Sarzeau angegeben haben ¹⁾), der von F. C. Schneider früher angegebenen an Genauigkeit nachstehen muß.

Wird reines Schwefelarsenik mit Chlornatrium und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so kann zuletzt, wenn das schwefelsaure Natron sich auszuschcheiden anfängt, etwas Arsenik als Chlorarsenik überdestilliren. Denn Schwefelarsenik ist nicht ganz unzersetzbar durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure, und ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß eine Trennung von Schwefelantimon und von Schwefelarsenik vermittelt concentrirter Chlorwasserstoffsäure wohl bei qualitativen Analysen, aber nicht bei quantitativen anzuwenden sey ²⁾.

VII. *Ueber ein basisches Zersetzungsproduct des Aldehydammoniaks;
von W. Heintz und J. Wislicenus.*

Die ursprünglich vollkommen farblosen und durchsichtigen Krystalle von Aldehydammoniak färben sich unter Entwicklung von Feuchtigkeit und starkem Ammoniakgeruch leicht gelb. Namentlich geschieht dieß, wenn sie im Anfang nicht ganz trocken waren, oder durch Liegen an der Luft Feuchtigkeit anzogen. Die Einwirkung des Lichtes beschleunigt diese Zersetzung um ein Bedeutendes, ja ist vielleicht eine der nöthigen Bedingungen dazu, scheint aber für sich allein die Umwandlung nicht hervorbringen zu können, da mehrere Proben vollständig trockner, in Glasröhren eingeschmolzener Krystalle von Aldehydammoniak sogar bei längerer Dauer der Lichteinwirkung selbst des directen Sonnenlichtes ganz ungefärbt blieben. Noch energischer als das Licht wirkt die Wärme zersetzend auf das Aldehydammoniak ein

1) Journ. f. pract. Chem. Bd. 60, S. 107.

2) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. Bd. II, S. 425.

Poggendorff's Annal. Bd. CV.

denn sie vermag die Umwandlung schon für sich allein zu veranlassen und durchzuführen. Es bleibt dabei zuletzt eine gelbbraune, unkrystallisirbare, schmierige Masse von widrigem Geruch, wie von verbrannten Thierstoffen, und intensiv bitterem Geschmack zurück, welche getrocknet ein harzartiges Ansehen gewinnt, sich etwas in Wasser, sehr leicht in Alkohol, aber kaum in Aether löst und zum größten Theile aus einem neuen basischen Körper besteht. In den gewöhnlichen Mineralsäuren löst sie sich, indem dabei die Farbe dunkler wird, und starker Alkohol schlägt dann, namentlich leicht aus der schwefelsauren Lösung, salzartige Verbindungen flockig nieder, welche vom Wasser sehr leicht aufgenommen werden, und aus denen sich die Basis durch Kali, Natron und Ammoniak wieder abscheiden läßt, während sich die Säuren durch die ihnen charakteristischen Reagentien nachweisen lassen.

Im November vorigen Jahres veröffentlichte Professor v. Babo ¹⁾ in einer Arbeit über das Aldehydammoniak eine vorläufige Mittheilung der bisherigen Resultate der Untersuchung des nämlichen, damals von uns bereits seit einigen Monaten bearbeiteten basischen Körpers. Er stellte darin für ihn, nach der Analyse der Platinchloridverbindung allein, eine Formel auf, hatte es indessen augenscheinlich noch nicht mit reiner Substanz zu thun, da die von ihm gefundenen Werthe meist noch etwas fern von den berechneten abliegen. Wir hatten zu jener Zeit ebenfalls bereits einige Elementaranalysen ausgeführt, indessen stimmten die Ergebnisse derselben noch weniger zu der von v. Babo angenommenen Formel, schienen vielmehr auf eine andere, allerdings ziemlich ähnliche, hinzudeuten. Wir hatten damals aber gleichfalls noch nicht reine Substanz, trotz mehrfacher Zeit und Material verzehrender Reinigungsoperationen. Durch öftere Wiederholung des später anzugebenden Verfahrens erhielten wir endlich die chemisch reine Basis, was uns freilich nur die Analysen ergeben konnten, da je-

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 72, S. 96 und 100.

des andere Kriterium, wie Krystallisation und Farblosigkeit, hier fehlt.

Unsere Darstellungsmethode der neuen Basis, welche im Wesentlichen schon in einer gleichfalls im Monat November v. J. veröffentlichten vorläufigen Mittheilung ¹⁾ von einem von uns beschrieben wurde, weicht etwas von der v. Babo's ab und vermeidet die Gefahr von Verlusten durch Explosion vollständig. Während nämlich v. Babo die Zersetzung des Aldehydammoniaks in zugeschmolzenen, im Oelbade auf 120° erhitzten Glasröhren vornimmt, in denen sich zwei Schichten bilden, deren obere nachher durch Destillation entfernt wird, wobei selbst in geräumigen Retorten oft Explosionen entstehen, bedienten wir uns zur sichern und hinreichend schnellen Zersetzung des Aldehydammoniaks eines großen Kolbens, dessen Oeffnung durch einen durchbohrten Kork verschlossen war, der ein langes weites, aufrecht stehendes Condensationsrohr trug. Der Kolben, auf dessen Boden sich die Krystalle befanden, wurde der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, die zur Zersetzung vollständig genügend ist, während das Condensationsrohr kühl gehalten wurde. Sobald die Wasserdämpfe den Kolben erwärmen, beginnen die farblosen Krystalle sich zu bräunen, Ammoniak und Wasserdämpfe entwickeln sich und auch unzersetztes Aldehydammoniak wird verflüchtigt, aber mit dem Wasser im Rohre condensirt und fließt, in diesem gelöst, in den Kolben zurück. Sobald die Entwicklung von Ammoniak stark nachgelassen hatte und sich kein Aldehydammoniak mehr krystallinisch in dem Rohre ansetzte wurde die Erhitzung unterbrochen. Das Zurückgebliebene stellte nun einen ruhig fließenden, klaren, braunen Syrup dar, welcher beim Erkalten zu einer zähen Masse von dem beschriebenen Geruche und Geschmacke erstarrte. Durch Erhitzen wieder flüssig gemacht, wurde sie in eine Porcellanschale gegossen, der Kolben mit Alkohol ausgewaschen, die braune Lösung gleichfalls in die Schale ge-

