Ueber mehratomige Harnstoffe:

von J. Volhard.

Das Studium der mehratomigen Verbindungen ist gewissermaßen die Tagesfrage der organischen Chemie. Wie den einatomigen Alkoholen die Glycole, den einbasischen Säuren die zweibasischen, den Monaminen die Diamine entsprachen, so wird nach und nach jeder Gruppe einatomiger Verbindungen eine correspondirende zweiatomige als Abbild ihrer allgemeinen Eigenschaften an die Seite gestellt.

Durch Verbindung der Cyansäure oder der cyansauren Aether mit Ammoniak oder den Monaminen entsteht bekanntlich der Harnstoff und die Gruppe der Harnstoffe, welche Alkoholradicale enthalten.

In ganz gleicher Weise vereinigen sich die zweiatomigen Ammoniake mit Cyansäure nicht zu cyansauren Salzen, sondern zu Körpern, deren Verhalten im Allgemeinen dem der Harnstoffe sehr ähnlich ist.

Darstellung und Untersuchung einiger solcher Harnstoffverbindungen, in denen der Wasserstoff theilweise durch ölbildendes Gas vertreten ist, sind Gegenstand der Versuche, deren Resultate im Folgenden geschildert werden.

Das Aethylendiamin, eine der vielen durch Einwirkung von Chlor- oder Bromäthylen auf Ammoniak entstehenden Basen, wurde zuerst von Cloëz dargestellt und unter dem Namen Formylamin beschrieben*). A. W. Hofmann**) hat später gezeigt, daß diese Base die zweisäurige Amidverbindung des ölbildenden Gases (C_2H_4) H_4N_2 ist und gab ihr den Namen Aethylendiamin.

*) Institut 1853, 213; Jahresber. f. Chemie u. s. w. f. 1853, 468.

**) Compt. rend. XLVI, 255; Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1858, 343.

Eine wässrige Lösung von chlorwasserstoffsauerm Aethylendiamin wirkt schon kalt auf cyansaures Silber unter Bildung von Chlorsilber ein; rasch und vollständig ist die Umsetzung bei der Wärme des Wasserbades. Die abfiltrirte Flüssigkeit, durch einige Tropfen Salzsäure von gelöstem cyansaurem Silber befreit, giebt beim Eindampfen und Erkalten farblose Krystalle. Mit kaltem Wasser gewaschen und einmal aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt liefern diese den reinen *Aethylenharnstoff*.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen :

1. 0,4699 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,5597 Kohlensäure und 0,2850 Wasser.
2. 0,1707 Grm. gaben 0,2040 Kohlensäure und 0,1084 Wasser.
3. 0,2280 Grm. gaben 74 CC. Stickstoffgas von 752,2^{mm} Quecksilberdruck und 8° C. = 70,39 CC. von 760^{mm} und 0° = 0,0884 Grm. Stickstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_{10}N_4O_2$:

		Gefunden		
	Berechnet	1.	2.	3.
C ₄	48 32,87	32,48	32,59	—
H ₁₀	10 6,84	6,73	7,05	—
N ₄	56 38,35	—	—	38,78
O ₂	32 21,94	—	—	—
<hr/>				
100,00.				

Der Aethylenharnstoff ist in kochendem Wasser sehr leicht löslich, weniger in kaltem. Die heifs gesättigte Lösung scheidet denselben beim Erkalten in sternförmig gruppirten farblosen Nadeln aus, welche unter dem Mikroskop als Aggregate gerader Prismen erscheinen. Die Mutterlauge krystallisirt beim Eindampfen vollständig. In absolutem Alkohol ist der Aethylenharnstoff selbst beim Kochen schwerlöslich, in wässrigem Weingeist nach dem Mafs des Wassergehaltes leichter. Aus alkoholischer Lösung durch Abkühlen krystal-

lisirt sieht er dem auf gleiche Weise erhaltenen gewöhnlichen Harnstoff sehr ähnlich. In Aether ist derselbe nicht löslich. Weder die aus Weingeist noch die aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle enthalten Krystallwasser. Trocknen bei 100° verändert ihr Aussehen nicht, eben so wenig Stehen an der Luft. Der Aethylenharnstoff ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, geruchlos und geschmacklos. Er schmilzt bei 192°. Bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Schwärzung und Entwicklung ammoniakalischer Dämpfe.

