

Nicotin zeigt somit ein ähnliches physikalisches Verhalten wie Essigsäure, welche ihr specifisches Gewicht ebenfalls durch Zumischen von Wasser von 1.0553 bis auf 1.0748 erhöht und erst durch Hinzufügen von 60 pCt. Wasser zu ihrem ursprünglichen Gewicht herabsinkt.

Eine so interessante Erscheinung fordert zu der Vermuthung heraus, dass wahrscheinlich eine ganze Reihe von Körpern nach dieser Richtung ungeprüft geblieben sind.

Schon jetzt kann ich mittheilen, dass Coniin ebenfalls sein specifisches Gewicht durch Wasserzusatz erniedrigt. Die geringen Mengen, welche mir von diesem Körper zur Verfügung standen, verhindern mich jedoch heute schon die bestimmten Verhältnisszahlen anzugeben.

Selbstverständlich wurde das verwandte Nicotin resp. Coniin vor den Versuchen genau analysirt und der Wirkungswert gegen Normal-schweifelsäure festgestellt. Erst als dadurch die absolute Reinheit festgestellt war, wurden die Mischungen mit Wasser verdünnt, abgekühlt und gewogen.

Hannover, Juli 1881.

337. Robert Behrend: Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzaures Dimethylamin.

(Eingegangen am 2. August.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hatte ich die Erwartung ausgesprochen, dass sich bei der Einwirkung von 1 Molekül Sulfurylchlorid auf 2 Moleküle Dimethylamin ein Sulfonchlorid $\text{SO}_2 \left\{ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \right. \text{Cl} \right\}$

bilden würde. In der That entsteht neben einem Krystallgemenge von salzaurem Dimethylamin und einem schwefelhaltigen Körper, welche ich bis jetzt nicht zu trennen vermochte, eine geringe Menge eines gelblichen Oeles, welches im Allgemeinen die Eigenschaften des später zu beschreibenden Sulfonchlorids zeigt. Die geringe Menge des Oeles gestattete jedoch keine eingehendere Untersuchung. Grössere Mengen des Körpers erhält man, wenn man 1 Molekül Sulfurylchlorid mit 1 Molekül salzaurem Dimethylamin am Rückflusskühler erwärmt, bis die Entwicklung von Salzsäure, welcher stets schweflige Säure beigemengt ist, nachlässt. Es hinterbleibt nach Beendigung der Reaktion ein gelbliches Oel von eigenthümlichem, zu Thränen reizenden Geruch, und ein noch nicht untersuchter, krystallinischer, schwefelhaltiger Körper. Die relativen Ausbeuten an beiden Körpern sind

¹⁾ Diese Berichte XIV, 722.

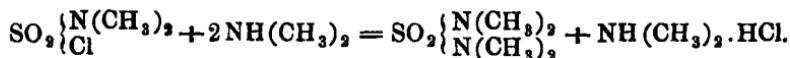
sehr verschieden; ich habe zuweilen fast ausschliesslich das Oel, zuweilen den festen Körper erhalten, obgleich ich unter anscheinend genau gleichen Versuchsbedingungen arbeitete. — Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschen und entsäuert und im Vacuum getrocknet. Beim Destilliren ging das Oel trotz theilweiser Zersetzung constant zwischen 183° bis 187° über, dann trat völlige Zersetzung des Rückstandes ein. Nachdem das stark salzsäure Destillat wieder entsäuert und gewaschen war, gab eine zweite Destillation dasselbe Resultat. Nach nochmaliger Reinigung erhielt ich ein farbloses Produkt, welches völlig neutral reagirte, schwerer war als Wasser, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, und von letzteren nur wenig angegriffen wurde.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche ziemlich nahe auf das erwartete Sulfonchlorid $\text{SO}_2\left\{\begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array}\right.$ stimmen, wenn man die beim Destilliren stets eintretende Zersetzung berücksichtigt.

Berechnet		Gefunden	
	für $\text{SO}_2\left\{\begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array}\right.$		
C	16.72	15.58	15.41 pCt.
H	4.18	4.87	4.88 -
S	22.30	22.38	— -
Cl	24.74	25.28	— -
N	9.76	10.56	— -

Ob nun wirklich das erwartete Sulfonchlorid vorlag, musste ein Versuch sofort entscheiden.

Dasselbe musste nämlich bei der Einwirkung auf Dimethylamin das Tetramethylsulfamid¹⁾ geben nach der Gleichung:

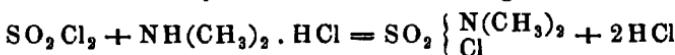


Es wurde daher das Oel mit Dimethylamin in Chloroformlösung zusammengebracht. Das sofort sich ausscheidende salzsäure Dimethylamin wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Destillation vom Chloroform befreit. Der Rückstand schied beim Umkristallisiren die für das Tetramethylsulfamid charakteristischen Tafeln aus, welche auch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt (73°), sowie ihre grosse Sublimationsfähigkeit auf den genannten Körper hinwiesen. Die Analyse ergab:

Berechnet		Gefunden	
	für $\text{SO}_2\left\{\begin{array}{l} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}\right.$		
S	21.05	21.11 pCt.	

¹⁾ Diese Berichte XIV, 722.

Es war somit in der That bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf salzaures Dimethylamin nach der Gleichung:



das Dimethylaminsulfonchlorid entstanden.

Mit dem weiteren Studium der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Amine der fetten Reihe und besonders mit der Untersuchung der entstehenden Sulfonchloride bin ich beschäftigt.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

338. R. T. Plimpton: Ueber die Einwirkung von tertären Aminen auf Acetylendibromür.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die von C. F. Roth veröffentlichte Notiz über Hexamethyltrimethylendiaminbromür (diese Berichte XIV, 1351) sehe ich mich veranlasst, die Resultate einiger Versuche über die Einwirkung von tertären Aminen auf Acetylendibromür kurz mitzutheilen.

Diese Arbeit wurde in der Hoffnung begonnen, dass es gelingen würde, Amine der ungesättigten Radikale $\text{C}_2\text{H}_2^{\text{II}}$, den Aethylen-diaminen analog, darzustellen. Er findet aber in der That keine Addition von Trimethylamin resp. Triäthylamin und dem Dibromür statt.

Das Acetylendibromür wurde nach der Methode von Sabanejeff bereitet. Den von Anschütz angegebenen Siedepunkt von 110 bis 111° kann ich bestätigen. Das specifische Gewicht wurde bei 0° C. zu 2.268 gefunden. Bei -17° C. erstarrt das Dibromür noch nicht.

Eine Brombestimmung ergab $\text{Br} = 85.81$ pCt.; berechnet 86.02 pCt.

Trimethylamin.

Das Dibromür wurde mit 2 Molekülen Trimethylamin in alkoholischer Lösung zwei Tage lang auf 110 bis 120° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre wurde die gebildete Krystallmasse von der stark bräunlich gefärbten Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol einige Mal umkrystallisiert, wobei der Körper als dem Salmiak ähnliche, nicht durch Kali zersetzbare Krystalle erhalten wurde.

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für Tetramethylammoniumbromür
Br	51.74	51.99	51.95 pCt.

Das in Alkohol unlösliche Platinsalz lieferte, aus Wasser umkrystallisiert, kleine Oktaëder, die bei der Analyse ergaben: