchten wir das Verhalten des Aethylamins

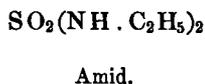
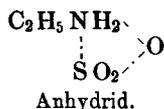
<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, p. 1857.

gegen Schwefelsäureanhydrid, erhielten aber weder Taurin, noch Iso-  
taurin, sondern eine dritte isomere Verbindung, die Aethylsulfamin-  
säure,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ .

Dieses Resultat bewog uns, auch das Verhalten anderer Basen  
gegen Schwefelsäureanhydrid zu untersuchen und dabei fanden wir,  
dass sich hierbei die Basen der Fettreihe total verschieden von denen  
der aromatischen Reihe, z. B. Anilin, verhalten.

### 1. Aethylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Aethylsulfaminsäure,  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ . Aethylamin  
wirkt sehr energisch auf Schwefelsäureanhydrid ein. Wir stellten  
unsere Versuche meist so an, dass wir die Dämpfe von Schwefel-  
säureanhydrid in einem fortwährend bewegten und abgekühlten Kolben  
auffingen und dann die Dämpfe von Aethylamin zutreten liessen. Nach  
beendeter Einwirkung blieb der Kolben in einer feuchten Atmosphäre  
stehen, dann wurde mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat  
gekocht. Aus dem Filtrate krystallisirte nach dem Concentriren  
äthylsulfaminsaures Baryum. Zuweilen resultirte aber, bei gleicher  
Verarbeitung, ein dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup, der neutral  
reagirte und kein Baryum enthielt. Wahrscheinlich hatten wir es mit  
einem Anhydrid zu thun, vielleicht auch mit einem Amid.



Die Bildung eines Amids erscheint uns darum unwahrscheinlicher,  
weil diese Amide, wie Behrend<sup>1)</sup> gezeigt hat, meist unzersetzt  
flüchtig, wenig löslich in Wasser und ziemlich beständig gegen Alkalien  
sind. Unser Rohprodukt löste sich leicht in Wasser. Beim Kochen  
mit Barytwasser ging es völlig in äthylsulfaminsaures Baryum über,  
freilich unter Entwicklung von etwas Aethylamin.

Die freie Aethylsulfaminsäure, aus dem Bleisalze durch  
Schwefelwasserstoff abgeschieden, krystallisirt in Nadeln, welche sich in  
Wasser, Alkohol und Aether lösen. Durch Aufkochen mit Wasser  
wird sie nicht zersetzt. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure  
auf eine wässrige Lösung des Kalksalzes beobachteten wir Gasbildung  
und Bildung von Calciumsulfat und Calciumnitrat.

Kalksalz,  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glasglänzende, ziemlich  
grosse Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (von 90 pCt.).  
Löslich in Aether.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 722; XV, 1611.

	Berechnet	Gefunden
Ca	13.88	13.90 pCt.
2 H <sub>2</sub> O	11.11	11.27 »

Barytsalz, Ba(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + ½ H<sub>2</sub>O. Silberglänzende, cholesterinähnliche Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Theil wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 74.2 Theilen Alkohol (von 90 pCt.). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser.

	Berechnet	Gefunden	
Ba	35.50	35.58	— pCt.
SO <sub>3</sub>	41.56	41.43	— »
½ H <sub>2</sub> O	2.28	2.37	2.38 »

Bleisalz, Pb(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (bei 120° getrocknet). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Aether ölig gefällt.

Wie man sieht, wirkt Schwefelsäureanhydrid auf Aethylamin in einer ähnlichen Weise ein wie Sulfurylchlorid. Wie Behrend<sup>1)</sup> gezeigt hat, entstehen bei der Einwirkung von SO<sub>2</sub> · Cl<sub>2</sub> auf Dimethylamin oder Diäthylamin die Amide N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · SO<sub>2</sub> · N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, resp. N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · SO<sub>2</sub> · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Wendet man die salzsauren Salze dieser Basen an, so erhält man die entsprechenden Säurechloride, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · SO<sub>2</sub> · Cl u. s. w., aus welchen durch Wasser die alkylirten Sulfaminsäuren gewonnen werden.

## 2. Diäthylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Von der Vermuthung ausgehend, dass durch eine Anhäufung von Alkoholradikalen im Molekül eher eine Anlagerung von Schwefelsäureanhydrid an den Kohlenstoff erreicht werden könnte, haben wir Diäthylamin auf dünne Schichten von Schwefelsäureanhydrid, unter Abkühlen, einwirken lassen. Es erfolgte eine sehr lebhafte Reaktion; beim Verarbeiten des Produktes mit Wasser und Kochen mit Baryumcarbonat erhielten wir aber kein Baryumsalz, sondern einen braunen Syrup.