Verdünnte und concentrirte Mineralsäuren lösen den Aethylenharnstoff beim Erwärmen leicht auf, um beim Erkalten ihn unverändert wieder auszuscheiden. Ebenso verhält er sich gegen Essigsäure und wässrige Oxalsäure. Seine Lösung in concentrirter Salzsäure oder rauchender farbloser Salpetersäure kann durch Abdampfen zur Trockne gebracht werden, ohne dafs sich ein Salz bildet oder Zersetzung eintritt. Trocken es Salzsäuregas wird von dem Aethylenharnstoff unter Erwärmen absorbirt. War derselbe vorher gepulvert, so backt er dabei zu einer harten Masse zusammen. Der Aethylenharnstoff löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung.

Gegen verdünnte Kali- oder Natronlauge, gegen Kalk- und Barytwasser verhält sich der Aethylenharnstoff wie gegen verdünnte Säuren. Quecksilber-, Blei-, Silberoxyd mit concentrirter Lösung von Aethylenharnstoff gekocht werden weder gelöst, noch reducirt.

Der Aethylenharnstoff verbindet sich nur mit denjenigen Körpern, die selbst mit den schwächsten organischen Basen in der Regel noch Doppelsalze bilden.

Platinsalz des Aethylenharnstoffs. — Setzt man zu einer heifsen concentrirten Lösung von Aethylenharnstoff Platinchlorid, so scheiden sich beim Erkalten dunkel-orangegelbe Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als quadratische Pris-

men erscheinen. Dieselben sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht in kochendem, schwerlöslich in Alkohol. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen :

1. 0,5921 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,1645 Platin.
2. 0,4074 Grm. gaben 0,1140 Platin.
3. 0,4748 Grm. mit chromsaurem Kali verbrannt gaben 0,2425 Kohlensäure und 0,1408 Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel :

	Berechnet		Gefunden		
			1.	2.	3.
C ₄	48	13,61	—	—	13,92
H ₁₁	11	3,14	—	—	3,29
N ₄	56	15,88	—	—	—
O ₂	32	9,08	—	—	—
Cl ₃	106,5	30,21	—	—	—
Pt	99	28,08	27,78	27,98	—
			100,00.		

Goldsalz des Aethylenharnstoffs. — Goldchlorid erzeugt in der concentrirten Lösung des Aethylenharnstoffs einen hellgelben flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten in goldgelben, lebhaft glänzenden Schuppen krystallisirt. Die Mutterlauge läßt sich auf dem Wasserbad ohne Zersetzung eindampfen, um eine neue Krystallisation desselben Salzes zu liefern.

0,488 Grm. des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,1975 Gold.

Dies entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2, \text{HCl}, \text{AuCl}_3$:

	Berechnet	Gefunden
Gold	40,53	40,47.

Quecksilberverbindung des Aethylenharnstoffs. — Eine nicht zu viel freie Säure enthaltende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd giebt mit der wässerigen Lösung des Aethylenharnstoffs selbst bei grofser Verdünnung einen weifsen

käsigen Niederschlag. Derselbe sinkt bei mehrtägigem Stehen in der Flüssigkeit zusammen und läßt dann unter dem Mikroskop krystallinische Beschaffenheit erkennen. Er löst sich in Säuren auf und wird durch Alkalien wieder gefällt. Aus der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit fallen Alkalien, so lange noch Aethylenharnstoff im Ueberschuß vorhanden ist, die weiße Verbindung, wenn durch weiteren Zusatz von salpetersaurem Quecksilber aller Aethylenharnstoff in die Verbindung eingetreten ist, gelbes Quecksilberoxyd.

1. 0,5465 Grm. der bei 100° getrockneten Quecksilberverbindung gaben mit Kupferoxyd in einem Strom von Kohlensäure verbrannt 0,3225 Quecksilber.

2. 0,4347 Grm. gaben 0,2577 Quecksilber.

Dies entspricht in Procenten : 1) 59,0, 2) 59,2 Quecksilber.

Eine einigermaßen wahrscheinliche Formel kann ich hieraus nicht ableiten.

Obwohl der Aethylenharnstoff eine weit geringere Verbindungsfähigkeit zeigt als der gewöhnliche Harnstoff, so tritt doch die Aehnlichkeit der Constitution beider Körper aufs Schärfste hervor, wenn man die Zersetzungsproducte des Aethylenharnstoffs mit denen des gewöhnlichen Harnstoffs vergleicht.

