

verbindung, die sich wie jene aus der 1-2-4-Säure (s. o.) recht beständig erwies.

0.099 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 736 mm).

$C_6H_3O_3N_2ClS$. Ber. N 12.81. Gef. N 12.97.

Versuche über die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf *o*- und *m*-Chloranilin, *m*- und *p*-Bromanilin, die drei Toluidine, *o*- und *p*-Anisidin, ψ -Cumidin und Aethylanilin, die ich in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Fachgenossen ausgeführt habe, sind in einigen, bereits gedruckten Dissertationen beschrieben. Ueber die Versuchsergebnisse soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

423. C. Paal und M. Hubaleck: Ueber die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin.

[Mittheilung aus dem pharmaceut.-chem. Institut [der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 31. Juli 1901.)

Die Ueberführung des Piperidins in eine Sulfosäure mittels concentrirter Schwefelsäure gelingt bekanntlich nicht, da nach Versuchen von W. Koenigs¹⁾ Letztere lediglich oxydirend auf die Base unter Bildung von Pyridin einwirkt. Auf indirectem Wege wurde vor einigen Jahren von R. Wolffenstein²⁾ α -Piperidinsulfosäure durch Einwirkung von Natriumbisulfit auf das Chlorhydrat des δ -Amidovaleraldehyds dargestellt, der durch Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

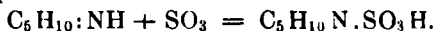
In der vorstehenden Mittheilung des Einen von uns ist nachgewiesen worden, dass das aus Amidosulfonsäure und *p*-Chloranilin primär sich bildende sulfaminsaure Ammoniumsalz bei höherer Temperatur in das Salz einer Sulfosäure umgelagert wird.

In der Erwartung, in analoger Weise zu einer Piperidin-*N*-sulfosäure, $C_5H_{10}N.SO_3H$ und eventuell durch Umlagerung aus dieser zu einer Sulfosäure zu gelangen, die den Substituenten SO_3H an ein Kohlenstoffatom des Piperidinrings gebunden enthält, wurde die Einwirkung von Amidosulfonsäure auf Piperidin untersucht.

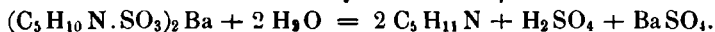
Amidosulfonsaures Piperidin wurde mit überschüssiger Base auf Temperaturen von 150–200° erhitzt. Unter 150° fand keine Einwirkung statt. Die isolirte, gut krystallisirende Sulfosäure erwies sich beim Erhitzen mit Salzsäure beständig. Von einer den Sulfaminsäuren analog constituirten, am Stickstoff substituirten Piperidinsulfosäure, $C_5H_{10}N.SO_3H$ liess sich erwarten, dass sie durch wässrige Säuren in Piperidin und Schwefelsäure zerfallen würde. Die inter-

¹⁾ Diese Berichte 12, 2341 [1879]. ²⁾ Diese Berichte 26, 2992 [1893].

mediär zweifellos entstandene *N*-Sulfosäure musste sich daher in eine *C*-Sulfosäure, $C_5H_9(SO_2H):NH$, umgelagert haben. Zum Vergleich versuchten wir, die Piperidin-*N*-sulfosäure auf anderem Wege und zwar durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf eine ätherische Lösung von Piperidin darzustellen:



In der That gelang es, aus dem Reactionsproduct das Baryumsalz einer Piperidinsulfosäure zu erhalten, welches in wässriger Lösung beim Erhitzen mit Salzsäure Baryumsulfat abspaltete:

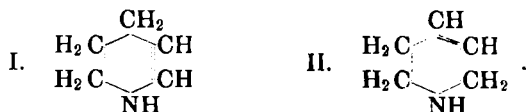


Um auch zur freien Piperidin-*N*-sulfosäure zu gelangen, haben wir aus dem Baryumsalz das Baryum mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt und die wässrige Lösung eingedunstet. Der Rückstand erwies sich als ein Gemisch von schwefelsaurem Piperidin und einer Piperidinsulfosäure, die mit der aus amidosulfonsaurem Piperidin dargestellten identisch war.