1) Journal f. d. gesammten Naturwissenschaften des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen Bd. 10, S. 369.

bracht und diese dann wiederum der Hitze des Wasserbades ausgesetzt, wobei der schwächer gewordene unangenehme Geruch von Neuem verstärkt auftrat. Er rührt von einem von der Basis verschiedenen, flüchtigen Körper her, der nach von Babo ölige Tropfen in dem wässerigen Destillat bildet. Nach zweitägigem Erhitzen im Wasserbade, wobei die ganze Masse mehrmals trocken und dann in verdünntem Alkohol wieder gelöst wurde, war der Geruch bis auf leise Spuren verschwunden. Nach völligem Trocknen war der braune Körper harzig, spröde und rissig geworden. Auf den Bruchflächen und mehr noch auf den Oberflächen zeigte er einen starken Glanz, und liefs sich leicht zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben. Dieses wurde bei 110° bis 120° vollständig getrocknet, und zwei Elementaranalysen damit ausgeführt.

I. 0,2713 Grm. Substanz gaben 0,2187 Grm. Wasser, oder 0,0243 Grm. Wasserstoff = 8,96 Proc., und 0,6856 Grm. Kohlensäure oder 0,18698 Grm. Kohlenstoff = 68,92 Proc.

II. Von 0,2142 Grm. Substanz wurden erhalten 0,1680 Grm. Wasser oder 0,01867 Grm. Wasserstoff = 8,72 Proc. und 0,5388 Grm. Kohlensäure, oder 0,1470 Grm. Kohlenstoff = 68,63 Proc.

Beide Analysen stimmen ziemlich gut mit einander überein, lassen aber nicht einmal auf ein einfaches Verhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, geschweige denn auf eine Formel schliessen. Jedenfalls war die Substanz noch stark verunreinigt. Diese Analysen stehen übrigens in Widerspruch mit der Annahme v. Babo's, der noch nicht weiter gereinigte gelbe Körper enthalte eine Verbindung von der Formel $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_3)^4\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2$, welche er aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Substanz durch Platinchlorid niedergeschlagen zu haben angiebt, denn diese Formel verlangt 72,73 Proc. Kohlenstoff und 9,09 Proc. Wasserstoff und dieses Gemisch ist an Kohle ärmer, als die neue Basis, welche darin enthalten ist, und auch durch Platinchlorid gefällt wird. Auch an und für sich ist es nicht wahrscheinlich, dafs aus der Lösung einer unreinen Masse, wie

dieser, mit Platinchlorid eine reine Verbindung fällen soll. Indessen unternehmen wir es nicht, der Annahme v. Babo's entschieden zu widersprechen, da wir seinen Versuch nicht wiederholt haben. Seine Angabe erscheint uns nur als höchst zweifelhaft.

Die Löslichkeit der Basis in Alkohol, ihre Schwerlöslichkeit in Wasser, und das umgekehrte Verhalten des schwefelsauren Salzes boten uns folgenden Weg zur Reinigung der rohen Masse. Sie wurde in starkem Alkohol gelöst und darauf so lange mit Alkohol sehr verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Derselbe war im Anfang gelbbraun und flockig, ballte sich aber schnell zusammen und wurde dabei schwarzbraun und weich. Durch ein Filter wurde er von der darüberstehenden bräunlichen Flüssigkeit getrennt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bis dieser farblos durchging. Vom Ammoniaksalz kann indessen die Basis so nicht befreit werden. Diefes geschieht am leichtesten so, dafs sie selbst aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes, durch caustisches Kali abgeschieden wird. Sie fällt als ein brauner, fast körniger Niederschlag, der nach dem Abtropfen der Flüssigkeit auf dem Filter fest erscheint, beim Schütteln oder Drücken aber wieder breiartig zerläuft und noch viel Flüssigkeit durch das Filter gehen läfst. Mit destillirtem Wasser wird der grösste Theil des schwefelsauren und freien Kalis ausgewaschen. Um beide gänzlich zu entfernen, wird das Ganze in Alkohol gelöst und ein Strom von Kohlensäure so lange eingeleitet, bis alles Kali in kohlensaures Salz übergegangen ist. Wird die Lösung darauf zur völligen Trockne verdampft, zerrieben und in einem trocknen, verschlossenen Glasgefäfs mit absolutem Alkohol behandelt, so löst dieser nur die nicht mit Kohlensäure sich verbindende Basis und läfst das schwefelsaure und kohlensaure Kali zurück. Die alkoholische, braune Flüssigkeit wurde darauf verdampft, der Rückstand bei 120° getrocknet und abermals analysirt.

I. 0,1611 Grm. Substanz gaben 0,1357 Grm. Wasser, oder 0,01508 Grm. Wasserstoff = 9,36 Proc. und 0,4132 Grm. Kohlensäure oder 0,1127 Grm. Kohlenstoff = 69,95 Proc.

II. 0,2110 Grm. Substanz lieferten 0,1814 Grm. Wasser oder 0,02016 Grm. Wasserstoff = 9,55 Proc. und 0,5460 Grm. Kohlensäure oder 0,1489 Grm. Kohlenstoff = 70,57 Proc.

III. 0,1357 Grm. gaben beim Verbrennen mit Natronkalk und nach dem Glühen des Platinsalmiaks 0,1289 Grm. Platin oder 0,01831 Grm. Stickstoff = 13,49 Proc.