Alle bis jetzt bekannten Glieder der Harnstoffgruppe werden durch Kalihydrat, unter Assimilation der Elemente des Wassers, zerlegt in Kohlensäure und Ammoniak, beziehungsweise substituirte Ammoniake. Diese Zersetzung ist ein charakteristisches Merkmal der Harnstoffe.

Der Aethylenharnstoff zerfällt unter denselben Umständen in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

Wie schon oben bemerkt wird Aethylenharnstoff von verdünnter Kalilauge selbst beim Kochen nicht verändert. Dampft man aber die kalische Lösung desselben bis zum Schmelzen des Kalihydrats ein, so erhält man ein stark alkalisches, heftig nach Ammoniak riechendes Destillat. Mit Salz-

säure angesäuert giebt dieses beim Eindampfen einen krystallinischen Salzurückstand, welcher neben den dendritischen Salmiakgruppen unter dem Mikroskop lange farblose glänzende Spiefse zeigt. Die concentrirte warme Lösung der erhaltenen salzsauren Salze wurde mit Goldchlorid versetzt. Sofort schied sich ein Goldsalz (1) in langen schönen goldgelben Nadeln aus. Die Mutterlauge desselben wurde mit einer zur vollständigen Fällung unzureichenden Menge von Platinchlorid versetzt, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit Platinchlorid die Fällung vollendet. Diefs letztere Platinsalz (2) erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser als reiner Platinsalmiak. Obiges Goldsalz war in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem löslich. Es liefs sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Seine wässerige Lösung gab auch bei grofser Verdünnung mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag, der in kaltem und heifsem Wasser schwerer löslich ist als Platinsalmiak und unter dem Mikroskop in der Form undeutlich ausgebildeter viereckiger Blättchen erscheint. Die Eigenschaften dieses Platinsalzes sowie des erwähnten Goldsalzes sind die der betreffenden Aethylen-diaminverbindungen, als welche sie durch die Goldbestimmung bestätigt wurden.

- (1) 0,6975 Grm. des bei 100° getrockneten Goldsalzes gaben 0,3172 Gold.

Diefs entspricht der Formel des Aethylendiamin-Goldsalzes :

	Berechnet	Gefunden
Gold	53,24	53,22.

- (2) 0,1780 Grm. des bei 100° getrockneten Platinsalzes gaben Platin 0,078 Grm. = 43,82 pC. Platin. Platinsalmiak enthält 44,29 pC. Platin.

Der Rückstand von der Zersetzung des Aethylenharnstoffs mit Kali ist weifs, vollkommen in Wasser auflöslich und entwickelt mit Säuren eine grofse Menge von Kohlensäure.

Diese Zersetzung des Aethylenharnstoffs drückt sich aus in der Gleichung :

Der ungemeinen Beständigkeit des Aethylenharnstoffs gegenüber der Einwirkung von Säuren ist schon früher Erwähnung geschehen. Doch wird derselbe bei längerem Kochen mit concentrirter Schwefelsäure langsam zersetzt, und zwar ganz in derselben Weise, wie durch Kalihydrat.

Salzsaurer Harnstoff, d. h. die durch Behandlung des Aethylenharnstoffs mit trockenem salzsaurem Gas erhaltene Masse, in Wasser aufgelöst und zur Trockne verdampft hinterläßt salzsäurefreien Aethylenharnstoff. Wird die salzsaure Verbindung trocken auf 140 bis 150° erhitzt, so schmilzt sie und bläht sich auf, unter Entwicklung von salzsaurem Gas. Der Rückstand löst sich völlig in Wasser und besteht fast gänzlich aus unverändertem Aethylenharnstoff; er enthält nur unbedeutende Mengen von salzsaurem Aethyldiamin und Salmiak.

Salpetrige Säure zersetzt die wässrige Lösung des Aethylenharnstoffs unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickgas. Nach der Behandlung mit salpetriger Säure giebt die Lösung an Aether eine Säure ab, die beim Verdunsten des Aethers als sauerschmeckender gelber Syrup zurückbleibt. Ihr Kalksalz ist in Wasser leicht löslich. Es wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Alkohol als amorpher Niederschlag, durch Einengen in Form kleiner Krystallnadelchen erhalten. Diese Säure ist höchst wahrscheinlich Glycolsäure. Zur näheren Ermittlung ihrer Natur reichte das Material nicht aus. Glycolsäure wäre wohl ein secundäres Zersetzungsproduct, entstanden durch Oxydation des zuerst gebildeten Glycols.

