

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVIII. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen
Basen *);

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann.*

X.

*Uebergang der flüchtigen Basen in eine Reihe nichtflüchtiger
Alkaloïde.*

Gelesen vor der Royal Society of London am 3. April 1851.

Vor etwa zwölf Monaten hatte ich die Ehre, der Royal Society eine Reihe von Untersuchungen über die moleculare Constitution der *flüchtigen* organischen Basen **) vorzulegen; in der heutigen Sitzung habe ich die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf eine neue Gruppe von Alkaloïden zu lenken, welche, obwohl ihrem Ursprunge nach mit den früher beschriebenen Verbindungen im engsten Zusammenhange stehend, sich dennoch durch ihre Eigenschaften und namentlich durch ihre Nichtflüchtigkeit wesentlich von denselben unterscheiden.

*) Hinsichtlich der früheren, zu dieser Reihe gehörigen Abhandlungen verweisen wir auf diese Annalen LXVI, 129; LXVII, 61 und 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1, 33 u. 118; LXXV, 356.

**) Phil. Trans. I, 1880; 92. Diese Annalen LXXIV, 118.

Die Glieder dieser neuen Gruppe sind so zahlreich, ihr Verhalten in vielfacher Beziehung so eigenthümlich, ihre Abkömmlinge verzweigen sich nach so vielen Richtungen, dafs es mir bis jetzt unmöglich gewesen ist, das Studium dieser Körper so weit auszuführen, als ich wohl gewünscht hätte. Auch ist es nicht der Zweck dieser Mittheilung, ein vollständiges und im Einzelnen ausgeführtes Bild aller dieser Körper zu geben; meine Aufgabe für den Augenblick war, die Existenz dieser Körper festzustellen, ihre Beziehungen zu den *flüchtigen* Basen darzulegen und ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften in allgemeinen Umrissen anzudeuten. Die Beschreibung der Verbindungen, welche diese Körper eingehen, sowie ihre endlosen Zersetzungsproducte — deren Studium mehr Muse erfordert, als das bewegte Jahr 1851 zu versprechen scheint — mufs einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

In der eben angeführten Untersuchung war ich zu der Ansicht gelangt, dafs sich die Mehrzahl der flüchtigen Basen durch den allgemeinen Ausdruck

$$\left. \begin{array}{l} x \\ y \\ z \end{array} \right\} N$$

darstellen lasse, eine Formel, welche, wenn $x = y = z = H$, mit der des Ammoniaks zusammenfällt. Der Versuch hatte gezeigt, dafs die Glieder x, y, z eine grofse Reihe von Kohlenwasserstoffen, besonders aber die sogenannten Alkohol-Radicale $[C_n H_{(n+1)}]$ repräsentiren. Ein weiterer Verfolg dieses Gegenstandes hatte zu einer Eintheilung der flüchtigen Basen geführt, welche sich auf die Anzahl der noch vorhandenen Aequivalente *basischen* *) Wasserstoffs in den verschiedenen Körpern grün-

*) Diese Annalen LXXIV, 147.

dete, und dieselben als Amid-, Imid- und Nitril-Basen unterscheiden liefs.

Die entwickelte Ansicht über die Constitution der flüchtigen organischen Basen war bis zu einem gewissen Grade das Resultat einer rein theoretischen Auffassung der Frage gewesen; allein sie war so vollkommen mit allen früher beobachteten Thatsachen im Einklange, und hatte sich überdies in so vielen, eigens zu ihrer Prüfung angestellten Versuchen bewährt, dafs ich an ihrer Zulässigkeit nicht zweifeln durfte. Nichtsdestoweniger hatten sich mir in der mehrfach erwähnten Arbeit verschiedene Beobachtungen aufgedrängt, welche ich im Sinne dieser Ansicht nicht erklären konnte. Diese Beobachtungen mußten natürlich neue Versuche veranlassen, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will. Ich darf sogleich anführen, dafs sie sich mit dem früher Ausgesprochenen vollkommen vereinigen lassen, dafs sie mich aber zu einer noch allgemeineren Auffassung dieser Körpergruppen geführt haben.

Nachdem es gelungen war, stufenweise ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff in dem Ammoniak durch eine entsprechende Anzahl von Atomencomplexen zu vertreten, warf sich die Frage auf, ob die Agentien, welche diese Substitutionen vermitteln, noch ferner fähig seyen, auf das letzte Product der Reaction einzuwirken. Um diese Frage zu entscheiden, unterwarf ich zwei Nitrilbasen, das Diäthylanilin und das Triäthylamin, einer andauernden Einwirkung des Bromäthyls. Diese Versuche, welche in der früheren Abhandlung (LXXIV, 139—164) genauer beschrieben sind, führten indessen nicht zu einer vollständigen Lösung der Frage. Es war offenbar, dafs unter diesen Verhältnissen eine Reaction eintrat, indem, selbst wenn Basen und Bromäthyl im absolut trocknen Zustande zusammengebracht werden, eine allmälige Veränderung bemerkbar ward,

und kleine Mengen bromwasserstoffsaurer Salze gebildet wurden. Auf der andern Seite aber war es unzweifelhaft, dafs sich diese Reaction von den früheren Stadien des Processes, von der Umwandlung des Ammoniaks in Aethylamin, Diäthylamin u. s. w. wesentlich unterschied, und es wurde überdiefs durch sorgfältige und oft wiederholte Versuche festgestellt, dafs diese Reaction, was immer ihre Natur, in keinem Falle die Bildung *flüchtiger* Basen veranlafste, welche eine gröfsere Anzahl eingetretener Radicaläquivalente enthalten, als die der Untersuchung unterworfenen Nitrilbase selbst.

