

Kochen luftfrei gemachte Wasser wird in den Apparat gebracht, in die Röhre gesaugt, und erst dann zersetzt, wenn es durch den durchströmenden Wasserdampf möglichst stark erhitzt ist. Die Zersetzung geht sehr rasch vor sich und ergibt sehr gute Resultate.

Selbstverständlich kann in dem Apparate auch Ammoniak zersetzt werden. Die Electrolyse kann jedoch nur bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, weil das beim Erhitzen sich auscheidende Ammoniak die Flüssigkeit aus den Röhren drängt. Zur Charakterisirung der Eigenschaften der Elemente wird nach beendigter Zersetzung der Cylinder mit Wasser gefüllt, das man mit Hülfe eines mit Kautschukschlauch versehenen Trichters durch die Röhre *b* einführt.

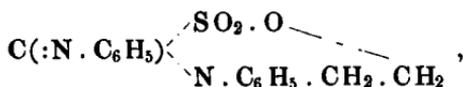
Teschen, im März 1855.

169. H. Leymann: Ueber die Einwirkung des β -Chloräthylsulfonsäurechlorids auf Anilin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DLXXXII.]

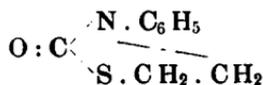
(Eingegangen am 24. März.)

Durch Oxydation des von Will dargestellten Diphenylsulfhydantoin's erhielt Andreasch ¹⁾ das Anhydrid der Diphenyltaurocarbaminsäure:

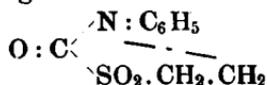


das beim Kochen mit Barythydrat Anilin, Kohlensäure und Phenyltaurin lieferte.

Will ²⁾ hat gleichfalls den Phenylcarbaminthioäthylenäther:



vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt und dabei einen Körper von der Zusammensetzung



und dem Schmelzpunkt 170^o, erhalten, der beim Kochen mit Barytwasser

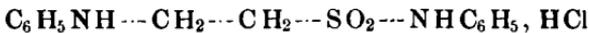
¹⁾ Monatshefte für Chemie 4, 133, 138.

²⁾ Diese Berichte XV, 343 und Privatmittheilungen.

gleichfalls Kohlensäure und eine Sulbinsäure $C_6H_5NHCH_2---CH_2SO_2H$ liefert. Der Zweck meiner Untersuchung war, ähnliche Körper wie die von Will erhaltenen synthetisch darzustellen und hoffte ich dies durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Sulbinsäure zu erreichen.

Diese Hoffnung ist nicht erfüllt worden, wohl aber habe ich verwandte Verbindungen dabei aufgefunden.

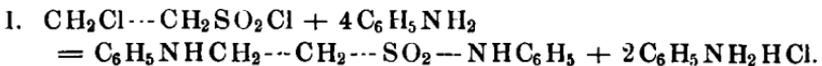
Bringt man 1 Molekül β -Chloräthylsulfonsäurechlorid vom Siedepunkt 190 bis 204^o 1) mit 3 Molekülen Anilin in wasserfreiem Aether zusammen, so erstarrt die ganze Flüssigkeit durch das ausgeschiedene salzsaure Anilin zu einem Krystallbrei. Die ganze Masse wird mit Salzsäure und Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und nach einigem Umschütteln die saure Flüssigkeit von dem Aether getrennt. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt nach einiger Zeit ein Salz, das durch die Analysen und seine Zersetzungsprodukte als ein Anilid des Phenyltaurins und zwar als das salzsaure Salz:



erkannt wurde.

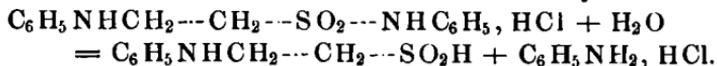
	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{14}H_{17}N_2SO_2Cl$	I.	II.	III.
C	53.8	54.14	—	—
H	5.44	5.68	—	—
S ₂	10.24	—	10.08	—
Cl	11.36	—	—	10.87
				pCt.

Die Substanz spaltet äusserst leicht Salzsäure ab, daher auch wohl die zu hohe Kohlenstoffzahl der Analyse. Die Umsetzung ist also entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:



Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure umkrystallisirt schmilzt diese Substanz bei 169^o (uncorr.), jedoch ist der Schmelzpunkt wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben nicht ganz scharf. Uebergiesst man das Salz mit Alkali, so scheidet sich die freie Base als Oel ab, das nach längerem Stehen erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 74^o schmilzt.

Wenn man das Anilidsalz mit Salzsäure im Rohr eingeschlossen auf 150^o erhitzt, so zersetzt es sich in Anilin und Phenyltaurin:



Der Rohrinhalt wurde zum Vertreiben der Salzsäure eingedampft und mit Baryumhydrat versetzt; das Anilin wurde mit Wasserdämpfen aus-

1) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 122, 33.

getrieben und durch die Chlorkalkreaktion nachgewiesen. Im Rückstande wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure gefällt und das Filtrat eingedampft. Es erstarrt zu einem Krystallbrei, der umkrystallisirt und analysirt wurde.