Auch diese Zahlen sind noch nicht in einer Formel zu vereinigen. Sehr auffallend ist die große Stickstoffmenge, welche freilich nicht noch einmal bestimmt worden ist, um die durch Reinigungsversuche stark abgenommene Substanz zu sparen, und da ohnehin diese Analysen als die eines unreinen Materials keinen anderen Werth haben konnten. Doch liefs uns gerade die große Stickstoffmenge, und ebenso die gefundene Quantität Wasserstoff vermuthen, wir hätten es mit einem Ammoniumoxyd zu thun, von welchem drei Acquivalente Wasserstoff durch das Radical C_3H_3 vertreten seyen. Wir mußten den ganzen Reinigungsproceß wiederholen, und machten darin nur die Abänderung, daß das schwefelsaure Salz jedesmal vor seiner Zersetzung durch Kali mehrmals in wenig Wasser gelöst und durch viel starken Alkohol wieder gefällt wurde. Nach dreimaliger Behandlung schritten wir zu neuen Elementaranalysen, welche auch wirklich mit Entschiedenheit eine Formel, und zwar die von v. Babo aufgestellte, ergaben. Sind auch die Analysen wegen Mangels an Material nicht häufig wiederholt worden, so stimmen doch die gefundenen Werthe mit den berechneten so gut überein, und ebenso auch die bei den Analysen der Verbindungen der neuen Basis gewonnenen, daß die Formel als vollständig sichergestellt zu betrachten ist.

Das Trocknen der Substanz wurde, um jede Veränderung durch die Wärme zu vermeiden, im luftleeren Raume vorgenommen. Sie verbrannte leicht vollständig und ohne Rücklassung von Asche. Folgendes sind die Ergebnisse der Elementaranalysen:

I. Es lieferten 0,1111 Grm. Substanz 0,2820 Grm. Kohlensäure oder 0,07691 Grm. Kohlenstoff = 69,21 Proc. und

0,0933 Grm. Wasser oder 0,01037 Grm. Wasserstoff = 9,33 Proc.

II. 0,2203 Grm. Substanz gaben 0,5573 Grm. Kohlensäure oder 0,1520 Grm. Kohlenstoff = 69,00 Proc. und 0,1860 Grm. Wasser oder 0,02067 Grm. Wasserstoff = 9,38 Proc.

Der Stickstoff liefs sich nicht nach der Methode von Varrentrapp und Will bestimmen, denn die Kohle konnte, bei mehreren Versuchen, mit dem Natronkalk nie vollständig zum Verbrennen gebracht werden. So fiel das gefundene Stickstoffquantum stets etwas zu gering aus. Es wurde nach dem Volum ermittelt, nach dem von einem von uns angegebenen ¹⁾ Verfahren. Nach der ersten Verbrennung zersprang das Verbrennungsrohr beim Abkühlen an der Stelle, wo das chlorsaure Kali gelegen hatte. Die in der Röhre zurückbleibende Quantität Stickstoff ging daher verloren. Indessen war der Verlust zu verschmerzen, da er nur sehr unbedeutend ist, und bei allen übrigen Methoden, den Stickstoff dem Volumen nach zu bestimmen, gar nicht in Betracht gezogen werden kann, sondern ganz übersehen wird. Um die Gefahr des Zerbrechens an jener Stelle zu vermeiden, wandten wir statt des chlorsauren Kalis, welches schmilzt und sich als Chlorkalium an die Wände des Rohres fest anlegt, zur Verbrennung aller Kohle Quecksilberoxyd an, welches seinen Sauerstoff langsamer entwickelt, und aufserdem alle besondere Gefahr des Zerspringens der Röhre aufhebt.

Die Messung des Stickstoffs geschah in einem Bunsen'schen Eudiometerrohre, welches über dem Quecksilber eine 150 bis 200^{mm} hohe Schicht Kalilösung enthielt, zur Absorption der den Stickstoff aus der Verbrennungsröhre austreibenden und selbst mit übergehenden Kohlensäure. Man mufs sich indessen davor hüten, diese Kalilösung zu concentrirt anzuwenden; die Berechnung des wirklichen Gasvolums wird sonst ganz unmöglich, indem dasselbe zwar durch die Spannung von Wasserdämpfen vermehrt wird,

1) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 263.*

aber nicht in demselben Grade, wie wenn das Gas mit reinem Wasser in Berührung wäre. Bei Anwendung einer Kalilösung von 1,4 spec. Gew. z. B., fällt stets das Gasvolum, unter Voraussetzung der Trockenheit berechnet, zu groß, als feucht angenommen, immer viel zu klein aus. Wir haben durch mehrfache Versuche eine Kalilösung von 1,18 bis 1,20 spec. Gew. als die am besten geeignete gefunden. Sie ist concentrirt genug, um alle Kohlensäure schnell zu absorbiren, und doch auch hinreichend verdünnt, um genug Wasserdampf zur völligen Sättigung des Stickstoffs an diesen abzugeben.

Die beiden, unter Anwendung dieser Vorsichtsmafsregeln ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben:

III. 0,3203 Grm. Substanz lieferten nach dem Verbrennen im Eudiometerrohr 41,61^{cem} bei 752,8^{mm} Barometerhöhe, einer Temperatur von 17,2°, 234,2^{mm} innerem Quecksilberstand und 98,5^{mm} hoher Säule der Kalilösung von 1,187 spec. Gew. Das wahre Volum des Stickstoffs bei 0° und 760^{mm} Barometerstand beträgt daher 25,51^{cem} oder 0,0319 Grm. = 9,96 Proc.

IV. 0,2070 Grm. Substanz gaben folgende Zahlen: 28,35^{cem} Stickstoff, Barometerhöhe = 763,3, Temperatur = 20,2°, innerer Quecksilberstand = 257,6^{mm}, Kalilauge von 1,193 spec. Gew. = 133,3^{mm}. Danach ist das wahre Stickstoffvolum 16,54^{cem}, wozu noch im Verbrennungsrohr zurückgebliebene, durch die Correction ermittelte 0,39^{cem} treten, so dafs das Gesamtvolum beträgt 16,93^{cem} oder 0,0212 Grm. = 10,21 Proc.