Diese Zersetzung könnte nach folgender Gleichung vor sich gehen :

Die oben angeführten Analysen der Platin- und Goldverbindungen des Aethylenharnstoffs bestimmen sein Atomgewicht in der Formel $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$.

Wie Aethylendiamin sich mit zwei Aequivalent Salzsäure oder Schwefelsäure zu neutralen Salzen verbindet, so fesselt dasselbe zwei Aequivalent Cyansäure zur Bildung eines Harnstoffs. Dieser läßt sich betrachten als Zusammenlagerung von zwei Atomen gewöhnlichen Harnstoffs, bewirkt durch die bindende Kraft des zweiatomigen Aethylens, welches in jedem Harnstoffatom ein Atom Wasserstoff vertritt :

Betrachtet man die Harnstoffe als einatomig, so muß man jedenfalls den Aethylenharnstoff für zweiatomig erklären; wenn man jene aber schon für zweiatomig hält, wird diese nothwendig vieratomig. Der Aethylenharnstoff tritt aber in die Verbindung ein als Aequivalent eines Atoms Ammoniak, d. h. einatomig.

Aethylirte Aethylenharnstoffe. — Aethylenharnstoffe, in welchen Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist, erhält man in zweierlei Weise : einmal durch Verbindung von Aethylen-diäthylidiamin mit Cyansäure, sodann durch Vereinigung von cyansaurem Aethyl mit Aethylendiamin.

Die Producte dieser beiden Reactionen sind nicht identisch, sondern isomer.

Bromwasserstoffsäures Aethylendiäthylidiamin, das schöne in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Salz, welches bei der Einwirkung von Bromäthylen auf Aethylamin erhalten wird, setzt sich in wässeriger Lösung mit cyansaurem Silber

augenblicklich in Bromsilber und Aethylendiäthyldiaminharnstoff um. Die vom Bromsilber abfiltrirte Flüssigkeit zur Syrupconsistenz gebracht, gesteht beim Erkalten zu einer Masse kleiner farbloser prismatischer Krystalle. Werden diese einmal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirt, so liefern sie den reinen Aethylendiäthyldiaminharnstoff.

0,204 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,354 Grm. Kohlensäure und 0,172 Wasser.

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Aethylendiäthyldiaminharnstoffs $C_8H_{18}N_4O_2$:

	Berechnet		Gefunden
C ₈	96	47,52	47,30
H ₁₈	18	8,91	9,10
N ₄	56	27,72	—
O ₂	32	15,85	—
<hr/>			
100,00.			

Der α -Aethylendiäthyldiaminharnstoff ist in kaltem Wasser leicht löslich, in kochendem nach jedem Verhältniss, sehr leicht auch in Alkohol, selbst in absolutem. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt er durch Abkühlen oder Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen farblosen platten Nadeln. Aether fällt ihn aus der alkoholischen Lösung als zartes Pulver. Er ist geruchlos und geschmacklos.

Der α -Aethylendiäthyldiaminharnstoff ist weit weniger constant als der Aethylenharnstoff. Er beginnt zu schmelzen und zugleich sich zu zersetzen bei 124°; steigert man die Temperatur, so entwickelt er fortwährend Gasbläschen. Die bei 164° völlig geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten nicht mehr, sondern bleibt syrupförmig. Kochen mit Wasser oder Abdampfen der wässerigen Lösung verändert denselben nicht, saure Auflösungen aber zersetzen sich bei längerem Sieden. Mehrmaliges Abdampfen mit Salzsäure verwandelt denselben völlig in salzsaures Aethylendiäthyldiamin und Salmiak.

Platinsalz des Aethylendiäthylldiaminharnstoffs. — Setzt man Platinchlorid zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Aethylendiäthylldiaminharnstoff, so bilden sich nach einigen Minuten orangegelbe Krystallkörner eines Platinsalzes, welches in Wasser leicht, in Weingeist schwer löslich ist. Dasselbe läßt sich aus Wasser nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; seine verdünnte Lösung scheidet beim Abdampfen Platinsalmiak aus.

0,532 Grm. des im luftleeren Raume getrockneten Platinsalzes hinterließen beim Glühen 0,129 Platin.

Berechnet $C_8H_{18}N_4O_2$, HCl, $PtCl_2$	Gefunden
Platin 24,23	24,24.