Berechnet		Gefunden
für $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH C}_6\text{H}_5)_2$		
S	11.92	11.96 pCt.

Aus dem Salz erhält man durch Ausfällen mit Schwefelsäure, Fällen der überschüssigen Säure mit Bleiacetat und des überschüssigen Bleis mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats das Phenyltaurin, das in allen Eigenschaften mit dem von Andreasch erhaltenen übereinstimmt.

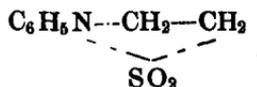
Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$.		
C	47.76	47.71 pCt.
H	5.46	4.72 »

Denselben Körper habe ich auch synthetisch nach der von Kolbe¹⁾ für die Gewinnung des gewöhnlichen Taurins angegebenen Methode dargestellt, indem ich das Anilinsalz der Chlorisäthionsäure mit wasserfreiem Aether und überschüssigem Anilin 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitze. Der Rohrinhalt wurde mit Baryt neutralisirt und nach dem Entfernen des Anilins stark eingedampft. Aus dem dadurch erhaltenen Baryumsalze wurde wie oben das Phenyltaurin gewonnen.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NSO}_3$		Gefunden
C	47.76	47.72 pCt.
H	5.46	5.54 »

Es zeigte sich in allen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen übereinstimmend.

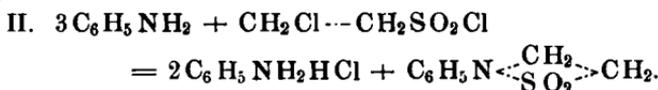
In der oben erwähnten ätherischen Lösung der Einwirkungsprodukte sind noch zwei verschiedene Substanzen enthalten. Man verdunstet den Aether und löst in Benzol; beim langsamen Verdunsten des letzteren erhält man einen Rückstand, der neben krystallisirten Massen eine ölige Flüssigkeit enthält, die man durch Absaugen trennt. Die Krystallmasse wird abgepresst und mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann grosse weisse Krystalle, die bei 69° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse Zahlen ergeben, die auf ein Anhydrophenyltaurin hinweisen:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 122, 33.

Berechnet		Gefunden			
für $C_8H_9NSO_2$		I.	II.	III.	
C	52.46	52.35	—	—	pCt.
H	4.90	4.96	—	—	»
S	17.49	—	17.61	—	»
N	7.65	—	—	8.18	»

Die Umsetzung ist also entsprechend folgender Gleichung vor sich gegangen:



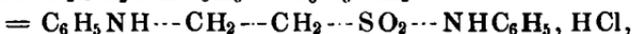
Die Substanz ist sehr beständig. Kochen mit Alkali oder Baryt verändert sie nicht.

Reduktionsversuche mit Natrium hatten keinen Erfolg. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 200° wurden Zersetzungsprodukte erhalten, unter denen das Phenyltaurin deutlich nachzuweisen war, jedoch mit niedriger schmelzenden Säuren verunreinigt, die sämmtlich aus Baryumcarbonat die Kohlensäure austrieben. Die Hoffnung, hieraus das Sulfin zu erhalten, war daher vergebens gewesen.

Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit ist nach ihren Zersetzungsprodukten ein Anilid der Chlorisäthionsäure:



Sie ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern zerfällt beim Destilliren unter Salzsäureentwicklung in nach Senföl riechende Produkte. Mit alkoholischem Kali gekocht giebt sie das Anhydrophenyltaurin. Sie wurde mit Anilin im zugeschmolzenen Rohr erwärmt und der Rohrinhalt mit Salzsäure und Aether behandelt. Aus der sauren Lösung krystallisirt das obenbeschriebene Salz des Anilids des Phenyltaurins:



ebenso bei 169° schmelzend. Die daraus gewonnene Base schmolz nach einigem Umkrystallisiren ebenfalls bei 74° , so dass es wohl keinem Zweifel unterliegt, dass die Umsetzung in folgender Weise verlaufen ist:



Das β -Chloräthylsulfonsäurechlorid reagirt unter ähnlichen Erscheinungen auch mit Toluidin und Phenylendiamin. Mit Dimethylanilin eine Umsetzung zu erzielen ist mir nicht gelungen. Versuche durch Reduktion des β -Chloräthylsulfonsäurechlorids eine Verbindung $CH_2ClCH_2SO_2H$ zu erhalten sind bisher erfolglos gewesen. Mit Darstellung derselben wäre zweifelsohne auch die Darstellung der Verbindung $C_6H_5NHCH_2CH_2SO_2H$ ermöglicht.