Die gefundenen Zahlen stimmen genau zu der Formel $C_{16}H_{13}NO_2$, wie aus folgendem Vergleich ersichtlich ist:

	Berechnet	Gefunden				Mittel
		I.	II.	III.	IV.	
C_{16}	96 = 69,07	69,21	69,00	—	—	69,11
H_{13}	13 = 9,35	9,33	9,38	—	—	9,36
N	14 = 10,07	—	—	9,96	10,24	10,10
O_2	16 = 11,51	—	—	—	—	11,43
	139	100,00				100,00

Die zu den Analysen benutzte Basis war also rein. Sie bildet, durch Verdampfung der alkoholischen Lösung gewonnen, eine harzartige, völlig unkrystallinische, rissige und spröde Masse, welche sich zu einem gelbbraunen Pulver zerreiben läßt. Ihre Farbe ist im durchfallenden Lichte rothbraun, im auffallenden dunkelbraun mit schwach violettem Stich, wenn sie ganz trocken ist. Die Oberfläche und auch die Bruchflächen besitzen einen starken Glanz, so daß die Masse, namentlich da sie in dünnen Lagen eingedampft sehr regelmäfsig radial zerspringt und sich von den Schalenwandungen ablöst, bei oberflächlicher Betrachtung leicht für krystallinisch gehalten werden kann. Ihr Geschmack ist intensiv bitter, bei völliger Geruchlosigkeit. In Wasser ist die Basis etwas Weniges löslich und zwar in kaltem mehr als in warmem, da eine kalt gesättigte und filtrirte Lösung sich beim Kochen etwas trübt, beim Erkalten aber wieder klar wird. Sie giebt beim Schütteln einen leichten Schaum wie dünnes Seifenwasser und reagirt schwach, aber doch sehr deutlich alkalisch. Vom Alkohol wird der Körper außerordentlich leicht gelöst, Aether nimmt nichts davon auf, schlägt im Gegentheile die Basis aus absolutem Alkohol als ein gelbbraunes Pulver vollständig nieder. Ohne an der Luft zu zerfließen, hält sie doch die letzten Theile hygroskopischen Wassers sehr hartnäckig fest, doch darf sie beim Trocknen nicht zu stark erhitzt werden, indem sie sich bei 180° nach vorangegangenen Schmelzen unter Schwärzung und Entwicklung flüchtiger, empyreumatischer Stoffe zersetzt, und sich schon bei 140 bis 160° in der Weise verändert, daß sie, ohne eine andere Form oder Farbe anzunehmen, in Alkohol unlöslich wird. Auch wenn sie lange Zeit mit Kalilauge übergossen stehen bleibt, verliert sie die Fähigkeit sich in Alkohol und Wasser zu lösen, wird aber von Säuren dann noch aufgenommen. Beim Verbrennen der durch Kali modificirten, sorgfältig ausgewaschenen Substanz auf dem Platinbleche bleibt eine weißse schmelzende Asche zurück, welche aus kohlen-

saurem Kali besteht, während die reine Basis spurlos verbrennt.

v. Babo hat dem neuen Körper den Namen Tetracetylammونیumoxydhydrat beigelegt. Wir theilen seine Auffassung, wonach er als ein Ammoniumoxydhydrat betrachtet wird, dessen vier Wasserstoffäquivalente im Ammonium jedes durch das Radical C_4H_3 vertreten sind, vollkommen, müssen aber für das Radical C_4H_3 statt des alten Namens *Acetyl* einen neuen vorschlagen, denn die Benennung *Acetyl* kommt jetzt dem sauerstoffhaltigen Radicale $C_4H_3O_2$ der Essigsäure zu. Auch den Namen *Aldehyden* müssen wir, nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse über die Alkohole und die diesen entsprechenden Säuren abweisen, da die Darstellbarkeit aus dem Aldehyd noch nicht Grund genug ist, das Radical darnach zu benennen. Wir sprechen es vielmehr für das eines Alkohols an. Die früher für die fetten Säuren angenommenen, jetzt aber aufgegebenen Radicale von der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n-1}$ haben als die zweier Alkoholreihen wieder Existenz gewonnen, nämlich in den dreisäurigen Glycerinen und den Allylalkoholen. Wir kennen zwar aus jeder Reihe nur eine Verbindung, sind aber zu der sicheren Annahme berechtigt, daß auch die homologen Glieder zum Glycerin und zum Allylalkohol bald werden dargestellt werden, ganz auf ähnliche Weise, wie dies mit den beiden schon bekannten typischen Formen aus dem Propylen bereits geschehen ist. Aus dem Aethylen oder Elayl würden sich also ein Elaylglycerin von der Formel $\left. \begin{smallmatrix} C_4H_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right\} O_6$ und ein der Allylreihe angehöriger Alkohol von der Formel $\left. \begin{smallmatrix} C_4H_3 \\ H \end{smallmatrix} \right\} O_2$ gewinnen lassen. Wir nennen ihn ebenfalls, wie dies von Wurtz bereits bei den Glycolen geschehen ist, nach dem Kohlenwasserstoff Elayl, aus dem er darstellbar seyn muß, wie der gewöhnliche Allylalkohol aus dem Propylen, nämlich Elallylalkohol, sein Radical also *Elallyl* und nicht, was auch geschehen könnte Aethallyl, da dieser Name leicht

mit der alten Benennung des Cetyls (Aethyl) verwechselt werden könnte, und uns der Name Elayl ebenso geläufig ist als Aetherin, Aethylen oder Aethen. Dieses Radical Elallyl nun ist in unserer neuen Ammoniumoxydbasis jedem der vier Wasserstoffäquivalente substituirt, so daß sie *Tetrelallylammoniumoxydhydrat* zu benennen ist. Vorläufig beruht dieser Name allerdings noch auf einer unbewiesenen Annahme. Nach den synthetischen Arbeiten von Berthelot, Wurtz, Cahours und Hofmann aber hat sie sichere Aussicht auf Bestätigung.