Derselbe bestand vermuthlich aus dem Anhydrid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · NH  ,

oder aus dem Amide SO<sub>2</sub> [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Beim Kochen des Syrups mit Barytwasser entwich Diäthylamin und aus der vom Baryt durch Kohlensäure befreiten Lösung krystallisirte diäthylsulfaminsaures Baryum, [N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> · SO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> · Ba + 2 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
Ba	31.06	31.14 pCt.
2 H <sub>2</sub> O	7.54	7.54 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 722; XV, 1611.

Das Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol (von 90 pCt.) leicht löslich, unlöslich in Aether.

Die Säure selbst, sowie ihr Diäthylamid, sind bereits von Behrend dargestellt.

### 3. Triäthylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Auf Triäthylamin wirkt Schwefelsäureanhydrid nicht anders ein, als auf die primäre und sekundäre Base. Auch hier tritt der Schwefel nicht mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Stickstoff in Verbindung. Die Reaktion von Schwefelsäureanhydrid auf Triäthylamin verläuft sehr energisch. Es resultirte eine dicke, zähe Masse, aus welcher sich beim Verdünnen mit Wasser glänzende Krystalle abschieden. Dieselben liessen sich durch Auflösen in Aceton von einer kohligen Beimengung befreien.

Die erhaltene Verbindung ist Anhydro-Triäthylsulfaminsäure,  $N(C_2H_5)_3 \cdot SO_3 = (C_2H_5)_3N \begin{array}{c} \nearrow SO_2 \\ \vdots \\ \searrow O \end{array}$ . Dieselbe bildet glänzende, farblose, tafelförmige Krystalle. Schmp. 91.5°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Reagirt neutral. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Triäthylamin und Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	39.77	39.34 pCt.
H	8.28	8.40 »
S	44.23	44.23 »

### 4. Methylamin und Schwefelsäureanhydrid.

Die Reaktion verläuft wie beim Aethylamin. Beim Kochen des Produktes mit Baryt erhält man das krystallisirte Baryumsalz der Methylsulfaminsäure.

Wir haben diese Verbindungen nicht weiter untersucht, weil Behrend sich das Studium der Homologen der Dimethylamin- und Diäthylsulfaminsäure vorbehalten hat. Von einem ganz anderen Gesichtspunkte ausgehend sind wir unerwartet auf dieselbe Körperklasse gestossen.

Das Verhalten der Basen der Fettreihe gegen Schwefelsäureanhydrid weicht, wie man sieht, total ab von jenem des Anilins und seiner Homologen. Während diese Basen ausnehmend leicht mit Schwefelsäureanhydrid in Verbindung treten (beim Anilin gelingt die Reaktion schon mit gewöhnlicher, englischer Schwefelsäure) und dabei Sulfonsäuren bilden, liefern die Basen der Fettreihe keine analogen Sulfonsäuren, sondern nehmen Schwefelsäureanhydrid auf unter Bildung von

alkylieren Sulfaminsäuren. Und zwar ist es hierbei gleichgiltig, ob man es mit einer primären, sekundären oder tertiären Base zu thun hat. Immer erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrids an den Stickstoff und nie an den Kohlenstoff der Base. Damit lernen wir ein neues und sehr scharfes Unterscheidungsmittel kennen zwischen den Basen der Fettreihe und jenen der aromatischen Reihe.

St. Petersburg, technologisches Institut.

### 247. P. Melikoff: Ueber die Derivate der isomeren Crotonsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai.)

In einer im XV. Band dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienenen vorläufigen Mittheilung beabsichtigte ich noch ein Beispiel der Eigenschaften hervorzuheben, die Aethylenoxydgruppe enthaltenden Verbindungen zu charakterisiren — ich meine die Additionsfähigkeit. In der vorliegenden Notiz möchte ich dem von mir früher Mitgetheilten noch einige neue Thatsachen hinzufügen.

Wie ich schon früher gezeigt habe, bildet die Isocrotonsäure nach der Addition der unterchlorigen Säure mit kohlensaurem Zink gesättigt zweierlei Salze der Chloroxybuttersäure — ein krystallinisches und ein gummöses. Das krystallinische Salz der Chloroxybuttersäure stellt rhombische Tafeln dar, welche in kaltem Wasser schwerer, in warmem dagegen leichter löslich sind.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet f. $(C_4H_6ClO_3)_2Zn + 2H_2O$
H <sub>2</sub> O	9.31	9.57 pCt.
C	25.45	25.53 »
H	4.46	4.25 »
Cl	18.62	18.88 »
Zn	17.29	17.28 »

Die freie aus diesem Zinksalze erhaltene Säure krystallisirt in langen, nadelförmigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ClO_3$
C	34.39	34.66 pCt.
H	5.00	5.05 »

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2586.