Diese Reaction ist es, welche ich im verflossenen Winter in ausgedehnter Weise und in grossem Mafsstabe untersucht habe. Durch die Darstellung beträchtlicherer Mengen dieser ziemlich kostbaren und meist nur durch langwierige Processe zu erhaltenden Körper wurden diese Versuche wesentlich erleichtert, und hier darf ich nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich der Gesellschaft verbunden bin für das lebhafte Interesse, welches sie diesen Arbeiten geschenkt hat, deren Fortsetzung und demnächstiger Beendigung ihre liberale Munificenz wesentlichen Vorschub geleistet hat.

Einwirkung des Brom- und Jodäthyls auf Triäthylamin.

In der mehrfach angeführten Abhandlung habe ich angegeben, dafs eine Mischung von wässriger Triäthylaminlösung und Bromäthyl, in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, krystallinisch erstarrt und dafs die faserigen Krystalle vorzugsweise aus bromwasserstoffsaurem Triäthylamin bestehen, denen jedoch in der Regel eine gewisse Menge weifser, undurchsichtiger körniger Krystalle beigemischt ist. Ich versuchte die Menge der letzteren durch Anwendung beider Körper im völlig wasserfreien Zustande zu vermehren, fand aber, dafs durch diese Veränderung der Bildungsbedingungen der Verlauf der Reaction wesentlich verzögert

wurde. Dagegen ergab sich, dafs das gewünschte Resultat fast augenblicklich eintrat, wenn man sich statt des Bromäthyls des Jodäthyls bediente, und da dieser Beobachtung sogleich eine vollständige Lösung der in Rede stehenden Frage folgte, so bin ich später nicht mehr auf die Anwendung des Bromäthyls zurückgekommen.

Fügt man zu völlig wasserfreiem Jodäthyl über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin, so erfolgt in der Mischung unter schwacher Wärmeentwicklung eine leichte Trübung. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft nun die Reaction ganz ruhig, und nach wenigen Tagen ist die Flüssigkeit in eine weisse, feste Krystallmasse verwandelt. Setzt man auf der andern Seite die frisch bereitete Mischung für einige Augenblicke der Temperatur siedenden Wassers aus, so erfolgt eine gewaltsame Reaction, die Flüssigkeit bleibt auch nach Entfernung der Wärmequelle einige Zeit lang in stürmischem Sieden und erstarrt beim Erkalten zu harter Krystallmasse, welche entweder schneeweifs oder von gelblicher Farbe ist, je nachdem entweder das Triäthylamin oder das Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden war. Um dem Verlust von Jodäthyl und besonders von Triäthylamin, dem Resultate so langwieriger und kostspieliger Prozesse vorzubeugen, wurde der Versuch in der Regel in starken Glasröhren, drei bis vier Fufs lang, vorgenommen, welche nach der Aufnahme der Substanzen vor der Lampe zugeschmolzen wurden.

Die erhaltene Krystallmasse löst sich leicht selbst in kaltem Wasser. War das Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden, so scheidet sich dieser Körper in schweren Oeltropfen aus und läfst sich leicht durch Destillation wiedergewinnen. In diesem Fall ist die Lösung geruchlos, entweder neutral oder schwach sauer und stets gelb gefärbt. War dagegen die Base im Ueberschufs, so ist die Lösung der Krystalle farblos und stark alkalisch; diese Reaction verschwindet aber beim Sieden, indem

das Triäthylamin entweicht. Die Krystalle sind auch in Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether.

Die Reinigung der Krystalle bot keine Schwierigkeit dar; es reichte hin, dieselben in kaltem Wasser zu lösen und freiwillig krystallisiren zu lassen. Es schossen schöne grofse, scharfbegrenzte Krystalle an, welche sich leicht auf mechanischem Wege von einer kleinen Menge einer rothen krystallinischen, durch die Einwirkung der Luft gebildeten Jodverbindung trennen liefsen. Letztere bildet sich viel reichlicher bei höherer Temperatur, weshalb die Anwendung heifsen Wassers, in welchem die Krystalle viel löslicher sind, vermieden werden mufs.

Die Krystalle sind wasserfrei; ihr Gewicht bei 100° ist constant.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,4385 Grm. Krystalle gaben 0,6015 Kohlensäure und 0,3040 Wasser.

II. 0,5538 Grm. Krystalle gaben 0,5050 Jodsilber.

III. 0,5205 „ „ „ 0,4752 „

IV. 0,5000 „ „ „ 0,4552 „

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	37,41	—	—	—
Wasserstoff	7,71	—	—	—
Jod	—	49,29	49,35	49,21.

Der einfachste atomistische Ausdruck, in welchen sich diese Zahlen übersetzen lassen, ist die Formel :



deren theoretische Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle :

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96,0	37,34	37,41
20 „	Wasserstoff	20,0	7,78	7,71
1 „	Stickstoff	14,0	5,45	—
1 „	Jod	127,1	49,43	49,28
		<hr/>		
		257,1	100,00.	

Die Bildung der weissen Krystalle erfolgt demnach einfach durch directe Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl :



In völligem Einklang mit obiger Formel steht das Verhalten der Krystalle unter dem Einflusse der Wärme. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandeln. Diese Wiedervereinigung erfolgt in der That schon bis zu einem gewissen Grade in dem Retortenhalse, so dafs ich kurz nach Auffindung dieses Körpers der Ansicht war, derselbe sey ohne Zersetzung flüchtig.