Die Entstehung der neuen Basis aus dem Aldehydammoniak ist durch nachstehende Gleichung auszudrücken:

Wir haben die folgenden Verbindungen der Basis dargestellt und größtentheils auch analysirt.

Tetrelallylammoniumchloridhydrat. Es fällt als brauner, flockiger Niederschlag, wenn zu der in absolutem Alkohol gelösten Substanz Chlorwasserstoffsäure in absolutem Alkohol gesetzt wird, doch darf letztere hierbei nicht im Ueberschusse angewendet werden, da der Niederschlag sich sonst wieder löst. Ebenso bildet er sich nicht, wenn der Alkohol eine gewisse Portion Wasser enthält. Auf dem Filtrum kann der Niederschlag gesammelt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, nachher in Wasser gelöst und durch Verdampfen desselben die Verbindung in der zum Aufbewahren geeignetsten Form erhalten werden. Wir bekamen sie auch völlig rein durch Lösen der Basis in überschüssiger wässriger Chlorwasserstoffsäure und Verdampfen der Flüssigkeit, Wiederlösen im Wasser und abermaliges Verdunsten, bis alle freie Salzsäure ausgetrieben ist. Völlig rein und trocken ist die Chlorverbindung eine unkrystallinische, rissige, schwarzbraune, im reflectirten Lichte mehr als die Basis selbst ins Violette spielende Masse von starkem Glanze. An der Luft zieht sie schnell Flüssigkeit an und zerfließt. Bei 160° verändert sie sich noch nicht. Mit

Schwefelsäure übergossen entwickelt sie reichlich Chlorwasserstoffsäure. Sie reagirt völlig neutral. Ihr Chlorgehalt läßt sich durch Niederschlagen mit Silberlösung bestimmen, doch scheidet sich das Chlorsilber nur auf Zusatz von viel Salpetersäure nach Erhitzen bis beinahe zum Sieden und langem Stehen vollständig ab. Wir unternahmen zwei Chlorbestimmungen und eine Verbrennungsanalyse, welche im Sauerstoffstrom mit einer Mischung von Bleioxyd und Kupferoxyd und vorgelegten Kupferspähen ausgeführt wurde.

Folgendes sind die Ergebnisse der drei Analysen:

I. 0,2519 Grm. Substanz, zwischen 120° und 140° getrocknet, gaben 0,2189 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,05412 Grm. Chlor oder 21,48 Proc.

II. 0,4841 Grm. gaben 0,4156 Grm. Chlorsilber oder 0,10275 Grm. Chlor = 21,23 Proc.

III. 0,1352 Grm. lieferten nach der Verbrennung 0,2860 Grm. Kohlensäure oder 0,0708 Grm. Kohlenstoff = 57,69 Proc. und 0,0942 Grm. Wasser oder 0,0105 Grm. Wasserstoff = 7,77 Proc.

Die Zahlen entsprechen der Formel

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
$\text{C}_{16} = 96$	$= 57,66$	—	—	57,69
$\text{H}_{12} = 12$	$= 7,81$	—	—	7,77
$\text{N} = 14$	$= 8,41$	—	—	—
$\text{Cl} = 35,5$	$= 21,32$	21,48	21,23	—
$\text{O} = 8$	$= 4,80$	—	—	—
<hr/>				
166,5		100,00.		

Tetrelallylammoniumplatinchlorid entsteht als unkrystallinischer flockiger Niederschlag von gelbbrauner Farbe, wenn eine wässrige Lösung der vorigen Verbindung oder eine Lösung der Basis in überschüssiger Salzsäure mit Platinchlorid versetzt wird. Es ist selbst in Wasser ganz unlöslich, schmilzt beim Erhitzen, bläht sich dann auf und verbrennt leicht unter Zurücklassung eines außerordentlich lockeren, doch ziemlich fest zusammenhängenden Platin-

schwammes, der sich vorzüglich zum Entzünden des Wasserstoffgases eignet.

Die bei 150° getrocknete Verbindung ergab:

I. In 0,3678 Grm. nach dem Verbrennen 0,1124 Grm. Platin = 30,56 Proc.

II. In 0,1680 Grm. Substanz 0,0515 Grm. Platin = 30,65 Proc.

III. In 0,2963 Grm. Substanz 0,0909 Grm. Platin = 30,68 Proc.

Diese Zahlen bestätigen die Formel

welche 30,14 Proc. Platin verlangt.

Bei nur 110° bis 120° getrocknet hält der Niederschlag noch ein Aequivalent Wasser zurück, denn die Analyse ergab in 0,2922 Grm. Substanz 0,0850 Grm. Platin oder 29,09 Proc.

Die Formel fordert 29,33 Proc. Dieses Tetrelallylammoniumplatinchloridhydrat war die Form, unter welcher v. Babo die Basis analysirte. Er fand darin aber nur 28,9 und 28,5 Proc. Platin. Seine Substanz war daher nicht ganz rein.

Wird die Lösung des Chlorids der Basis mit Goldchlorid versetzt, so fällt ein der Platinverbindung ähnlicher, flockiger, unkrystallinischer Niederschlag. Bei längerem Kochen verschwindet er und macht einem braunen Pulver Platz, welches aus reducirtem krystallinischem Golde besteht. Die Krystalle sind unter dem Mikroskope als Octaeder erkennbar, lassen das Licht grün hindurch, reflectiren es goldig, und sind so groß, daß der Niederschlag, in der Flüssigkeit aufgeführt, sie durchaus goldig flimmern macht. Ein Goldspiegel scheint sich bei der Reduction nie zu bilden.