Die Piperidin-*N*-sulfosäure ist daher nur in ihren Salzen existenzfähig. In freiem Zustande wird sie bei Gegenwart von Wasser theils hydrolytisch gespalten, theils in die *C*-Sulfosäure umgelagert. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass schon die Salze der *N*-Sulfosäure beim Aufbewahren allmählich eine partielle Umlagerung erfahren.

Die Stellung des SO_3H -Restes in der Piperidin-*C*-sulfosäure konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Die Versuche, durch Oxydation mit Baryumpermanganat oder mit Silberacetat [nach Tafel¹⁾] zu einer Pyridinsulfosäure zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Es wurde jedesmal der Sulfosäurerest in Form von Schwefelsäure abgespalten und der organische Rest im ersteren Falle tiefgreifend verändert, in letzterem zu Pyridin oxydirt.

Wird die Piperidin-*C*-sulfosäure als Kalium- oder Baryum-Salz mit gepulvertem Aetzkali der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht, neben geringen Mengen Ammoniak, eine Base, die sich als ein Tetrahydropyridin erwies. Sie lieferte, mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, eine ölige Benzoylverbindung und war demnach eine secundäre Base, der eine der beiden Formeln zukommen muss:



Wolffenstein²⁾ beschreibt ein Goldsalz des Piperideins (Formel I), welches denselben Schmp. 141° wie das von uns erhaltene

¹⁾ Diese Berichte 25, 1619 [1892].

²⁾ Diese Berichte 25, 2777 [1892].

zeigt; doch ist unseres nicht damit identisch, da es in Wasser sehr schwer, in Alkohol dagegen leicht löslich ist, während Wolfenstein für sein Goldsalz angiebt, dass es in Wasser und Alkohol ziemlich löslich ist.« Unserem Tetrahydropyridin käme dann die Formel II zu, woraus sich der Schluss ziehen lässt, dass unsere Piperidin-*C*-sulfosäure eine γ - (vielleicht auch β -Säure), keineswegs aber mit der Wolfenstein'schen α -Säure identisch sein kann.

Amidosulfonsaures Piperidin, $C_5H_{11}N, HSO_3.NH_2$.

Wird Piperidin in wenig absolutem Alkohol gelöst und die berechnete Menge fein gepulverter Amidosulfosäure eingetragen, so vereinigen sich beide Substanzen unter Wärmeentwicklung zum Salz. Nach dem Verdunsten des Alkohols im evacuirten Exsiccator hinterbleibt das Salz als blättrig-krystallinische Masse, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst. Durch Zusatz von trockenem Aether zur abgekühlten alkoholischen Lösung des Salzes erhält man es in weissen, sehr hygroskopischen Blättchen vom Schmp. 62° .

0.168 g Sbst.: 0.202 g CO_2 , 0.12 g H_2O . — 0.136 g Sbst.: 19.1 ccm N (19° , 728 mm). — 0.345 g Sbst.: 0.446 g $BaSO_4$.

$C_5H_{11}O_3N_2S$. Ber. C 32.96, H 7.69, N 15.38, S 17.58.

Gef. » 32.79, » 7.93, » 15.44, » 17.73.

Piperidin-*C*-sulfosäure, $C_5H_9(SO_3H)NH$.

Amidosulfonsaures Piperidin wurde, mit dem gleichen Gewicht Piperidin gemischt, im zugeschmolzenen Rohr 4—5 Stunden auf 180° erhitzt. Den mit Wasser verdünnten Röhreninhalt übersättigt man hierauf mit Barythydrat und destillirt das nicht in Reaction getretene Piperidin behufs Wiedergewinnung im Wasserdampfstrom ab. Wenn alles freie Piperidin verflüchtigt ist, entfernt man aus dem Destillationsrückstand den überschüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Die heisse, etwas eingeengte Lösung des piperidinsulfosauren Baryums versetzt man nun vorsichtig so lange mit verdünnter Schwefelsäure, als noch Fällung von Baryumsulfat erfolgt. Aus dem stark eingeengten Filtrat krystallisirt die Säure in mehrere Centimeter langen, derben, weissen Spiessen, die sich sehr leicht in heissem Wasser, weniger in kaltem lösen. Auch von heissem Alkohol wird die Säure gelöst. Sie enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 187 — 188° .

0.1872 g Sbst.: 0.2483 g CO_2 , 0.1172 g H_2O . — 0.1808 g Sbst.: 13.8 ccm N (13° , 727 mm). — 0.2305 g Sbst.: 0.3317 g $BaSO_4$.

$C_5H_{11}O_3NS$. Ber. C 36.36, H 6.66, N 8.48, S 19.39.

Gef. » 36.17, » 6.95, » 8.62, » 19.73.

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Erhitzen mit Salzsäure und Chlorbaryum nicht verändert.

Das Kaliumsalz, $C_5H_9(NH)SO_3K$, wurde durch Auflösen der Säure in absolutem Alkohol und Zugabe von alkoholischem Kali als mikrokrySTALLINISCHES, schwach gelbliches Pulver abgeschieden, das sich in Wasser ungemein leicht löst.

0.2949 g Subst.: 0.1274 g K_2SO_4 .

$C_5H_{10}O_3NSK$. Ber. K 19.21. Gef. K 19.36.

Das Baryumsalz, $(C_5H_{10}O_3NS)_2Ba + H_2O$, wurde, wie schon angegeben, durch Erhitzen von amidosulfonsaurem Piperidin und nachfolgende Behandlung des Reactionsproductes mit überschüssigem Barythydrat dargestellt. Es krystallisirt aus Wasser, in welchem es sich ziemlich leicht löst, in weissen, fettglänzenden Blättchen mit 1 Mol. Krystallwasser. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

0.2835 g Subst.: 0.0112 g H_2O , 0.136 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{20}O_6N_2S_2Ba + H_2O$. Ber. H_2O 3.72, Ba 28.36.

Gef. » 3.95, » 28.21.

Die Ausbeute an Baryumsalz lässt zu wünschen übrig, sie beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen Menge.

Das Silbersalz, $C_5H_{10}NSO_3Ag$, entsteht durch Digeriren der wässrigen Lösung der Säure mit überschüssigem Silbercarbonat bei Zimmertemperatur. Das Filtrat vom unangegriffenen Silbercarbonat scheidet beim Concentriren weisse Blättchen des Salzes ab, die sich beim Liegen am Licht dunkel färben.

0.1874 g Subst.: 0.0982 g $AgCl$.

$C_5H_{10}O_3NSAg$. Ber. Ag 39.71. Gef. Ag 39.43.

Oxydation der Piperidin-C-sulfosäure.

Wird die heisse, wässrige Lösung der Sulfosäure mit der zur Ueberführung in Pyridinsulfosäure nöthigen Menge Baryumpermanganat oxydirt, so erhält man aus dem von Mangan und Baryum befreiten Filtrate nach dem Einengen einen Theil der angewandten Sulfosäure unverändert zurück, ein anderer Theil derselben ist tiefgreifend verändert worden. Bei einem zweiten Versuche wurde so lange Baryumpermanganat zugefügt, als noch Oxydation stattfand. Aus dem Oxydationsrückstande konnte weder Pyridin, noch eine Pyridinsulfosäure isolirt werden. Die Piperidinsulfosäure wurde dann der Einwirkung eines weniger energischen Oxydationsmittels unterworfen. 4 g der Säure, in wenig essigsäurehaltigem Wasser gelöst, wurden mit Silberacetat (25 g) im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Acetat zu Metall reducirt worden. Eine Probe des essigsäuren Filtrates gab mit Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von Baryumsulfat. Es war mithin der Sulfosäurerest als Schwefelsäure abgespalten worden. Die übrige Lösung wurde mit starker Kalilauge versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat zeigte den charakteristischen

Pyridingeruch. Es wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, eingeeengt und Platinchlorid zugegeben. Das so erhaltene gelbe Platinsalz zeigte den Schmp. 240—242°, die Zusammensetzung und sonstigen Eigenschaften des platinchlorwasserstoffsäuren Pyridins.