Die Existenz einer Verbindung von obiger Zusammensetzung hatte ich keineswegs anticipirt. Sie schien auf den ersten Blick mit den mehrfach erwähnten theoretischen Ansichten in directem Widerspruche zu stehen. Denn war es möglich, die neue Jodverbindung durch Kali in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie die früher beschriebenen Brom- und Jodverbindungen, welche sich durch die Einwirkung des Brom-(Jod-)Aethyls auf das Ammoniak, das Aethylamin und Diäthylamin erzeugen, war es möglich, aus dieser Verbindung eine neue flüchtige Base zu erhalten, den vorhergehenden äthylirten Alkaloiden analog, so war kein Grund vorhanden, warum die Aethylirung beim vierten Aethyläquivalent solle stehen bleiben. Im Gegentheil, es erschien dann mehr als wahrscheinlich, dafs die Bildung des Aethylamins, des Diäthylamins und des Triäthylamins, weit entfernt, die Folge einer stufenweisen Ersetzung des Wasserstoffs in dem Ammoniak zu seyn, vielmehr als Einzelfälle einer weit allgemeineren Neigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sich in organischen Verbindungen anzuhäufen, betrachtet werden müsse.

Diese Frage war durch den Versuch zu entscheiden.

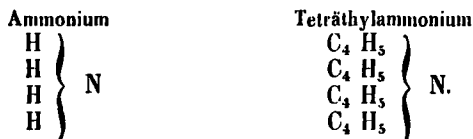
Vermischt man die Auflösung der Jodverbindung mit Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zur Krystallmasse, welche ich natürlich für die in dem Jodüre enthaltene Base nahm. Die Analyse zeigt aber sogleich, dafs die so gefällte Substanz nichts anderes als die Jodverbindung selbst ist, welche in alkalischer Flüssigkeit sich weniger leicht, als in reinem Wasser, löst; Analyse IV bezieht sich in der That auf eine in angeführter Weise mit Kali behandelte Substanz. — Die Jodverbindung wurde nunmehr mit concentrirtester Kalilösung der Destillation unterworfen; allein selbst während Stunden langen Kochens ging nichts als Wasser über und beim Abkühlen erstarrte der Rückstand in der Retorte zur Krystallmasse reiner Jodverbindung. Bei sehr lange fortgesetztem Kochen schied sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine wässerige Lösung mit obenaufschwimmender Oelschicht. Aber selbst jetzt war keine Zersetzung eingetreten, indem sich das ölarartige Liquidum beim Abkühlen in einen Krystallkuchen der reinen Jodverbindung verwandelte. Erst wenn die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft wurde, trat eine Zersetzung ein, allein nicht sowohl durch die Einwirkung des Kalis, sondern vielmehr in Folge der hohen Temperatur, denn die Zersetzungsproducte waren die nämlichen, welche durch die Einwirkung der Wärme allein erhalten wurden.

Das Verhalten der Jodverbindung gegen Kalilauge schliesst, wie man sieht, die Annahme einer engen Analogie dieses Körpers mit den jodwasserstoffsäuren Salzen des Aethylamins, Diäthylamins und Triäthylamins völlig aus; alle diese Salze zerlegen sich mit der grössten Leichtigkeit unter dem Einflusse der Alkalien.

Allein das Jod, obwohl es durch Kali nicht entfernt werden kann, läst sich den Krystallen nichtsdestoweniger mit Leichtigkeit durch Silbersalze entziehen; in der That verhalten sich Silber-nitrat, -sulphat oder -oxyd gegen die Jodverbindung ebenso,

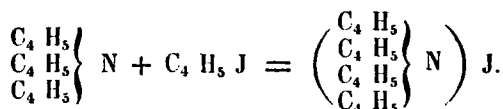
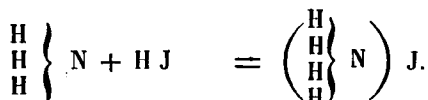
wie sie auf Jodkalium oder Jodnatrium einwirken. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung der Jodverbindung, so schlägt sich alsbald Jodsilber nieder, und aus dem Filtrat krystallisirt beim Abdampfen ein Salpetersäuresalz in zerfließlichen Nadeln. Mit schwefelsaurem Silberoxyd erfolgt eine ganz ähnliche Zerlegung, indem ein Schwefelsäuresalz in Lösung geht. Während dieser Zersetzungen bleiben die Flüssigkeiten vollkommen neutral. Digerirt man dagegen die Lösung der Krystalle mit frisch gefälltem Silberoxyd, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine starkalkalische Reaction an, indem sich ebenfalls Jodsilber ausscheidet. Dieselbe Reaction erfolgt durch die Wirkung des Aetzbaryts auf das soeben erwähnte Schwefelsäuresalz, indem sich schwefelsaurer Baryt niederschlägt.