Goldchlorid fällt aus der concentrirten Lösung des Aethylendiäthylldiaminharnstoffs ein hellgelbes krystallinisches Salz, das aber nach wenigen Augenblicken unter Ausscheidung von metallischem Gold sich harzig zusammenballt. Es konnte nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

β-Diäthyläthylenharnstoff. — Jeder Tropfen cyansaures Aethyl, den man in Aethylendiamin fallen läßt, verursacht ein Zischen, wie das Eintauchen eines glühenden Körpers in Wasser. Unter starker Wärmeentwicklung gestehen beide Körper zu einer festen weißen Masse verfilzter Krystallnadelchen. Mit leichter Mühe erhält man hieraus durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist den Diäthyläthylenharnstoff rein.

0,3055 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5338 Kohlensäure und 0,2505 Wasser.

Dies entspricht der Formel des Diäthyläthylenharnstoffs

$C_8H_{18}N_4O_2$:

	Berechnet	Gefunden
C ₈	96 47,52	47,65
H ₁₈	18 8,91	9,14
N ₄	56 27,72	—
O ₂	32 15,85	—
	<hr/> 100,00.	

Der β -Diäthyläthylenharnstoff ist leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem, schwer in Weingeist, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser oder Weingeist krystallisirt bildet er weisse verfilzte Krystallnadelchen vom Ansehen der Benzoësäure, wenn diese aus der Auflösung ihrer Salze durch Säuren gefällt wird; wie bei dieser schwimmt immer ein grosser Theil der auskrystallisirten Substanz an der Oberfläche der Flüssigkeit und scheint von der Mutterlauge nicht benetzt zu werden. Der β -Diäthyläthylenharnstoff ist geruchlos und geschmacklos; er schmilzt ohne Zersetzung bei 201° , um bei 185° wieder zu erstarren; bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Schwärzung. Dem Einflusse der verschiedenen Reagentien setzt er dieselbe Constanz entgegen, wie der Aethylenharnstoff; er läßt sich z. B. aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren.

Der β -Diäthyläthylenharnstoff ist von so ausgesprochen indifferentem Character, dafs es mir nicht gelungen ist, nur eine einzige Verbindung desselben, nicht einmal mit Platinchlorid, darzustellen.

Die angeführten Eigenschaften des β -Diäthyläthylenharnstoffs zeigen deutlich, dafs derselbe von dem zuvor beschriebenen Harnstoff verschieden ist. Noch mehr tritt diese Verschiedenheit hervor in den Zersetzungsproducten der beiden Körper. Ich habe deshalb die sehr geringe Menge, die mir von den beiden Verbindungen zu Gebot stand, der Ermittlung dieser Zersetzungsproducte geopfert.

Beide Harnstoffe wurden mit Kalihydrat destillirt, bis das Schmelzen des Kalihydrats das Ende der Reaction verbürgte. Die erhaltenen, mit Salzsäure angesäuerten Destillate gaben beide mit Platinchlorid reichliche Niederschläge, welche in kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich waren, sich aber unter dem Mikroskop als durchaus von einander verschieden erwiesen. Das aus dem Destillat des α -Diäthyl-

äthylenharnstoffs gefällte Platinsalz (1) zeigte nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser die schönen Octaëder des Platinsalmiaks, während das aus dem β -Diäthyläthylenharnstoff gewonnene Platinsalz alle Eigenschaften (2) des α -Aethylen-diaminsalzes hatte.

Die Mutterlauge, aus der sich der Platinsalmiak abgeschieden hatte, lieferte beim Eindampfen dunkelrothe Nadeln (3), die in kaltem Wasser schwer, leicht in heifsem löslich waren, und welche bei genauer Vergleichung als identisch mit dem aus reinem Aethylendiäthyldiamin dargestellten Platinsalze befunden wurden. Auch aus der Mutterlauge des Aethylen-diamins schied sich ein weiteres Salz (4) aus, welches in kaltem und heifsem Wasser leicht löslich war. Die durchsichtigen sechsseitigen rhombischen Tafeln, welche dieses Salz unter dem Mikroskop zeigte, liefsen es fast unnöthig erscheinen, dasselbe durch die Analyse als Aethylaminplatinchlorid zu bestätigen.

Sämmtliche Salze wurden vor der Platinbestimmung aus heifsem Wasser umkrystallisirt und erwiesen sich bei sorgfältiger Prüfung unter dem Mikroskop als vollständig homogen.

- (1) 0,8044 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,3548 Platin.