0.231 g Sbst.: 0.079 g Pt.

$C_{10}H_{12}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 34.44. Gef. Pt 34.19.

Eine Sulfosäure konnte in der Oxydationsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden. Das Silberacetat führt die Piperidinsulfosäure glatt in Pyridin und Schwefelsäure über.

Tetrahydropyridin, C_5H_9N .

Wird ein Salz der Piperidin-*C*-sulfosäure mit überschüssigem gepulvertem Aetzkali erhitzt, so entweicht eine flüchtige Base. Zur Isolirung der Base wurde das Kalium- oder Baryum-Salz mit der dreifachen Menge zerkleinerten Aetzkalis gemischt, mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet und die Mischung in ein Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase gebracht.

Das Kölbchen stand mit einer in Eiswasser tauchenden Vorlage in Verbindung, an welche sich ein U-Rohr mit verdünnter Salzsäure anschloss. Die Zersetzung begann erst bei ziemlich hoher Temperatur. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als noch Gasentwicklung bemerkbar war. In der ersten Vorlage sammelte sich ein stark basisches, wasserhaltiges Destillat an, ausserdem entwichen auch gasförmige, nicht basische Zersetzungsproducte. Der Kolbeninhalt färbte sich während des Erhitzens grau; merkliche Verkohlungen fand nicht statt. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und bei Zimmertemperatur in vacuo über Aetzkali verdunstet. Es hinterblieb ein in weissen Nadeln krystallisirender Rückstand, der sich sehr leicht in Wasser löste. Die Lösung giebt mit Goldchlorid einen reichlichen, gelben, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag eines Goldsalzes, das bei 141—142° unter Zersetzung schmilzt und sich in Wasser schwer, in Alkohol dagegen leicht löst. Eine Reinigung des Goldsalzes durch Umkrystallisiren erwies sich wegen seiner grossen Zersetzlichkeit nicht ausführbar. Schon bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösung und auch bei längerem Stehen trat theilweise Reduction zu metallischem Gold ein.

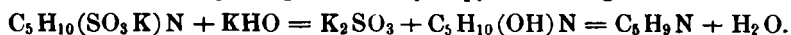
Der Analyse zufolge liegt in der Substanz goldchlorwasserstoffsäures Tetrahydropyridin vor.

0.165 g Sbst.: 0.0762 g Au. — 0.173 g Sbst.: 0.0798 g Au.

$C_5H_{10}NCl_4Au$. Ber. Au 46.44. Gef. Au 46.18, 46.13.

Die Entstehung von Tetrahydropyridin aus Piperidinsulfosäure ist leicht verständlich, wenn man annimmt, dass sich durch die Ein-

wirkung des Aetzkalis in der ersten Phase ein Oxypiperidin bildet, das unter Wasserspaltung in Tetrahydropyridin übergeht:



Aus dem Filtrat von vorstehend erwähntem Goldsalz konnte nach Entfernung des überschüssigen Goldchlorids in geringer Menge ein in Nadeln krystallisirender Salzurückstand erhalten werden, der sich nach seinem Verhalten gegen Kalilauge und Platinchlorid als Salmiak zu erkennen gab.

N-Benzoyl-Tetrahydropyridin, $\text{C}_5\text{H}_8:\text{N}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$.

Das aus dem Goldsalz regenerirte Tetrahydropyridinchlorhydrat wurde in wässriger Lösung abwechselnd mit kleinen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das sich ölig ausscheidende Benzoylirungsproduct in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb die Benzoylverbindung als dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Oel, das auch nach langem Stehen in der Kälte nicht fest wurde und nur mehr schwach basischen Charakter zeigte.

0.1675 g Sbst.: 0.4742 g CO_2 , 0.1098 g H_2O . — 0.139 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 730 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 77.01, H 6.95, N 7.48.

Gef. » 77.21, » 7.28, » 7.38.

Piperidin-*N*-sulfosäure, $\text{C}_5\text{H}_{10}:\text{N}.\text{SO}_3\text{H}$.

Piperidin wurde mit dem zehnfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt und so lange Schwefelsäureanhydrid in kleinen Stückchen eingetragen, als sich noch eine Einwirkung bemerkbar machte. Die Reaction wurde durch Kühlung mit Eiswasser gemässigt. Das Reactionsproduct schied sich am Boden des Gefässes als hellgelbe, syrupöse Masse ab, die nach dem Abgiessen des Aethers mit Eisstückchen versetzt wurde. Zur Gewinnung des Baryumsalzes der Sulfosäure wird die wässrige Lösung mit Baryumhydroxyd im Ueberschuss versetzt, zur Verflüchtigung von unangegriffenem Piperidin einige Zeit gelinde erwärmt, der Barytüberschuss mit Kohlensäure ausgefällt und das Filtrat vorsichtig eingedunstet. Das piperidin-*N*-sulfosaure Baryum hinterbleibt als krystallinische, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, die Krystallwasser enthält, von dem sie einen Theil schon bei Zimmertemperatur abgibt. Die Krystallwasserbestimmungen lieferten keine genau übereinstimmenden Resultate. Das wasserfreie Salz besass die Zusammensetzung des piperidinsulfosauren Baryums.

0.3326 g Sbst.: 0.1654 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2\text{Ba}$. Ber. Ba 29.46. Gef. Ba 29.24.

Wird die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure erwärmt, so scheidet sich sofort Baryumsulfat ab. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das Salz scharf von seinem Isomeren.

Versuche, aus dem Salz durch genaues Ausfällen des Baryums mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Eindunsten des Filtrates bei gewöhnlicher Temperatur in vacuo zur freien Sulfosäure zu gelangen, schlugen fehl. Die Lösung hinterliess nach dem Eindunsten einen krystallinischen Rückstand, dessen wässrige Lösung mit Chlorbaryum sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat und auf Zusatz von Natronlauge den charakteristischen Piperidingeruch gab. Es war somit durch hydrolytische Spaltung aus der Sulfosäure schwefelsaures Piperidin entstanden.

Um festzustellen, ob nicht wenigstens ein Theil der Säure dieser Spaltung entgangen sei, versuchten wir, aus dem Reactionsproduct wieder piperidin-*N*-sulfosaures Baryum darzustellen. Durch überschüssiges Baryhydrat wurde das Piperidinsulfat zersetzt, die Base durch vorsichtiges Erwärmen verflüchtigt und die Lösung nach Ausfällung des Barytüberschusses eingedampft. Es hinterblieb in geringer Menge ein gut krystallisirendes Baryumsalz, das sich mit dem schon beschriebenen Salz der *C*-Sulfosäure identisch zeigte. Zur sicheren Identificirung wurde aus dem Salz die freie Säure dargestellt, die aus Wasser in den charakteristischen, bei 187—188° schmelzenden, beständigen Nadeln der Piperidin-*C*-sulfosäure krystallisirte.

424. Carl Renz: Ueber Indium.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1901.)

I. Quantitative Bestimmung des Indiums.

Auf dieselbe Weise, wie Herz (Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 90, 26, 347, 27, 310) die quantitative Bestimmung des Zinks, Magnesiums und Kupfers mittels Ausfällen des Hydroxyds durch organische Basen (wie Dimethylamin, Guanidin, Piperidin und andere) ausgeführt hat, versuchte ich, das Indium quantitativ zu bestimmen. Da die Indiumsalze meistens sehr hygroskopisch sind, so wurde, um möglichst genaue Resultate zu erzielen, vom Indiumoxyd ausgegangen. Eine abgewogene Menge Indiumoxyd wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, erhitzt und mit Dimethylamin das Hydroxyd gefällt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird er abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Das hornartig zurückgebliebene Indiumhydroxyd wird sorgfältig vom Filter gebracht, das Filter ver-