Auch das Silber wird, aber ebenfalls ohne Spiegel, sondern als schwarzbraunes amorphes Pulver, aus seinen Lösungen beim Kochen durch die Basis und ihre Salze reducirt.

Quecksilberchlorid bildet in der Tetrelallylammonium-

chloridlösung ebenfalls einen unkrystallinischen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag. In kochendem Wasser löst er sich ein klein wenig, scheidet sich aber beim Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit wieder aus.

Schwefelsaures Tetrelallylammoniumoxyd.

1. *Neutrales.* Es fällt, wenn eine alkoholische Lösung der Basis mit einer zur vollständigen Fällung derselben unzureichenden Menge durch Alkohol verdünnter Schwefelsäure versetzt wird, als brauner, flockiger Niederschlag. War der Alkohol nicht sehr stark, so backt er zu einer schwarzbraunen, zähen Masse zusammen, oder setzt sich, bei Gegenwart von noch mehr Wasser, auch wohl als schwarzbraune Flüssigkeit ab. Auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen, wurde das Salz zur vollständigen Befreiung von überschüssiger Basis noch einige Male in wenig Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol niedergeschlagen, bis dieser vollständig farblos darüber stand. Aus der wässerigen Lösung durch Abdampfen gewonnen, hat es das Aussehen der Chlorverbindung, reagirt auch, wie diese, schwach sauer, zerfließt aber nicht an der Luft und läßt sich leicht zu einem röthlich chokoladenfarbigen Pulver zerreiben. Es zeigt, in dünnen Lagen eingetrocknet, dieselben radialen Sprünge, wie die Basis selbst und besitzt einen noch gröfseren Glanz. Chlorbarium schlägt aus der wässerigen Lösung alle Schwefelsäure nieder, der Niederschlag ist aber so fein vertheilt, dafs er trotz aller Vorsicht leicht durch das Filter geht. Wir bestimmten in diesem Salze einmal die Schwefelsäure und einmal den Kohlenstoff und Wasserstoff durch ebenso wie bei der Chlorverbindung eingerichtete Verbrennung.

I. 0,6123 Grm. Substanz gaben 0,4164 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1431 Grm. Schwefelsäure = 23,37 Proc.

II. 0,1664 Grm. lieferten nach dem Verbrennen 0,3450 Kohlensäure oder 0,0941 Grm. Kohlenstoff = 56,56 Proc. und 0,1102 Grm. Wasser oder 0,01224 Grm. Wasserstoff = 7,35 Proc.

Die Zusammensetzung des Salzes muß daher, wie durch folgenden Vergleich veranschaulicht wird, durch die Formel $N(C_4H_9)^4O + SO_3$ ausgedrückt werden.

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
$C_{16} = 96 =$	56,47	—	56,56
$H_{12} = 12 =$	7,06	—	7,35
$N = 14 =$	8,24	—	—
$O = 8 =$	4,70	—	—
$SO_3 = 40 =$	23,53	23,37	—
<hr/>			
	170	100,00.	

Beim Trocknen einer Portion dieses Salzes im Luftbade war die Temperatur zufällig auf 200° gestiegen. Die Substanz war ohne Formveränderung schwarz geworden, ohne indessen zu riechen oder an den Wänden des Platintiegels flüchtige Producte erkennen zu lassen. Der größere Theil löste sich noch im Wasser mit derselben rothbraunen Farbe wie früher; eine schwarze, kohleartige Masse blieb zurück. Beim Verdampfen der Lösung schieden sich Krystalle ab, denen des schwefelsauren Ammoniak durchaus ähnlich. Das Ganze wurde mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildete, der wahrscheinlich unveränderte Basis war, indem sie mit Schwefelsäure ein Salz von ganz denselben Eigenschaften wie das ursprüngliche gab. Die von der Basis abfiltrirte Lösung roch, namentlich beim Erhitzen, nach Ammoniak, welches in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und durch seine Platinchloridverbindung bestimmt erkannt wurde.

Wird bei der Darstellung des schwefelsauren Salzes die Säure im Ueberschuß hinzugesetzt, so fällt

2. eine *saure* Verbindung. Sie verhält sich wie das neutrale Salz, hat aber eine fuchsbraune Farbe, ohne violetten Stich, reagirt stark sauer und zieht langsam Feuchtigkeit aus der Luft an. Es wurden davon zwei Schwefelsäurebestimmungen gemacht.

I. 0,5514 Grm. Substanz, bei 110° bis 120° getrock-

nét, gaben 0,4943 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1698 Grm. Schwefelsäure = 30,79 Proc.

II. 0,6211 Grm. gaben 0,5522 Grm. schwefelsauren Baryt oder 0,1897 Grm. Schwefelsäure = 30,45 Proc.

Die Formel $2(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_3)^4\text{O}) + \text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_3$ verlangt 30,85 Proc. Schwefelsäure.

Oxalsaures Tetrelallylammoniumoxyd.

Wird eine Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol zu einer eben solchen der Basis gesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dafs letztere überschüssig ist, so fällt das neutrale oxalsaurer Salz als flockig brauner Niederschlag. Ebenso gereinigt wie das neutrale schwefelsaurer Salz, besitzt es ganz die physikalischen Eigenschaften desselben. Durch Kalk kann die Oxalsäure leicht abgeschieden werden. Wir haben indessen diese Methode zu Ermittlung der Zusammensetzung nicht angewendet, sondern aus Mangel an Substanz nur eine Verbrennungsanalyse gemacht.

Bei 110° getrocknet gaben 0,1182 Grm. Substanz 0,2826 Grm. Kohlensäure oder 0,07707 Grm. Kohlenstoff = 65,20 Proc. und 0,0784 Grm. Wasser oder 0,00871 Grm. Wasserstoff = 7,37 Proc.

