

0.2308 g Sbst. verloren, bei 180° getrocknet, 0.0185 g H₂O und gaben gegläht 0.0566 g CaO. — 0.2431 g Sbst.: 0.0190 g H₂O und 0.0591 g CaO.

(C₄H₅O₂)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 7.90, CaO 24.55.
Gef. » 8.01, 7.81, » 24.52, 24.31.

Dagegen gelang es nicht, durch Verdunstenlassen einer kalten Lösung das Salz mit 2 Mol. Wasser zu erhalten. Vielmehr zeigte das Präparat fast denselben Wassergehalt wie das heiss krystallisirte:

0.2376 g Sbst. verloren bei 180° 0.0209 g H₂O.
(C₄H₅O₂)₂Ca + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.64. Gef. H₂O 8.79.

Ich werde versuchen, ob sich im allgemeinen ungesättigte Haloalkyle in dieser Weise zu ungesättigten Säuren aufbauen lassen.

Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Classen, dessen liebenswürdiges Entgegenkommen mich ebenso wie bei den früheren Arbeiten gefördert hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Aachen, Laboratorium von Geheimrath Prof. Classen.

492. Otto Ruff: Darstellung von Sulfamid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Die Darstellung von Sulfamid nach W. Traube¹⁾ aus Sulfurylchlorid und Ammoniak liefert auf etwas umständlichem Wege aus 100 g Sulfurylchlorid ca. 1–2 g reines Sulfamid. Die von Hantzsch und Holl gegebene Modification obiger Vorschrift²⁾ brachte hierin keine wesentliche Aenderung. Die Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumaminosulfit nach Divers und Ogawa³⁾ liefert procentual zwar etwas bessere Ausbeuten, ist aber des Ausgangsmaterials halber zur Gewinnung grösserer Mengen kaum zu verwerthen.

Gelegentlich einer schon vor zwei Jahren begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak und flüssiger Salzsäure auf die aus Ammoniak und Sulfurylchlorid sich bildenden Producte habe ich nachstehendes Verfahren gefunden, welches erlaubt, das Sulfamid in erheblich einfacherer Weise und mit besserer Ausbeute darzustellen, als dies nach oben genannten Vorschriften der Fall ist:

¹⁾ W. Traube, diese Berichte 25, 2472 [1892]; 26, 610 [1893].

²⁾ Hantzsch und Holl, diese Berichte 34, 3435 [1901].

³⁾ Divers und Ogawa, Proceedings Chem. Soc. 18, 71.

In einer weithalsigen Pulverflasche von ca. 1 L Inhalt werden 400 g Chloroform¹⁾ in guter Kältemischung mit Ammoniak gesättigt; dann lässt man aus einem schief gestellten Tropftrichter, dessen Auslauf sich etwas oberhalb der Mündung der Flasche befindet, eine Mischung von 100 g Sulfurylchlorid und 100 g Chloroform zutropfen und bewirkt durch Umschwenken, dass die einfallenden Tropfen immer wieder mit frischer Ammoniaklösung in Berührung kommen. Wenn die Heftigkeit der Reaction nachlässt (das Zischen beim Einfallen der Tropfen nicht mehr deutlich hörbar ist), wird die Flüssigkeit von neuem mit Ammoniak gesättigt und dann das Eintropfen fortgesetzt. Diese Operationen werden wiederholt, bis alles Ammoniak zugegeben ist; schliesslich sättigt man die Mischung nochmals völlig mit Ammoniak und lässt sie dann 24 Stunden gut verschlossen stehen.

Von der ausgeschiedenen zähen Masse wird das Chloroform abgegossen und kann ohne weiteres für denselben Zweck wieder benutzt werden; der Rückstand wird am besten in der Flasche selbst im Trockenschrank auf 100° erhitzt, bis er nur noch schwach nach Ammoniak riecht (Feuchtigkeit muss bei all diesen Operationen soweit wie irgend möglich fern gehalten werden), dann im warmen Mörser mit dem 2–3-fachen seines Volumens heissem Sand gut verrieben und in einem Soxhlet-Apparat 4–6 Stunden mit trockenem Essigester extrahirt.

Das Sulfamid krystallisirt aus Letzterem zum Theil schon während des Extrahirens aus, zum Theil erst nach dem Verdampfen des Essigesters und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Letzterem völlig rein.

Ausbeute: 8–9 g reines Sulfamid.

0.4233 g Sbst.: 1.0298 g BaSO₄.

SO₂N₂H₄. Ber. S 33.34. Gef. S 33.46.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene Sulfamid zeigt den Schmp. 92° corr. 93°, während Hantzsch und Holl 91.5° angeben.

493. Martin Krüger und Peter Bergell: Zur Synthese des Cholins.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Die Gewinnung von Cholin aus dem zuerst von A. W. Hofmann²⁾ dargestellten Trimethylamin-bromäthylumbromid, Br(CH₂)₃N. CH₂.CH₂Br, ist bisher in einfacher Weise nicht gelungen. Beim Behandeln mit Silberoxyd oder Ammoniak entsteht unter Wasserabspaltung die Vinylbase. Erst durch achttägiges Kochen mit Silbernitrat

¹⁾ Statt Chloroform lässt sich weniger gut auch Ligoïn verwenden, da sich das Ammoniak in Letzterem zu weit geringerem Betrage löst.

²⁾ Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1858, 338.