

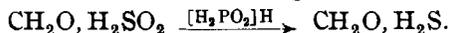
279. A. Binz, C. R ath und E. Walter: Reduktion von Aldehyd-sulfoxylsäuren.

(13. Mitteilung über Sulfoxydverbindungen ¹⁾.)

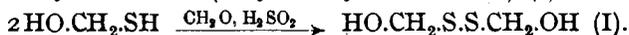
[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Juli 1924; vorgetragen in der Sitzung vom 14. Juli von A. Binz.)

Formaldehyd-sulfoxylsäure, $\text{CH}_2\text{O}, \text{H}_2\text{SO}_2$, und Benzaldehyd-sulfoxylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COH}, \text{H}_2\text{SO}_2$, sind bekanntlich starke Reduktionsmittel, können aber trotzdem auch als Oxydationsmittel auftreten. Das zeigte sich gelegentlich des Studiums der Reaktion zwischen Aryl-aminomethylen-sulfoxylsäuren und Mercaptanen ²⁾. Dabei wurden vielfach an Stelle der erwarteten Hydrosulfaminderivate ³⁾ organische Disulfide erhalten, was zu der Annahme führte, daß die Sulfoxyverbindungen ihren Sauerstoff abgeben und die Mercaptane oxydiert hatten. Um festzustellen, in welche Art von Reduktionsprodukten dabei die Sulfoxyverbindungen übergehen, wurden letztere mit unterphosphoriger Säure behandelt. Im theoretisch einfachsten Falle verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Es entsteht also eine Verbindung, die man als Methanol-sulhydrat (Oxymethyl-mercaptan), $\text{HO.CH}_2\text{.SH}$, bezeichnen kann, und deren Existenz schon Baumann ⁴⁾ als der eines leicht veränderlichen Zwischenproduktes bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd angenommen hat. Auch bei unserer Reaktion bleibt die Verbindung nicht bestehen, indessen schreitet die Umwandlung weniger weit fort und ist nicht so verwickelt, wie in dem Baumannschen Reaktionsgemisch. Es findet nämlich einfach unter dem Einfluß von unveränderter Formaldehyd-sulfoxylsäure oder auch von Luft-Sauerstoff eine Oxydation zu Bis-oxymethyl-disulfid (Oxymethylendisulfid) (I) statt:



Die unterphosphorige Säure wirkt rasch in der Wärme, in der Kälte dagegen erst im Laufe mehrerer Tage ein. In jedem Falle zersetzt sich die Hauptmenge des Oxymethyl-mercaptans zum Teil in $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$, zum anderen Teil in $\text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Das Oxymethyl-disulfid wird darum nur in geringer Menge erhalten, und es zerfällt gr btentheils auch beim Umlösen. Besser sind die Ausbeuten, wenn man Abkömmlinge des Oxymethyl-mercaptans darstellt, indem man die Formaldehyd-sulfoxylsäure vor der Reduktion mit Aminen kondensiert. Besonders bei Anwendung sekundärer Amine ergaben sich wohl charakterisierte Verbindungen, wie das Piperidin-*N*-methylen-disulfid, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N.CH}_2\text{.S.S.CH}_2\text{.NC}_5\text{H}_{10}$ (II).

Zu einem schönen krystallinischen Derivat des Oxymethyl-disulfids, dem Phenyl-methanol-disulfid (III), gelangt man durch Reduktion der Benzaldehyd-sulfoxylsäure:



¹⁾ 12. Mitteilung: B. 53, 2030 [1920].

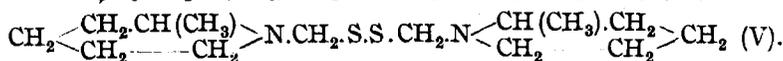
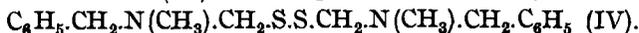
²⁾ Binz und Holzapfel, B. 53, 2017 [1920].

³⁾ Die für diese Verbindungen aufgestellten Konstitutionsformeln unterliegen noch der Prüfung und sind, soweit der Fortgang der Untersuchung erkennen läuft, noch nicht als die endgültigen anzusehen.

⁴⁾ B. 23, 1869 [1890].

wobei wiederum als Zwischenprodukt ein Mercaptan, und zwar $C_6H_5 \cdot CH(OH)SH$, anzunehmen ist, das im Entstehen durch Sulfoxyl-Sauerstoff oxydiert wird. Die Verbindung zerfällt mit kalter Natronlauge in Natriumdisulfid und Benzaldehyd und mit heißer Salzsäure nach der Gleichung: $(C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot S)_2 = 2 C_6H_5 \cdot COH + H_2S + S$ — ein Vorgang, der quantitativ erwiesen wurde.

An Stelle der unterphosphorigen Säure läßt sich bei der Reduktion von Aldehyd-sulfoxylsäuren auch Schwefelwasserstoff anwenden. Auf diese Weise ergaben sich Oxymethylen-disulfid (I), Piperidin-*N*-methylen-disulfid (II) und nach vorangegangener Kondensation der Formaldehyd-sulfoxylsäure mit Methyl-benzyl-amin und Pipecolin das Methyl-benzyl-amin-*N*-methylen-disulfid (IV) und Pipecolin-*N*-methylen-disulfid (V).

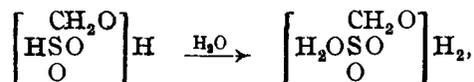


Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff verläuft aber nicht so einheitlich wie die der unterphosphorigen Säure. Bei länger dauernder Einwirkung finden Spaltungen statt: $R \cdot N \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2 \cdot N \cdot R + H_2S = R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot H + HS \cdot CH_2 \cdot NH \cdot R$. Wir beabsichtigen, über diese Reaktion später zu berichten.

Die strukturechemische Deutung der genannten Reaktionen auf Grund der bisher für die Aldehyd-sulfoxylsäuren angenommenen Formeln, in welchen Kohlenstoff und Schwefel durch Brücken-Sauerstoff verknüpft sein sollen⁵⁾, ist schwierig, denn der Sauerstoff müßte bei der Reduktion nicht nur vom Schwefel, sondern auch vom Kohlenstoff getrennt werden: $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot OH \rightarrow HO \cdot CH_2 \cdot SH$, was unwahrscheinlich ist, es sei denn, man mache die Annahme, zuerst trenne sich durch Verseifung Sulfoxylsäure ab, diese werde zu Schwefelwasserstoff reduziert, und dann vereinige letzterer sich mit dem Aldehyd oder dessen *N*-Kondensationsprodukt. Aber abgesehen davon ist die Formel $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot OH$ unbefriedigend, wie schon früher hervorgehoben wurde⁶⁾, weil die Bildung der aldehyd-sulfoxylsauren Salze vom Typus $CH_2O, BaSO_2^?)$, CH_2O, Na_2SO_2 , $C_6H_5 \cdot CHO, Na_2SO_2$ die Aldehyd-sulfoxylsäuren zweibasisch erscheinen läßt, und man zu unwahr-

scheinlichen Formulierungen wie z. B. $O \cdot \overset{Ba}{\text{---}} \cdot O \cdot S \cdot O$ gezwungen wird. Inzwischen hat im hiesigen Institut T. Forke⁸⁾ festgestellt, daß nach der Kondensation von Formaldehyd-sulfoxylsäure mit Monomethyl-anilin ebenfalls ein Bariumsalz mit dem Atomverhältnis $S:Ba = 1:1$ entsteht, obgleich hierin nach der Formel $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot OH$ nur 1 saures Wasserstoffatom sein könnte. Die Formel $HO \cdot CH_2 \cdot O \cdot S \cdot OH$ ist daher erneut revisionsbedürftig. An ihrer Stelle kommen zwei andere Schreibweisen in Betracht:

Benrath⁹⁾ wählt auf Grund der Koordinationslehre die Formeln



⁵⁾ Binz, B. 37, 3549 [1904]; Reinking, Dehnel, Labhardt, B. 38, 1069 [1905]; Bazlen, B. 38, 1067 [1905].

⁶⁾ Binz, B. 50, 1278 [1917].

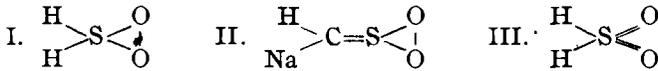
⁷⁾ Bazlen, B. 38, 1065 [1905], 42, 4636 [1909].

⁸⁾ Dissertation, Berlin 1923.