Platinsalmiak, NH_3 , HCl , PtCl_2 :

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	44,29	44,10.

- (2) 0,3696 Grm. gaben 0,1536 Platin.

Salzs. Aethylendiaminplatinchlorid $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2$, $(\text{HCl}, \text{PtCl}_2)_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	41,86	41,55.

- (3) 0,8338 Grm. gaben 0,3100 Platin.

Salzs. Aethylendiäthyldiaminplatinchlorid $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, $(\text{HCl}, \text{PtCl}_2)_2$:

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	37,43	37,17.

- (4) 0,3976 Grm. gaben 0,1560 Platin.

Salzs. Aethylaminplatinchlorid $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$, HCl , PtCl_2 :

	Berechnet	Gefunden
Platin in 100 Thln.	39,36	39,23.

Der Harnstoff, welcher entstanden ist durch Vereinigung von *Aethylendiäthylldiamin* und *Cyansäure*, wird durch Kalihydrat zersetzt in Kohlensäure, *Ammoniak* und *Aethylendiäthylldiamin*; die isomere, aus *cyansaurem Aethyl* und *Aethylendiamin* gebildete Verbindung zerfällt unter denselben Umständen in Kohlensäure, *Aethylamin* und *Aethylendiamin* :

Diese Zersetzungen sind so präcis, daß in dem ersten Fall keine Spur von Aethylendiamin, im zweiten kein Ammoniak wahrgenommen wurde.

Die angeführten Thatsachen beweisen, daß durch die Vereinigung der zwei Atomgruppen, aus denen der Aethylenharnstoff entsteht, die innige Verbindung der Elemente einer jeden Gruppe unter sich nicht aufgehoben wird, daß vielmehr auch in der gebildeten Verbindung die Elemente in zwei bestimmt verschiedenen Gruppen enthalten sind.

Die Aethylenharnstoffe zeigen in ihrem Verhalten eine so große Aehnlichkeit mit den bisher bekannten Harnstoffen, daß die Vermuthung nahe lag, es möchten manche dieser letzteren, die gleiche Zusammensetzung haben und bisher für identisch gehalten wurden, bei näherer Untersuchung Verhältnisse von Isomerie erkennen lassen, wie sie im Obigen nachgewiesen sind.

In der That ist der Diäthylharnstoff, welcher durch Einwirkung von cyansaurem Aethyl auf Aethylamin oder Wasser entsteht, durchaus verschieden von dem gleich zusammengesetzten Diäthylharnstoff, der sich aus Cyansäure und Diäthylamin bildet. Während der erstere durch Alkalien in Kohlensäure und Aethylamin zerfällt, spaltet sich der letztere in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin.

Selbst die in analoger Weise entstandenen beiden Aethylharnstoffe bieten einige Unterschiede in ihren physikalischen Eigenschaften, obwohl sie unter dem Einfluß zersetzender Agentien gleiche Producte liefern. Ich werde in einer späteren Mittheilung auf diese Verhältnisse, deren nähere Untersuchung mich soeben beschäftigt, zurückkommen.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Dr. A. W. Hofmann zu London ausgeführt.

Ueber das neutrale Chininsulfat;

von *J. Jobst* und *O. Hesse*.

Nach Baup enthält das neutrale schwefelsaure Chinin 20 At. Krystallwasser, wovon bis zum Schmelzen der Substanz nur 16 Aeq. oder 15,25 pC. entweichen, während Regnault nachwies, daß es nur 14 Aeq. Wasser enthalte und dasselbe bei 120° vollständig verliere. Regnault's Formel fordert 14,45 pC. Wasser; indeß fanden wir in einem schon schwach verwitterten Präparat 14,6 pC., woraus wir folgerten, daß das in Rede stehende Salz mehr Krystallwasser enthalten müsse, was dann durch alle Versuche, sobald man gewisse Bedingungen einhielt, bestätigt wurde.

Wir verwendeten zur Analyse an der Luft bei 8 bis 15° C. getrocknetes Salz, sowie Substanz, welche wir bei derselben Temperatur über verdünnter Schwefelsäure, bestehend aus 1 Vol. Säurehydrat und 3,2 bis 3,5 Vol. Wasser, trockneten. Wurde eine Schwefelsäure angewendet, welche auf 1 Vol. Säure 2 Vol. Wasser enthielt, so verwitterte das Salz, während es über der ersteren Säure nur anhängendes