Diese Werthe entsprechen der Formel

	Berechnet.	Gefunden.
$\text{C}_{36} = 216$	$= 65,06$	65,20
$\text{H}_{24} = 24$	$= 7,23$	7,37
$\text{N}_2 = 28$	$= 8,43$	—
$\text{O}_8 = 64$	$= 19,28$	—
	<hr/>	
	331	100,00.

Wird Oxalsäure im Ueberschusse mit der Basis zusammengebracht, so entsteht in alkoholischen Lösungen kein Niederschlag, da sich ein saures Salz bildet. Um es rein, unvermengt mit freier Oxalsäure zu erhalten, mischt man die Lösungen von Basis und Säure zunächst so, dafs das neutrale Salz gefällt wird und fügt dann noch etwas freie Oxalsäure hinzu. Es löst sich mehr und mehr von dem

Niederschlag auf; man muß mit dem Zusetzen von Säure indessen aufhören, ehe noch nach längerem Stehen und häufigem Umrühren der Niederschlag ganz verschwunden ist. So kann man durch Filtration beide Verbindungen zu gleicher Zeit gewinnen. Getrocknet ist das saure Salz eine unkrystallinische, schwarzbraune, sauer reagirende, glänzende Masse, welche stark hygroskopisch ist. Zur Analyse stand uns keine genügende Menge zu Gebote.

Auch die Weinsteinsäure giebt ein in Alkohol nicht, wohl aber in Wasser lösliches, dunkelbraunes, glänzendes und wenig hygroskopisches, neutrales Salz, wenn bei seiner Darstellung die Basis im Ueberschusse angewendet wird. Die gerbsaure Verbindung ist selbst im Wasser unlöslich und von rothbrauner Farbe.

Bei der Zersetzung eines Theiles des Aldehydammoniaks durch Wärme stieg einmal die Temperatur so hoch, daß die Entwicklung brenzlicher Producte begonnen hatte. Der größte Theil der schon gebildeten Basis war allerdings unzersetzt, indessen opferten wir ihn für eine Untersuchung der Producte der trockenen Destillation. Diese wurde aus einem gläsernen Kolben im Sandbade, mit mehreren vorgelegten Condensationsflaschen langsam eingeleitet. Die flüssigen Producte verdichteten sich in den beiden ersten Vorlagen als ölige oder theerige Masse und wenig Wasser, außerdem aber gingen ammoniakalische Gase über, welche in Salzsäure in einem dritten Gefäße aufgefangen wurden. In dem Kolben blieb eine glänzend schwarze Kohle zurück.

Zuerst nahmen wir die in der dritten Vorlage befindliche Salzsäure in Arbeit, der wir das wässrige Destillat beifügten. Nach dem Verdampfen war der schwach brenzliche Geruch fast ganz geschwunden und eine krystallinische weißliche Masse zurückgeblieben. Durch öfteres Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle erhielten wir sie vollständig weiß. Ein kleiner Theil wurde mit Kalilauge übergossen und erhitzt; er entwickelte Ammoniak, in welchem übrigens der empyreumatische Geruch von Neuem stärker wahrzunehmen war. Der größte Theil des Salzes

wurde darauf mit Platinchlorid und Alkohol versetzt; ein gelber, krystallinischer Niederschlag, dem Platinsalmiak völlig ähnlich, fiel zu Boden. Bei 100° getrocknet ergaben 0,3901 Grm. Substanz nach dem Glühen 0,1716 Grm. Platin = 44,0 Proc. Es war damit erwiesen, daß das farblose Salz gewöhnlicher Salmiak ohne bestimmbare Mengen anderer Basen gewesen, denn Ammoniumplatinchlorid enthält 44,2 Proc. Platin.

Das braune ölige Destillat hatte einen sehr brenzlichen Geruch und entschiedene basische Reaction, und löste sich zum größten Theile in Salzsäure. Kali und Ammoniak brachten in dieser Lösung zuerst eine gelbliche, milchige Trübung hervor, die aber bei einigem Stehen, unter Absatz brauner, im Wasser nicht löslicher öliger Tropfen, sich wieder klärte. Die ganze Menge des Destillates wurde nun mit Salzsäure behandelt, das Gelöste von dem theerigen Rückstand abfiltrirt und im Wasserbade verdampft, wobei es noch viel dunkler wurde. Zur völligen Trockne konnte es nicht gebracht werden, löste sich aber nun nicht mehr vollständig in Wasser, ja selbst nicht in Salzsäure. Aus der ganzen Masse wurden die Basen durch Kali niedergeschlagen, mehrmals durch Schütteln mit Wasser ausgewaschen und endlich damit destillirt. Es ging zunächst mit den Wasserdämpfen ein auf dem Wasser schwimmendes und später ein schwereres, untersinkendes Oel über; beide waren gelblich, das leichtere jedoch heller gefärbt als das schwerere. Mit beiden wurden dieselben Versuche zur Reinigung und Darstellung einer analysirbaren Verbindung gemacht, beide verhielten sich dabei fast gleich und keine führte zu dem gewünschten Resultate. Schon beim Stehen dunkelten sie allmählich, sehr schnell aber beim Lösen in Säuren und Verdampfen, ganz gleichgültig, bei welcher Temperatur dieses vorgenommen wurde. Es trat hier der schon vorher beobachtete Fall wieder ein; die nicht ganz zur Trockne verdampfbare Masse löste sich nicht mehr ganz in Wasser oder Salzsäure auf, sondern liefs ein schwarzbraunes, amorphes, auch in Alkohol unlösliches Pulver zurück. Wir