⁹⁾ Z. a. Ch. 35, 41 [1922].

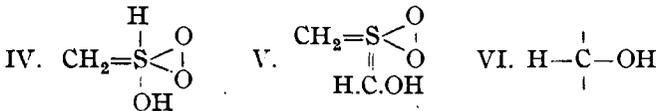
in welchen aus der einbasischen wasserfreien Formaldehyd-sulfoxylsäure durch Einlagerung von Wasser eine zweibasische Säure entsteht. Diese Auffassung stimmt wegen der zwei sauren Wasserstoffatome sowohl mit der Zusammensetzung der obengenannten Salze als auch, wegen des Fehlens der Sauerstoff-Brücke, mit der Reduktion zu Oxymethyl-mercaptan überein.

Raschig¹⁰⁾ gibt der Sulfoxylsäure und dem Formaldehyd-sulfoxyolat die Formeln I und II; erstere ähnelt der Formel III mit sechswertigem Schwefel, welche Binz¹¹⁾ als tautomer mit S(OH)₂ in Betracht zog, um die



Bildung von Sulfonen aus Sulfoxyverbindungen zu erklären. In jedem Fall erscheint die Sulfoxylsäure gemäß der von Binz vertretenen Auffassung als Dioxy-schwefelwasserstoff, im Gegensatz zu der an Ameisensäure erinnernden Formel H.SOOH.

Raschigs Formaldehyd-sulfoxyolat-Formel entspricht nicht ganz der Zusammensetzung der Salze CH₂O, Na₂SO₂, CH₂O, BaSO₂ und anderer. Man muß Wasser addieren, um eine zweibasische Säure zu erhalten. Eine Anfrage von Binz bei Raschig über diesen Punkt und über die Formulierung der in Raschigs Buch nicht erwähnten Di-formaldehyd-sulfoxylsäure¹²⁾ hat zu einem Briefwechsel geführt, als dessen Ergebnis Folgendes mitgeteilt werden kann: Raschig legt aus Gründen, die in seinem Buche ausgeführt sind, entscheidenden Wert auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Schwefel; man kann also Wasser nur im Sinne des Schemas IV addieren; diese Formel wird allen Tatsachen gerecht. Wegen des leichten und vollkommenen Zerfalls der Di-formaldehyd-sulfoxylsäure bei der Oxydation mit Jod¹³⁾ ist auch für das zweite Formaldehyd-Molekül nach Formel V eine doppelte, d. h. lockere Bindung mit dem Schwefel anzunehmen. Aus dieser Formulierung Raschigs folgt, daß wäßriger Formaldehyd nicht nur gemäß der üblichen Auffassung als Dioxy-methylen reagiert, sondern auch nach VI als Alkohol mit zwei freien Valenzen, was in der Bildung von Zucker aus Formaldehyd und Alkali eine einleuchtende Bestätigung findet.



Dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir sehr für die Bewilligung eines Teiles der Mittel bei der Ausführung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Mercaptanen auf Sulfoxylsäure-Derivate.

5 g Formaldehyd-sulfoxyolat, 80 ccm Wasser, 100 ccm Methylalkohol, 6 ccm 10-proz. Essigsäure und 4 g Thio-phenol wurden bei Ausschluß von Luft geschüttelt. Nach 1½ Stdn. zeigte eine Probe keine re-

¹⁰⁾ Schwefel- und Stickstoff-Studien, 1924, S. 242, Verlag Chemie.

¹¹⁾ Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **26**, Heft 9 [1916].

¹²⁾ Binz, B. **50**, 1274 [1917]. Über die Reduktion der Di-formaldehyd-sulfoxylsäure (Dissertation v. Deines, Berlin 1923) beabsichtigen wir später zu berichten.

¹³⁾ Binz, a. a. O.

duzierende Wirkung mehr gegenüber Indigcarmin. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 3,8 g Phenyldisulfid gewonnen, das durch Analyse und Schmelzpunkt erkannt wurde.

Auf dieselbe Weise wurden umgesetzt: Formaldehyd-sulfoxylsäure mit *o*-Thio-kresol; Formaldehyd-sulfoxylsäure nach der Kondensation mit *o*-Anisidin mit Thio-phenol und nach der Kondensation mit Methylamin mit Äthylmercaptan. Stets wurden die entsprechenden Disulfide erhalten, obzwar mit geringerer Ausbeute als bei dem zuerst genannten Beispiel. Offenbar finden noch andere Reaktionen statt, entweder Zersetzung der Sulfoxylsäure-Verbindungen oder Bildung von „Hydrosulfamin-Derivaten“.

