

von Hrn. Carnelley ausgeführte Versuch stets „sehr lehrreich“, ohne allen „Euphemismus“¹⁾. Er ist, besonders wenn eine gute Wasserluftpumpe zur Verfügung steht, so leicht auszuführen, dass er sich zu einem Vorlesungsversuche vollkommen eignet, der einen lebhaften Eindruck nie verfehlen wird.

Tübingen, 17. März 1881.

139. Robert Behrend: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Dimethylamin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich hat Regnault durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak ein Gemenge von Chlorammonium und Sulfamid erhalten, welche sich nicht von einander trennen liessen. Ebenso blieben mannigfache Versuche, welche Hr. Dr. Keil im hiesigen Laboratorium anstellte, das Sulfamid zu isoliren, erfolglos. Auf dessen Veranlassung nun unternahm ich es, das Sulfurylchlorid auf Amine einwirken zu lassen, in der Erwartung, dass die Reindarstellung der entstehenden substituirten Sulfamide leichter gelingen würde.

Auf Aminbasen der aromatischen Reihe wirkte das Sulfurylchlorid trotz aller Vorsichtsmassregeln stets chlorirend, so bei der von Wenghöffer bewerkstelligten Einwirkung auf Anilin, wie auch bei der Einwirkung auf Diphenylamin, welche ich neuerdings studirt habe. Selbst bei der Einwirkung auf Tetrachlordiphenylamin entwich schwefelige Säure und es liessen sich in dem Reaktionsprodukte keine schwefelhaltigen Körper nachweisen.

Anders verläuft die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine der fetten Reihe. Wenn man eine gekühlte Lösung von Dimethylamin in Chloroform mit in Chloroform gelöstem Sulfurylchlorid neutralisirt, so entsteht beim Zutropfen sofort ein Niederschlag von salzsaurem Dimethylamin. Nach dem Abfiltriren wurde das Chloroform abdestillirt und es hinterblieb eine Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol sich in farblosen, wohl ausgebildeten Tafeln abschied. Dieselben lösen sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wenig dagegen in Wasser. Sie schmelzen bei 73° und sublimiren bei höherer Temperatur unzersetzt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines tetramethylirten Sulfamids:

	Berechnet f. $\text{SO}_2 \cdot \begin{Bmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{Bmatrix}$	Gefunden
C	31.58	31.29
H	7.89	8.20
N	18.42	18.47
S	21.05	21.19.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2144.

Die Reaktion vollzieht sich also glatt nach der Gleichung:



Das Tetramethylsulfamid wird beim Kochen mit Kalilauge nur sehr allmählich unter Entwicklung von Dimethylamin zerlegt, eine Eigenschaft, welche bekanntlich auch das mit Chlorammonium gemengte Sulfamid zeigt; möglicherweise lässt sich auf Grund derselben ein Trennungsverfahren von Sulfamid und Chlorammonium ausfindig machen.

Voraussichtlich entsteht bei Einwirkung von 1 Molekül Sulfurylchlorid auf 2 Moleküle Dimethylamin neben salzsaurem Dimethylamin ein Sulfonylchlorid $\text{SO}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right.$ als Zwischenprodukt, aus welchem erst durch weitere Einwirkung von 2 Molekülen Dimethylamin das methylsubstituirte Sulfamid hervorgeht. Ich bin damit beschäftigt, dieses intermediäre Chlorid zu isoliren und die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf andere Aminbasen der fetten Reihe zu studiren.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

140. Richard Maly und Franz Hinteregger: Studien über Caffeïn und Theobromin. I. Theil.

[Auszug einer der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien am 20. Januar 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 21. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die nahe verwandtschaftliche Stellung, welche man dem Caffeïn und dem Theobromin zur Harnsäure gewöhnlich anweist, ist abgesehen von einer gewissen Familienähnlichkeit der empirischen Formeln nur durch wenige Beobachtungen begründet; vor allem fehlt es aber an einigermaßen glatt verlaufenden Zersetzungsprocessen. Wir haben daher versucht, durch das Studium neuer Reaktionen des Caffeïns und Theobromins, deren Zersetzungsprodukte besser kennen zu lernen.

Die Einwirkung von Säuren bei höherer Temperatur, die zuerst versucht worden war, ergab nichts, was überraschend genug ist, da das Caffeïn nur eine sehr schwache Basis darstellt; es veränderte sich gar nicht beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Robre, und auch von verdünnter und concentrirter Schwefelsäure wird es bei 200° nicht merklich angegriffen und nicht im geringsten verkohlt.

Oxydation des Caffeïns mit Chromsäure.

Chromsäure für sich, oder als gewöhnliche Chromsäuremischung angewendet, wirkt im Laufe von einigen Stunden auf Caffeïn ein. Gewöhnlich wurden Portionen von 30 g Caffeïn mit 42.7 g chrom-