

Doch sind die von ihm gelieferten Zahlen zum grössten Theil etwas sehr unvollständig, so dass bei den Schlussfolgerungen einstweilen mancherlei Zweifel übrig bleiben; und es erscheint mir deshalb angezeigt, erst eine Vervollständigung und Ergänzung jenes Materials abzuwarten, bevor man es in dem Sinne dieser Abhandlung verwerthet.

#### 541. Felix Lengfeld und Julius Stieglitz: Ueber Thiamine.

[Mittheilung aus dem Kent Chemical Laboratory, University of Chicago.]

(Eingegangen am 20. October.)

In der Fortsetzung der Untersuchung über die Darstellung von Thiaminen durch die Reaction zwischen Schwefelchlorid und Amin<sup>1)</sup> haben wir Schwefeldichlorid auch auf ein primäres Amin, Aethylamin, einwirken lassen, in der Erwartung, Thiäthylimin,  $S:NC_2H_5$ , zu erhalten. Durch Reduction sollte dann versucht werden,  $\beta$ -Aethylhydrothiamin,  $C_2H_5NH(SH)$ , darzustellen. In der That wird eine Verbindung von der erwarteten Zusammensetzung  $SN C_2H_5$  erhalten, aber sie hat das vierfache Molekulargewicht und ist also  $(SN C_2H_5)_4$ .

Zu den Versuchen wurde das Aethylamin durch Erhitzen mit festem Kali aus 33 procentiger Lösung ausgetrieben und durch ein langes mit Natronkalk und festem Kali gefülltes Rohr in gut gekühltes Ligoïn (Sdp. 30—40°) geleitet. Die Ligoïnlösung wurde eine Stunde mit einem Stück Aetzkali stehen gelassen und deren Gehalt an Aethylamin dann bestimmt, indem ein aliquoter gewogener Theil der Lösung mit Wasser geschüttelt und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Salzsäure titrirt wurde.

Zu 10 g Aethylamin (3 Mol.) in 150 g Ligoïn wurden 7.5 g frisch bereitetes Schwefeldichlorid (etwas weniger als 1 Mol.) in 20 bis 30 g Ligoïn allmählich zugegeben unter stetigem Schütteln und Kühlen in Eis. Die Reaction fand sofort statt unter Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Aethylaminchlorhydrat. Bei vollkommen trockner Lösung findet keine dunkle Färbung statt, sonst kann leicht eine blaue Färbung auftreten. Nach Beendigung der Reaction wurde eine halbe Stunde stehen gelassen, schnell filtrirt, mit Ligoïn ausgewaschen und gegen Feuchtigkeit geschützt. Am nächsten Morgen wurde das Ligoïn bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck abdestillirt (ein Tag) in einem geringen Strom sorgfältig getrockneten Stickstoffs, frei von Kohlensäure und Sauerstoff. Ein hellgelbes, leicht bewegliches Oel blieb, welches im Vacuumexsiccator zwei Tage über Calciumchlorid und wiederholt erneuertem Vaseline stehen gelassen wurde. Das Oel hat einen sehr unangenehmen, zugleich an Carbylamine und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 575.

mercaptanartige Körper erinnernden Geruch. Beim Versuch, es im Vacuum zu destilliren, fand totale Zersetzung statt. Beim längeren Stehen färbt sich das Oel immer dunkler braun und verharzt schliesslich ganz, oft unter Explodiren der Kugelröhrchen, worin es aufbewahrt wurde. Zur Analyse wurde das Oel immer nach zweitägigem Stehen im Exsiccator zugleich in mehrere Kugelröhrchen durch Aufsaugen gefüllt. Die ersten Analysen erwiesen einen geringen Chlorgehalt:

Analyse: Ber. für  $C_2H_5NS$ .

Proc: C 32.00, H 6.67, N 18.67, S 42.67, Cl 0.00.

Gef. » » 33.23, 33.07, » 7.27, 7.12, » 16.40, » 38.80, » 4.51.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung durch Gefrierpunktserniedrigung (direct nach dem Einfüllen des Oels):

Ber. für  $C_2H_5NS$ : Mol.-Gew. 75.

Gef. » » 279.5, 276.7.