Oxymethyl-mercaptan (I).

50 g formaldehyd-sulfoxylsaures Natrium in 50 ccm Wasser wurden mit 42 g 50-proz. unterphosphoriger Säure versetzt. Die Lösung trübte sich unter starker Selbsterwärmung und unter Auftreten des Geruches von Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Formaldehyd und unter Abscheidung einer geringen Menge eines weißgelben Niederschlages. Das eingeeengte Filtrat ergab 7 g Rückstand, aus welchem sich mit Benzol 1 g einer weißen, unter Sublimation bei 155° schmelzenden Verbindung extrahieren ließ. In Wasser löslich; mit viel Aceton ausfällbar. Durch Umlösen aus Eisessig ergab sich eine kleine, unter Zersetzung bei 186° schmelzende Menge, die gerade zur Analyse ausreichte.

0.2004 g Sbst.: 0.1517 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.2245 g Sbst. (Dennstedt): 0.7886 g BaSO₄, 0.0049 g Asche.

C₂H₆O₂S₂. Ber. C 19.03, H 4.79, S 50.82. Gef. C 18.70, H 4.90, S 50.92.

Wenn man in eine angesäuerte Lösung von Formaldehyd-sulfoxylat Schwefelwasserstoff einleitet, so erhält man ein ähnliches Gewirr von Verbindungen, wie es Baumann¹⁴⁾ aus Formaldehyd und Schwefelwasserstoff erhalten hat. Wir verzichten auf die Mitteilung ausgedehnter, in ihren Ergebnissen wechselnder Versuche und beschränken uns auf Folgendes:

50 g Formaldehyd-sulfoxylat in 50 ccm Wasser wurden unter Eiskühlung mit 152 ccm 8-proz. Salzsäure versetzt und 4 Stdn. mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es schied sich eine gelbe, klebrige Substanz ab, von der abfiltriert wurde. Nach weiterem Einleiten von Schwefelwasserstoff ergab sich dieselbe Abscheidung, die schließlich nicht mehr auftrat, dagegen fiel jetzt aus dem klaren Filtrat unter fortgesetztem Einleiten des Gases eine weiße, flockige Substanz aus. Auf Ton 8 g Ausbeute. Löslich in warmem Wasser, Äther, Benzol und Methylalkohol. Natronlauge färbt sich gelb, anscheinend unter Bildung von Polysulfid. 2.5 g der Substanz, welche jedenfalls ein Gemisch verschiedener Verbindungen darstellte, wurden zur Oxydation etwa vorhandenen Oxymethyl-sulphydrates mit alkohol. Jodlösung verrieben und bis zum Ende des Jodverbrauches auf dem Wasserbade erwärmt. Das Oxydationsprodukt wurde mehrmals mit Alkohol extrahiert, wobei nur wenig in Lösung geht. Die im Vakuum getrocknete Substanz zersetzt sich bei 168°. Ausbeute 1.7 g. Die Analyse stimmt auf Bis-oxymethyl-disulfid:

0.1723 g Sbst.: 0.1270 g CO₂, 0.0708 g H₂O. — 0.1557 g Sbst.: 0.5690 g BaSO₄.

C₂H₆O₂S₂. Ber. C 19.03, H 4.79, S 50.82. Gef. C 20.11, H 4.59, S 50.19.

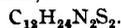
Vielfache Versuche zur Verbesserung der Ausbeute nach diesen beiden Verfahren blieben erfolglos. Die Analysen ergaben stets dasselbe Bild. Unter den Zersetzungsprodukten wurde, wie zu erwarten, Tri-thioformaldehyd gefunden.

¹⁴⁾ a. a. O.; vergl. Fromm und Schultis, B. 56, 937 [1923].

Piperidin-*N*-methylen-disulfid (II).