schlugen aus der wässerigen Lösung die Basen von Neuem durch Kali nieder, in der Hoffnung, sie nun rein zu erhalten. Die über dem öligen Bodensatz stehende Flüssigkeit roch schwach ammoniakalisch. Nach abermaligem Lösen in Salzsäure, dem ein sorgfältiges Auswaschen vorangegangen war, und Verdunsten der Lösung zeigte sich dieselbe, nun schon öfters beobachtete Erscheinung. Zugleich hatte sich in der schmierigen Masse reichlich ein helleres Pulver abgeschieden, welches unter dem Mikroskope sich farblos und krystallinisch zeigte. Es wurde durch Abpressen in Fliesspapier von dem in dasselbe eindringenden Syrup getrennt, letzterer durch Salzsäure unter Rücklassung des schwarzen Pulvers auf und in dem Papier, wieder ausgezogen und von Neuem verdunstet, mit ganz demselben Erfolge. Die einzelnen Ausbeuten an Krystallen wurden gesammelt und durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle möglichst gereinigt. Sie waren dann auch fast weifs geworden und schwärzten sich etwas, auf dem Platinbleche erhitzt, vor der vollständigen Verflüchtigung. Wir hielten sie daher für die Chlorverbindung einer eigenthümlichen ammoniakalischen organischen Basis und führten sie Behufs der Analyse in die Platinchloridverbindung über. Sie fiel aus wässriger Lösung langsam, viel schneller bei Zusatz von Alkohol krystallinisch nieder und war von hellgelber Farbe, dem gewöhnlichen Platinsalmiak ganz ähnlich. Bei 110° getrocknet, wurde eine gewogene Menge, 0,2295 Grm., in ein Platinschiffchen gebracht und im Verbrennungsapparate im Sauerstoffstrome analysirt. Sie ergab 0,0040 Grm. Kohlensäure oder 0,0011 Grm. Kohlenstoff = 0,48 Proc., ferner 0,0383 Grm. Wasser oder 0,00425 Grm. Wasserstoff = 1,85 Proc. und 0,1024 Grm. Platin = 44,61 Proc. Wir hatten es also mit gewöhnlichem, nicht ganz reinem Platinsalmiak zu thun, denn dieser enthält 1,79 Proc. Wasserstoff und 44,22 Proc. Platin. Der geringe Kohlenstoffgehalt rührte jedenfalls nur von unwesentlichen, bei den geringen uns zu Gebote stehenden Quantitäten nicht ganz entfernbaren Verunreinigungen her. Hier wurde die Untersuchung aufge-

geben. Das Material war nach und nach unter Bildung von Ammoniak und schwarzbraunem Pulver fast verschwunden. Die einzige Methode, zur Kenntniss der Natur und Zusammensetzung der Substanzen zu gelangen, bleibt wohl die, mit grossen Massen arbeitend die einzelnen öligen Basen, deren mindestens zwei vorhanden zu seyn scheinen, durch fractionirte Destillation bei möglichstem Luftabschluss zu trennen und farblos zu gewinnen, sie dann in Salzsäure zu lösen und nun augenblicklich mit Platinchlorid, mit dem sie unlösliche flockige Verbindungen geben, zu fällen, schnell zu trocknen und zu analysiren.

Von Jacob Natanson ist vor einigen Jahren ¹⁾ eine Arbeit über ein organisches Ammoniumoxyd veröffentlicht worden, zu welcher unsere Untersuchung in die innigste Beziehung tritt. Er stellt seine Basis durch Erhitzen von Elaylchlorür mit Ammoniak auf 150° im Oelbade als gelbe zähe Masse von der Zusammensetzung $N \left\{ \begin{smallmatrix} C_4 H_3 \\ H_3 \end{smallmatrix} \right. O + HO$ dar.

In ihren Eigenschaften bieten die Natanson'sche und unsere Basis viele Aehnlichkeiten. Beide sind unkrystallinisch und gefärbt. Ihre neutralen Salze sind, mit Ausnahme der äusserst hygroskopischen Chlorverbindungen, durch starken Alkohol fällbar, unlöslich in Aether und reagiren schwach sauer; beide reduciren Gold und Silber aus ihren Lösungen. Freilich ist die Natanson'sche Basis als solche viel kräftiger als die unserige, welche nur schwach alkalisch reagirt, nicht das Ammoniak aus dessen Verbindungen austreibt, sondern im Gegentheil durch Ammoniak selbst abgeschieden wird, und sich nicht mit Kohlensäure verbindet. Natanson benennt seine Substanz „*Acetylammoniumoxyd*“, indem er das Radical $C_4 H_3$ noch als das der Essigsäure ansieht. Seine für diese Ansicht angeführten Beweise haben nach unserer Meinung keine zwingende Kraft, auch nicht der, dass aus dem Chlorid seiner Basis durch salpetrigsaures Silberoxyd Aldehyd erzeugt wird. Wir haben es hier mit der Synthese des complicirteren Radicales

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 32, S. 48.

$C_4H_3O_2$ aus dem einfacheren C_4H_3 zu thun, die ja gegenwärtig nach Berthelot's und Anderer Arbeiten dieser Richtung nichts Wunderbares mehr haben kann. Im Gegentheile spricht die Bildung des „Acetyllammoniumoxydes“ aus dem Elaylchlorür entschieden für unsere Ansicht und für die Nothwendigkeit der Umänderung seines Namens in *Elallylammoniumoxyd*.

Zwischen diesen beiden jetzt bekannten, durch Substitution des Wasserstoffes durch das Radical C_4H_3 entstandenen Ammoniumoxydbasen müssen noch zwei liegen, die bis jetzt noch nicht gefunden sind: das Di- und Trielallylammoniumoxyd. Wie aus dem nichtflüchtigen Elallylammoniumoxyd durch Destillation nach Natanson ¹⁾ das Elallylamin entsteht, so wird höchst wahrscheinlich in den Producten der trockenen Destillation unseres Tetrelallylammoniumoxydhydrates mindestens das Trielallylamin, wenn nicht auch sogar noch das Dielallylamin enthalten seyn, aus denen sich dann wieder durch Verbindung mit Wasser das Di- und Trielallylammoniumoxydhydrat gewinnen lassen müßten. Wir zweifeln nicht, daß dies bei Wiederholung unserer Versuche mit der durch unsere Erfahrungen gebotenen Vorsicht gelingen wird.

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. 98, S. 291.