Da die Menge des Chlors viel weniger als einem Atom entspricht und der Schwefel zum Stickstoff sich wie 1 : 1 verhält, wurde vermuthet, dass durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf das Lignoïn ein hochsiedender chlorirter Kohlenwasserstoff gebildet wurde, welcher bei dem Körper  $(SNC_2H_5)_x$  blieb. Zu weiteren Versuchen wurde das Lignoïn nach einander mit Schwefeldichlorid, Wasser und Kalilauge behandelt, mit Aetzkali getrocknet und der Theil, welcher bei 30—40° siedete, benutzt. Zur Erhaltung eines reinen Productes scheint dieses oder ein ähnliches Verfahren nöthig und möchten wir die Aufmerksamkeit auf dieses Verhalten von Lignoïn lenken. Auf dem oben beschriebenen Weg wurde jetzt ein chlorfreies Oel erhalten, dessen Eigenschaften dieselben wie von obigem Oel waren:

Analyse: Ber. für  $SNC_2H_5$ .

Procente: S 42.66, N 18.67.

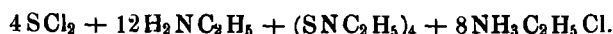
Gef. » » 41.92, 42.37, » 17.87, 17.67.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung durch Gefrierpunktserniedrigung: Ber. für  $(SNC_2H_5)_4$

Mol.-Gew. 300.

Gef. » I. 299.8, II. 293.5.

I und II stellen zwei verschiedene Präparate dar. Die Substanz ist offenbar das quadrimolekulare Thiäthylamin,  $(SNC_2H_5)_4$ , entstanden nach der Gleichung:



Das unerwartet hohe Molekulargewicht erklärt die Zersetzung beim Destillationsversuch im Vacuum. Es möge noch darauf hingewiesen werden, dass die den Thioiminen  ${}^{11}S:NR$  entsprechenden Carbylamine  ${}^{11}C:NR$  sich auch sehr leicht polymerisiren und dass

Schenck für den Schwefelstickstoff ebenfalls die quadrimolekulare Grösse  $(NS)_4$  gefunden hat<sup>1)</sup>.

Diese Arbeit kann erst im nächsten Frühjahr fortgesetzt werden und es sollen dann vor Allem Reductionsversuche gemacht und die Einwirkung der Schwefelchloride auf Säureamidsalz, wie z. B. Natrium-succinimid, aufgenommen werden.

**542. A. Hantzsch und William Semple: Ueber die sogen. Oxysulfazotinsäure oder Sticksoxyddisulfonsäure.**

(Eingegangen am 19. Oktober; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit hat sich der Eine von uns mit den Salzen der sogen. sticksoxydschwefligen Säure beschäftigt<sup>2)</sup> und im Anschlusse hieran in Gemeinschaft mit Hrn. W. Semple auch noch einige andere Salze aus der Gruppe der sogen. Schwefelstickstoffsäuren von unaufgeklärter Constitution in den Kreis der Untersuchung gezogen. Vor allem gilt dies für ein Salz, welches wegen seiner höchst charakteristischen Eigenschaften zweifellos das merkwürdigste jener zahlreichen und vielfach untersuchten Salze darstellt, welche direct oder indirect durch die Reaction zwischen salpetriger Säure und schwefliger Säure, bezw. deren Salzen, entstehen.

Es ist dies das schon von Frémy beschriebene, sodann von Claus untersuchte und oxysulfazotinsaures Kali genannte Salz, mit welchem sich zuletzt Raschig in seiner wiederholt erwähnten grundlegenden Arbeit<sup>3)</sup> beschäftigt hat; dasselbe besitzt die empirische Formel  $ON(SO_3K)_2$ , welche nach Raschig's Ansicht ebenso wie nach der ursprünglichen Ansicht von Claus, zu verdoppeln wäre.

Dieses Salz entsteht durch Oxydation des hydroxylamindisulfonsauren Kaliums  $HO.N(SO_3K)_2$  und zeichnet sich im Gegensatze zu den übrigen schwefelstickstoffsäuren Salzen, welche stets farblose Ionen bilden, dadurch aus, dass es im festen Zustande orangegegelb, und in wässriger Lösung sogar tief violettblau, ähnlich dem Permanganat, erscheint. Gerade auch diese Eigenschaften mussten nach Entdeckung der stereoisomeren Diazosulfonate die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, da ja in letzterem Falle aus der farbigen Natur beider Salzreihen auch in Lösungen ein wichtiger Beweis für ihre Stereoisomerie hatte abgeleitet werden können<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Der Naturforschenden Gesellschaft zu Halle a. S. Februar 1895 mitgetheilt, worauf wir durch die Güte des Hrn. Dr. Schenck aufmerksam gemacht wurden.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 3264.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 241, 223.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 3542.