18 g Formaldehyd-sulfoxylat, 20 ccm Wasser, 25 g Natriumhypophosphit und 23 ccm konz. Salzsäure wurden unter Eiskühlung 3 Tage stehen gelassen. Unter diesen Umständen bildet sich kein Niederschlag. Die klare Lösung wurde mit 5 g Piperidin bis zu dessen Lösung geschüttelt. Nach Abstumpfen der Säure mit Soda wurde mit Äther ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Entfernen des Äthers hinterblieben 4 g eines weißen, krystallinen Pulvers, das auf Ton von geringen Mengen eines anhaftenden Öles befreit wurde. Die Verbindung war in den üblichen organischen Solvenzien löslich und schmolz bei 40°.

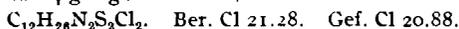
0.1934 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.1673 g H₂O. — 0.1912 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1917 g Sbst.: 0.3253 g BaSO₄.



Ber. C 55.33, H 9.29, N 10.76, S 24.64. Gef. C 55.07, H 9.67, N 10.78, S 23.30.

Das Chlorhydrat der Base fiel aus der wasserfreien ätherischen Lösung bei Zugabe ätherischen Chlorwasserstoffs als weißes, krystallines Pulver aus und schmolz bei 176°.

0.2374 g Sbst.: 0.2004 g AgCl.



25 g Piperidin wurden mit 60 g Formaldehyd-sulfoxylat in 60 ccm Wasser etwa 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Base unter Kondensation in Lösung ging. Nach Ansäuern mit 350 ccm 10-proz. Essigsäure wurde 3 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 12-stdg. Stehen und Entfernen eines geringen Niederschlages wurde die Base mit Soda gefällt und mit Äther aufgenommen. Ausbeute nach Entfernen des Äthers 9.5 g. Löslichkeit wie oben. Schmp. 42°.

0.1460 g Sbst.: 0.2953 g CO₂, 0.1322 g H₂O. — 0.1409 g Sbst.: 13.6 ccm N (24°, 760 mm). — 0.1350 g Sbst.: 0.2442 BaSO₄.

C₁₂H₂₄N₂S₂. Ber. C 55.33, H 9.29, N 10.76, S 24.64. Gef. C 55.17, H 10.13, N 10.80, S 24.84.

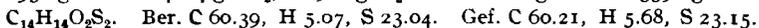
Das Chlorhydrat, wie oben dargestellt, schmolz bei 176°.

Ber. Cl 21.28. Gef. Cl 21.38.

Phenyl-methanol-disulfid (III).

10 g frisch dargestelltes Benzaldehyd-sulfoxylat¹⁵⁾ in 30 ccm Wasser wurden mit 7 g 50-proz. unterphosphoriger Säure versetzt und auf Eis gestellt. Langsame Trübung. Nach 4 Tagen hatten sich 9 g eines grauweißen, krystallinen Niederschlages ausgeschieden. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton; zerfällt mit Alkali in Polysulfid und Benzaldehyd. Zur Reinigung wurden 8 g in 150 ccm absol. Äther gelöst und mit 500 ccm Ligroin gefällt. Ausbeute 2 g weißer, seidenglänzender Kryställchen. Schmp. 65° (unt. Zers.).

0.1932 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.2011 g Sbst.: 0.3390 g BaSO₄.



Ber. C 60.39, H 5.07, S 23.04. Gef. C 60.21, H 5.68, S 23.15.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1114 g Sbst., gelöst in 27.0 g Benzol: 0.07° Gefrierpunkts-Erniedrigung. Mol.-Gew. gef. 294, ber. für C₁₄H₁₄O₂S₂ 278.

Aufspaltung der Substanz mit Salzsäure: 2.5 g der reinen Verbindung wurden bei Gegenwart von 50 ccm verd. Salzsäure 1 Stde. mit Wasserdampf destilliert. Der übergende Benzaldehyd wurde ausgeäthert. Nach Entfernung des Äthers hinterblieben 2 g, die in 225 ccm Alkohol mit 30 ccm einer konz. Lösung von Kaliumbisulfid versetzt wurden. Es schieden sich 4.5 g Benzaldehyd-bisulfid ab, entsprechend 1.98 g Benzaldehyd (ber. 1.92 g). 0.5 g des reinen Phenyl-methanol-disulfids wurden wie oben

¹⁵⁾ Bazlen, B. 42, 4637 [1909].

mit Salzsäure und Wasserdampf behandelt unter Vorlegung eines mit 40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung beschickten Lungeschen Kugelrohrs. Zum Zurücktitrieren wurden 9.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat verbraucht. H_2S ber. 0.0611 g, gef. 0.0520 g. Bei beiden Zersetzungen hinterblieb, der Theorie gemäß, ein Teil des Schwefels im Destillationsrückstand.

Methyl-benzyl-amin-*N*-methylen-disulfid (IV).

8 g Methyl-benzyl-amin wurden mit 15 g Formaldehyd-sulfoxylat bei etwa 70° erwärmt, bis die Base unter Kondensation in Lösung gegangen war. Nach Zusatz von 90 ccm 10-proz. Essigsäure wurde 3 Stdn. Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Abgießen von einem zähen gelben Öl wurde aus der klaren Flüssigkeit das Disulfid (IV) mit Soda ausgefällt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers hinterblieb ein öliges, gelber Rückstand, der auf Eis erstarrte und bei Zimmerwärme wieder flüssig wurde.

0.1720 g Sbst.: 0.4035 g CO_2 , 0.1139 g H_2O . — 0.1716 g Sbst.: 12.4 ccm N (16°, 760 mm). — 0.1849 g Sbst.: 0.2601 g $BaSO_4$.

Analyse von einer zweiten Darstellung: 0.1909 g Sbst.: 0.4516 g CO_2 , 0.2194 g H_2O .

$C_{18}H_{24}N_2S_2$.

Ber. C 65.01, H 7.28, N 8.43, S 19.29. Gef. C 63.99, 64.54, H 7.41, 8.21, N 8.54, S 19.31.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1870 g Sbst. in 26.6 g Benzol gelöst: 0.134° Gefrierpunkts-Erniedrigung. Mol.-Gew. gef. 309, ber. für $C_{18}H_{24}N_2S_2$ 334.

Die ätherische Lösung der Base ergab mit Diazo-methan keine Methylierung. Es lag also tatsächlich das Disulfid und nicht etwa das Sulfhydrat vor. Bei Zugabe von ätherischem Chlorwasserstoff zur ätherischen Lösung der Base fiel ein weißes, krystallines Chlorhydrat aus. Schmp. 135°.

0.0893 g Sbst.: 0.0639 g AgCl.

$C_{18}H_{24}N_2S_2 \cdot 2HCl$. Ber. Cl 17.49. Gef. Cl 17.45.

Pipecolin-*N*-methylendisulfid (V).

10 g Formaldehyd-sulfoxylat in 10 ccm Wasser wurden mit 12 g Natriumhypophosphit und 12 ccm konz. Salzsäure in 20 ccm Wasser 3 Tage bei Eiskühlung stehen gelassen. In der so entstandenen Lösung von Bis-oxymethyl-disulfid wurden 4.5 g α -Pipecolin unter Schütteln gelöst. Durch Zusatz von Soda, Ausäthern, Trocknen und Entfernen des Äthers ergaben sich 4 g eines dicken, gelblichen Öles. Beim Lösen in Äther und Zusatz ätherischer Salzsäure fiel das Chlorhydrat des Pipecolin-*N*-methylendisulfides aus.

0.2192 g Sbst.: 0.1698 g AgCl. — $C_{14}H_{30}N_2S_2Cl_2$. Ber. Cl 19.61. Gef. Cl 19.16.

Die freie Base wurde außerdem in folgender Weise dargestellt: 10 g Pipecolin wurden in 50 ccm Wasser durch Erwärmen mit 31 g Formaldehyd-sulfoxylat kondensiert. Nach Zusatz von 170 ccm 10-proz. Essigsäure, 3-stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff, Entfernung von ausgeschiedenem Schwefel, Alkalisieren mit Soda, Ausäthern des entstandenen weißen Niederschlages und Entfernen des Äthers im Wasserstoffstrom hinterblieben 5.6 g eines gelblichen Öles. Löslich in Alkohol, Chloroform und konz. Salzsäure.

0.1264 g Sbst.: 0.2662 g CO_2 , 0.1177 g H_2O . — 0.1503 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 761 mm). — 0.1718 g Sbst.: 0.2618 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{28}N_2S_2$. Ber. C 58.06, H 9.75, N 9.68, S 22.15. Gef. C 57.45, H 10.42, N 9.60, S 20.92