Diese Reactionen, in ihrer Gesamtheit aufgefasst, zeigen uns eine auffallende Analogie der neuen Verbindung mit den metallischen Jodiden, besonders mit denen der Alkalimetalle. In der That verhält sich die in dem fraglichen Körper mit Jod verbundene Moleculargruppe genau wie Kalium oder Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall. Für dieses Metall schlage ich, mit Bezugnahme auf seine Bildung und Zusammensetzung, den Namen *Teträthylammonium* vor, welcher andeuten soll, dafs es vier Aeq. des hypothetischen Aethyls ($C_4 H_5$) und ein Aeq. Stickstoff enthält, und dafs es sich als Ammonium betrachten läfst, in welchem sämtliche Wasserstoffäquivalente durch eine entsprechende Anzahl von Aethyläquivalenten vertreten sind :



Die neue krystallinische Verbindung muß demnach als Teträthylammoniumjodid betrachtet werden, und ihre Bildung findet in Folge einer einfachen Umsetzung der Elemente statt,

derjenigen in jeder Beziehung ähnlich, welche die Anhänger der Ammoniumtheorie bei der Bildung des Ammoniumjodids aus Ammoniak und Jodwasserstoffsäure annehmen :



Es ist nicht meine Absicht, hier näher in die oft besprochene Ammoniumfrage einzugehen; ob die Ammoniumtheorie die Constitution der Ammoniaksalze am richtigsten darstellt oder nicht, mag hier unerörtert bleiben. Die angeführte Betrachtungsweise der neuen Verbindung — welche, wie ich gerne zugebe, mit der Ammoniumtheorie steht und fällt — hat den Vortheil, diese Substanzen in engste Beziehung mit den Verbindungen der Mineral-Chemie zu bringen, wodurch einer leicht verständlichen, wenn auch vielleicht nur provisorischen, Nomenclatur wesentlicher Vorschub geleistet wird.

Es mag nun hier eine Skizze der hauptsächlichsten Teträthylammoniumverbindungen folgen, aus welcher die Eigenthümlichkeit dieser Körpergruppe sogleich hervortreten wird. Ich behalte mir, wie gesagt, vor, weitere Mittheilungen über diese Substanzen in einer späteren Abhandlung zu machen, welche auch eine genauere Beschreibung des Diäthylamins und des Triäthylamins enthalten soll, deren Eigenschaften in der früheren Untersuchung nur kurz berührt wurden.

Unter den verschiedenen Gliedern der Teträthylammoniumgruppe mußte das dem Jodid entsprechende Oxyd, welches in dieser Reihe das Ammoniumoxyd repräsentirt, meine Aufmerksamkeit in vorzüglichem Grade in Anspruch nehmen.

Teträthylammoniumoxydhydrat.

Es wurde bereits oben kurz angegeben, wie diese Substanz dargestellt wird. Wenn das Jodid mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Silberoxyd behandelt wird, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich Schwefelsäure und überschüssiges Silberoxyd durch Baryt entfernen läßt. Dieß war in der That das erste Verfahren, nach welchem ich die Base abschied. Es ist aber schwierig, auf diese Weise eine Lösung, die weder Schwefelsäure noch Baryt enthält, zu gewinnen; auch habe ich mich dieses Verfahrens nie wieder bedient, nachdem ich beobachtet hatte, daß frisch gefälltes Silberoxyd weit einfacher und schneller dieselben Dienste leistet. Fügt man Silberoxyd nach und nach in kleinen Antheilen zu gelinde erwärmter Lösung der Jodverbindung, so verwandelt es sich alsbald in gelbes Jodsilber, welches jedoch beim Umrühren schnell wieder eine weiße Farbe annimmt, so lange noch unzersetztes Jodid vorhanden ist. Allmählig wird die gelbe Farbe permanent, und die Zersetzung ist vollendet, sobald sich die Gegenwart freien Silberoxydes an der Farbe erkennen läßt.

Nach dem Abfiltriren des Silberniederschlages hat man eine klare farblose Flüssigkeit, welche die isolirte Base in Lösung enthält. Sie besitzt eine stark alkalische Reaction, welche sich nicht nur in ihrem Verhalten zu Pflanzenfarben zu erkennen giebt, sondern auch in ihrem ätzenden Geschmack, welcher die Bitterkeit des Chinins mit der Schärfe der kaustischen Alkalien vereinigt. Die concentrirte Lösung wirkt auf die Epidermis wie Kali- oder Natronlösung; reibt man sie zwischen den Fingern, so stellt sich die wohlbekanntete Empfindung ein, die unter ähnlichen Umständen von Kalilauge hervorgebracht wird; auch ein ähnlicher Geruch ist wahrnehmbar. Das Teträthylammoniumoxydhydrat verseift die Fette wie Kalilauge. Der Versuch wurde mit Cocosnufsöl angestellt, welches nach halbstündigem Sieden mit dem neuen Alkali in eine schöne weiche Seife verwandelt

war vom Ansehen der gewöhnlichen Kaliseife. Diese Seife wäscht sehr gut, ist aber ziemlich kostspielig.

Ich habe die Analogie der neuen Verbindung mit dem Kali in verschiedenen anderen Richtungen verfolgt. Die Chemiker erinnern sich der bemerkenswerthen Wirkung, welche siedendes Kali auf stickstoffhaltige organische Substanzen ausübt. Mittelst dieses Verfahrens gelang es Fownes, dem Entdecker dieser Reaction, das indifferente *Furfuramid* in die isomere Base *Furfurin* überzuführen. Der Versuch ergab, dafs siedendes Teträthylammoniumoxydhydrat diese moleculare Umsetzung mit derselben Leichtigkeit wie Kalilauge veranlafst.

Wie das Kali zerlegt diese Verbindung den Oxalsäureäther in Oxalsäure und Alkohol, und entwickelt das Ammoniak aus den Ammoniaksalzen schon in der Kälte. Ebenso kann es dem Kali in Trommer's Zuckerprobe substituirt werden. Eine mit Rohr- oder Traubenzucker versetzte Kupferlösung giebt auf Zusatz von Teträthylammoniumoxydhydrat einen lichtblauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der sich im Ueberschufs der Base zu tief blauer Flüssigkeit löst, die einen leichten Stich in's Grüne hat. Beim Sieden wird aus der Rohrzucker enthaltenden Lösung ein grüner Niederschlag gefällt, der sich langsam und immer nur sehr unvollkommen in Kupferoxydul verwandelt. Enthielt die Lösung Traubenzucker, so geht die Reduction beim Erwärmen augenblicklich von Statten.

Auch das Verhalten der neuen Base gegen die Metalloxyde stellt dieselbe mit den Alkalien auf eine Linie, wie man sogleich aus folgender Tabelle ersieht, in welcher ich diese Reactionen vereinigt habe :

Barium-Salze . .		Weifser Niederschlag von Barythydrat, der sich im Ueberschusse nicht löst.
Strontium-Salze .		Desgleichen.
Calcium-Salze . .		Desgl.
Magnesium-Salze .		Desgl.

Aluminium-Salze .	Weißer gelatinöser Niederschlag, <i>löslich</i> im Ueberschuß der Base.
Chrom-Salze . .	Grünlicher Niederschlag von Sesquioxhydrat, <i>unlöslich</i> im Ueberschuß der Base.
Nickel-Salze . .	Apfelgrünes Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Kobalt-Salze . .	Röthliches Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Mangan-Salze . .	Weißlicher Niederschlag von Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Eisen-Salze :	
Oxydul . . .	Grünes Eisenoxydulhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Oxyd	Braunes Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Zink-Salze . . .	Weißes Oxydhydrat, <i>löslich</i> im Ueberschuß.
Blei-Salze . . .	Desgleichen.
Silber-Salze . .	Braunes Oxyd, unlöslich im Ueberschuß.
Quecksilber-Salze :	
Oxydul . . .	Schwarzes Oxydul, unlöslich im Ueberschuß.
Oxyd	Rother Niederschlag (wahrscheinlich eine Doppelverbindung), welcher durch einen Ueberschuß der Base zu gelbem Oxyde wird.
Kupfer-Salze . .	Blaues Kupferoxydhydrat, beim Sieden sich schwärzend.
Cadmium-Salze .	Weißes Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschuß.
Wismuth-Salze .	Desgleichen.
Antimonoxyd-Salze	Weißes Oxydhydrat, <i>löslich</i> im Ueberschuß.
Gold-Salze . . .	Gelber Niederschlag eines Doppelsalzes.
Platin-Salze . .	„ „ der Doppelverbindung.

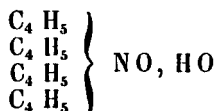
Diese Tabelle zeigt deutlich, daß das Verhalten der neuen Base gegen die Metalloxyde — mit Ausnahme des Chromoxyds, welches sich nicht im Ueberschuß der Base löst — mit dem der fixen Alkalien in jeder Beziehung übereinstimmt.

Obwohl kaum erhebliche Resultate erwartend, habe ich nichtsdestoweniger die neue Base der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfen. Die Säule war zu dem Ende in derselben Weise geordnet, wie sie Berzelius in dem berühmten Versuche der Ammoniumamalgambildung anwandte. Allein es zeigte sich nur die gewöhnliche Wasserzersetzung, die jedoch in erhöhtem Maße aufzutreten schien. — Auch Kaliumamalgam übte nicht die mindeste Wirkung auf die Lösung der Base.

Noch muß ich einer Reaction gedenken, welche auf den ersten Blick etwas sonderbar erscheint. Vermischt man eine zuvor alkalisch gemachte Lösung von Jodkalium mit Teträthylammoniumoxydhydrat, so schlägt sich alsbald das entsprechende Jodid in prächtigen Krystallen nieder. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß diese Erscheinung durch die Unlöslichkeit der Jodverbindung in alkalischer Flüssigkeit und nicht etwa dadurch bedingt wird, daß das Jod eine stärkere Anziehung für das Teträthylammonium als für das Kalium hätte.

Eine mächtig concentrirte Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat läßt sich ohne die geringste Veränderung zum Sieden erhitzen; erst bei sehr lange fortgesetztem Abdampfen tritt allmählig Zersetzung ein. Diese Veränderung erfolgt selbst in dem Wasserbade, wenn die Base nahezu zur Trockne verdampft wird. Die Base läßt sich jedoch über Schwefelsäure und Kalhydrat unter dem Recipienten der Luftpumpe im trocknen Zustande erhalten. Ich habe mich aber bis jetzt vergeblich bemüht, sie auf diese Weise in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Die concentrirte Lösung der Base setzt nach einigen Tagen im luftleeren Raume lange haarfeine Nadeln ab, welche jedoch außerordentlich zerfließlich sind und mit der größten Begierde Kohlensäure anziehen. In dieser Beziehung stehen sie dem Kalihydrat kaum nach. Bei längerem Verweilen der Base im luftleeren Raume verschwinden diese Krystalle wieder und die ganze Flüssigkeit trocknet nach und nach zu einer halbfesten Masse ein, welche ebenfalls mit Schnelligkeit zerfließt und Kohlensäure anzieht. Da keine Aussicht vorhanden war, diese Substanz unverändert in eine Verbrennungsröhre zu bringen, so versuchte ich ihre Zusammensetzung dadurch zu ermitteln, daß ich eine gewogene Menge der Jodverbindung mit einem Ueberschuß von Silberoxyd zerlegte und das Filtrat unter dem Recipienten der Luftpumpe in einer Glasschale abdampfte, welche beim Herausnehmen aus dem leeren Raume alsbald mit

einer genau aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen werden konnte. Das Gewicht des zurückbleibenden Körpers, verglichen mit der Menge des angewendeten Jodids, sollte über die Menge des Wassers in der Verbindung, welche hier allein in Betracht kam, Aufschluss geben. Diese Versuche haben indess kein bestimmtes Resultat geliefert. Bald nach der Bildung der Krystalle überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut, welche die Verdampfung in dem Masse verzögert, dass selbst nach mehrwöchentlichem Verweilen im leeren Raume die Schale an Gewicht verliert. Nach so langer Zeit aber, selbst wenn man die größte Sorge getragen, die Luft möglichst auszuschließen, ist ein Theil der Base unfehlbar in Kohlensäuresalz verwandelt. — Ein ähnlicher in der Amylreihe angestellter Versuch, den ich weiter unten beschreiben werde, war jedoch von besserem Erfolg. Aus diesem Versuche ergibt sich, der sich selten verleugnenden Analogie der Aethyl- und Amylreihe gemäß, dass der Rückstand, welchen man beim Abdampfen der Lösung erhält, das wahre Teträthylammoniumoxydhydrat :



ist, welches dem Kalihydrat entspricht. Die haarfeinen Krystalle enthalten offenbar überdies eine Anzahl Wasseräquivalente; sie können möglicher Weise dem wohlbekanntem krystallisirten Kalihydrat, KO, HO + 4 aq., entsprechen, welches sich bei niedrigen Temperaturen bildet.

Es wurde oben angeführt, dass der Rückstand, welchen man beim Abdampfen einer Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat erhält, sich selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers zu zersetzen beginnt. In dieser Umbildung entwickelt sich ein stark ammoniakalischer Geruch, die Substanz schwillt auf und verflüchtigt sich allmählig völlig. Nimmt man die Zerlegung in einem passenden Apparate vor, so ergibt sich, dass

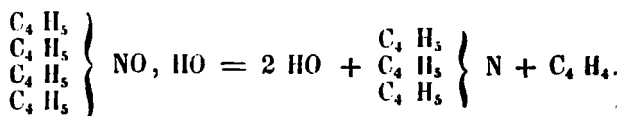
unter diesen Umständen drei Zersetzungsproducte auftreten : 1) Wasser, 2) ein höchst alkalisches, in Wasser ziemlich lösliches Oel, und 3) ein entzündliches Gas. Die ölige Base besitzt alle Eigenschaften des Triäthylamins; sie wurde überdies durch die Analyse des charakteristischen Platinsalzes identificirt.

0,2257 Grm. Platinsalz gaben beim Glühen 0,0725 Platin.

	Theorie	Versuch
Platinprocente im Triäthylamin-Salz	32,12	32,12.

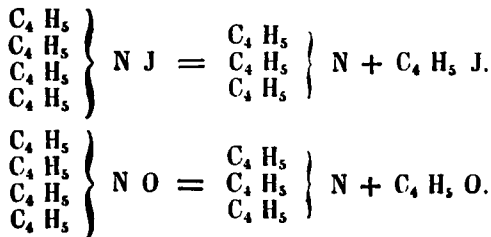
Das entzündliche Gas erwies sich als reines Aethylen (ölbildendes Gas). Es wurde von Brom vollkommen absorhirt, woraus sich sogleich die Abwesenheit von nicht zu der Familie $C_n H_n$ gehörigen Kohlenwasserstoffen ergab. Das auf diese Weise gebildete Oel hatte alle Eigenschaften der bekannten bromirten holländischen Flüssigkeit. In einer Kältemischung erstarrt es zu weißer Krystallmasse, ein Verhalten, durch welches die Bromverbindung des ölbildenden Gases sich leicht von den analogen Verbindungen des Propylens, Butylens und Amylens unterscheiden läßt.

Die Umsetzung des Teträthylammoniumoxydhydrats unter Einfluß der Wärme stellt sich demnach durch folgende Gleichung dar :



Diese Umsetzung ist in mehrfacher Beziehung interessant. Einmal liefert sie weitere Bestätigung für die Zusammensetzung der Base; dann aber bietet sie ein neues Verfahren, mittelst dessen das Triäthylamin im Zustande vollkommener Reinheit mit Leichtigkeit erhalten werden kann, denn die vielbesprochene Jodverbindung läßt sich nicht nur aus sehr unreinem Triäthylamin, das noch viel Diäthylamin und Aethylamin enthält, darstellen, sondern auch durch die directe Einwirkung eines Ueberschusses von Jodäthyl auf das Ammoniak selbst. Diese Umsetzung

verdient überdiess Beachtung, insofern sie einen neuen Fall bietet, in welchem sich die vielfach angenommene Analogie des Aethyljodids und Aethyloxyds (Aethers) verläugnet, eine Thatsache, welche schon lange von Laurent und Gerhardt angedeutet wurde, und welche durch die Untersuchungen Williamson's weitere Bekräftigung erhalten hat. Wäre die Zersetzung des Teträthylammoniumoxyds der des Jodids vollkommen analog, so sollten wir erwarten, dafs ersteres sich in Triäthylamin und Aethyloxyd oder Alkohol spalten werde :



Statt des Aethers aber entwickelt sich, wie bereits bemerkt, Wasser und ölbildendes Gas.

Ich habe verschiedene Teträthylammoniumsalze dargestellt. Das Schwefelsäure-, das Salpetersäure-, das Phosphorsäure-, das Kohlensäuresalz, die Chlor- und die Bromverbindung krystallisiren sämmtlich. Allein sie sind alle außerordentlich löslich und mit Ausnahme des Kohlensäuresalzes zerfließlich und für die Analyse nur wenig geeignet. Man erhält sie entweder, indem man die kaustische Base mit den bezüglichen Säuren direct sättigt, oder durch Doppelzersetzung. Das Phosphorsäuresalz läßt sich zweckmäfsig erhalten, indem man eine Lösung des Jodids mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Silberoxyd erwärmt, worauf, je nach dem angewendeten Silber-salze, entweder gewöhnlich-phosphorsaures oder pyrophosphorsaures etc. Salz in Lösung geht. Das gewöhnlich-phosphorsaure Salz ist stark alkalisch, gerade so, wie das gewöhnlich-phosphorsaure Natron.

Das Teträthylammonium bildet eine große Reihe schöner Doppelverbindungen, von welchen ich einige untersucht habe.

Platinsalz. Auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid zu Teträthylammoniumchlorid entsteht ein orangegeletter krystallinischer Niederschlag, welcher in jeder Beziehung den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalzen gleicht. Wie letztere löst er sich in vielem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether, und kann aus der wässerigen Lösung in schönen Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen das in Rede stehende Salz wiederholt dargestellt. Für Analyse I, II und III war es durch Fällen des reinen Chlorids (durch Sättigung der Base mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt) erhalten worden. Analyse IV und V beziehen sich auf Präparate, welche einfach durch Fällung des Jodids mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, Entfernung des Silberüberschusses mittelst Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Platinchlorid zu der so erhaltenen Mischung von Chlorid und Nitrat dargestellt worden waren. Letzterem Verfahren ist wohl die geringe Abweichung des berechneten Platingehalts von dem gefundenen zuzuschreiben.

I. 0,3837 Grm. Platinsalz gaben 0,4065 Kohlensäure und 0,2100 Wasser.

II. 0,3586 Grm. Platinsalz gaben 0,1056 Platin.

III. 0,2784 " " " 0,0816 "

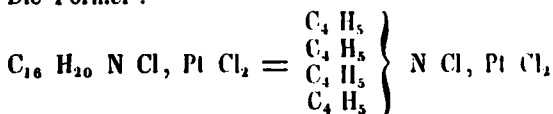
IV. 0,5228 " " " 0,1526 "

V. 0,6782 " " " 0,1977 "

Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	28,89	—	—	—	—
Wasserstoff	6,08	—	—	—	—
Platin	—	29,48	29,35	29,19	29,16.

Die Formel :



verlangt die folgenden Werthe, welche ich den Versuchsmittelzahlen gegenüberstelle :

	Theorie		Versuch
16 Aeq. Kohlenstoff	96,00	28,63	28,89
20 „ Wasserstoff	20,00	5,95	6,08
1 „ Stickstoff	14,00	4,20	—
3 „ Chlor	106,50	31,78	—
1 „ Platin	98,68	29,44	29,27
1 „ Platinsalz	335,18	100,00.	

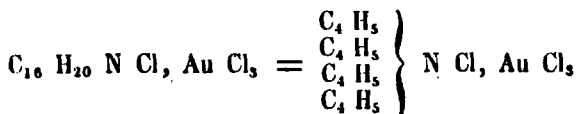
Goldsalz. Es schlägt sich als citronengelbes schwach-kry-
stallinisches Pulver nieder, wenn man die beiden Chloride mit
einander vermischt. In kaltem Wasser und in Chlorwasserstoff-
säure ist es nur wenig löslich. Aus heissem Wasser löst es
sich unkrystallisiren. Ich habe mich mit zwei Metallbestimmungen
begnügt.

I. 0,2555 Grm. Goldsalz gaben 0,1075 Gold.

II. 0,4344 „ „ „ 0,1822 „

	I.	II.
Goldprocente	42,07	41,94.

Die Formel :



verlangt folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Teträthylammoniumchlorid	165,50	35,32	—
3 „ Chlor	106,50	22,72	—
1 „ Gold	196,66	41,96	42,00
1 „ Goldsalz	468,66	100,00.	

Quecksilbersalze.

a. *Chlorverbindung.* Vermischt man eine nahezu neutrale Lösung von Teträthylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid, so schlagen sich schöne krystallinische Blättchen nieder, welche sich in Wasser und Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Sieden, leicht lösen. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Abkühlen fettglänzende Platten. Die Analyse bezieht sich auf zwei verschiedene Darstellungen, mit A und B bezeichnet. Das Quecksilber wurde als Sulfid bestimmt.

I. 0,4595 Grm. Quecksilbersalz (A) gaben 0,3147 Schwefelquecksilber.

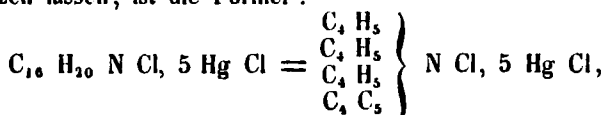
II. 0,396 Grm. Quecksilbersalz (A) gaben 0,402 Chlorsilber.

III. 0,553 „ „ (B) „ 0,558 „

Procente :

	I.	II.	III.
Quecksilber	59,01	—	—
Chlor	—	25,11	25,00.

Der einzige Ausdruck, in welchen sich diese Zahlen übersetzen lassen, ist die Formel :



welche folgende Werthe verlangt :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Teträthylammonium	130	15,49	—
6 „ Chlor	213	25,20	25,05
5 „ Quecksilber	500	59,31	59,01
1 „ Quecksilbersalz	843	100,00.	

Diese etwas sonderbare Zusammensetzung — obwohl man von den Quecksilbersalzen weifs, dafs sie sich in ziemlich ungewöhnlichen Verhältnissen mit andern Salzen verbinden — veranlafste mich, eine analoge Jodverbindung darzustellen, deren Zusammensetzung sich der vorhergehenden Formel entsprechend erwies.

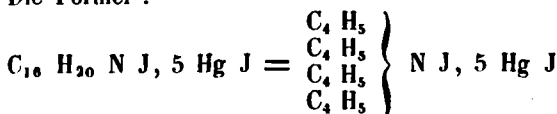
b. *Jodverbindung.* Diese Substanz wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Kocht man Jodquecksilber mit einer Lösung von Teträthylammoniumjodid, so verliert es sogleich seine rothe Farbe und verwandelt sich in eine gelbe Verbindung, welche schmilzt und sich in Gestalt einer schweren durchsichtigen Flüssigkeit am Boden des Gefäßes sammelt. Beim Erkalten erstarrt sie zu spröder Krystallmasse (I). Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man einen großen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zu einer Teträthylammoniumjodidlösung fügt. Es entsteht eine weiße krystallinische Fällung, welche eine Mischung des in Rede stehenden Doppelsalzes mit einer großen Menge der entsprechenden Chlorverbindung ist *). Durch Sieden mit Wasser wird die letztere entfernt, während die erstere als unlösliche geschmolzene Masse zurückbleibt (II).

I. 0,7305 Grm. Quecksilbersalz gaben 0,7402 Jodsilber.

II. 0,8258 „ „ „ 0,8270 „

	I.	II.
Jodprocente	54,34	53,99.

Die Formel :



erfordert die folgenden Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Teträthylammonium	130,00	9,37	—
6 „ Jod	758,16	54,61	53,76
5 „ Quecksilber	500,00	36,02	—
1 „ Quecksilbersalz . . .	1388,06	100,00.	

Die neue Base bildet verschiedene andere Doppelverbindungen; ihre Analyse würde aber kaum etwas Neues von Belang

*) 6 Aeq. Teträthylammoniumjodid und 30 Aeq. Quecksilberchlorid enthalten die Elemente von 1 Aeq. der Jodquecksilberverbindung und 5 Aeq. der Chlorquecksilberverbindung.

gelehrt haben, weshalb ich ein genaueres Studium derselben unterlassen habe.

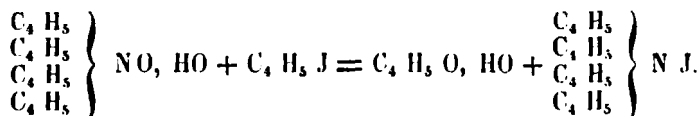
Die Einwirkung der verschiedenen Agentien auf die Teträthylammoniumverbindungen veranlaßt die Bildung einer Reihe sehr bemerkenswerther Substanzen. Chlor, Brom und Jod verwandeln die Base in Substitutionsproducte, in denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Atomes erloschen sind. Unter diesen ist die Bromverbindung ausgezeichnet, welche aus Alkohol in langen prächtigen orangegelben Nadeln anschießt. Die Jodverbindung ist ebenfalls sehr schön; man erhält sie entweder durch Zusatz von Jodlösung zu der Base, oder indem man das Jodid der Einwirkung der Luft aussetzt. Es ist in der That kaum möglich, die Bildung dieser Verbindung beim Umkrystallisiren des Teträthylammoniumjodids zu vermeiden. — Cyansäure liefert mit der Base einen krystallinischen Körper, einen Harnstoff, der seiner Zusammensetzung nach interessant ist, indem er sich als gewöhnlicher Harnstoff betrachten läßt, in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl vertreten sind. Ich hoffe in der Kürze auf diese Substanzen ausführlicher zurückzukommen.

Die vorstehende Skizze, obwohl unvollendet, wird nichtsdestoweniger genügen, das Bild der neuen Körpergruppe, als deren Prototypen wir das Teträthylammonium und seine Verbindungen betrachten dürfen, in seinen Hauptumrissen zu bestimmen. Hier tritt uns alsbald ein scharfgezeichneter Unterschied der letztern von den in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Basen entgegen. Ganz abgesehen von der Nichtflüchtigkeit der neuen Base — schon allein eine sehr bestimmte Grenzmarke — drängen sich uns noch verschiedene andere Eigenschaften auf, die nicht weniger bezeichnend sind. Die stufenweise Ersetzung der Wasserstoffäquivalente im Ammoniak durch Aethyl bedingt eine allmähige Veränderung der Eigenschaften, welche wir in dem Typus selbst am Ammoniak wahr-

nehmen. Das Aethylamin ist in Wasser beinahe so löslich, wie das Ammoniak selbst; im Diäthylamin ist diese Eigenschaft schon weniger hervortretend; das Triäthylamin endlich ist noch weniger löslich. Allein jetzt wird ein viertes Aethyläquivalent assimiliert und plötzlich sehen wir das entstandene Product wieder um vieles löslicher werden, so löslich in der That, dafs es sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt, ja kaum im trocknen Zustande erhalten werden kann. Ein vollkommen analoges, obwohl umgekehrtes Verhalten, beobachten wir bei den Platinsalzen der verschiedenen Basen. Hier finden wir, dafs die Löslichkeit der Salze mit dem Grade der Aethylirung der darin vorhandenen Base sich mehrt, so dafs das Triäthylaminsalz beinahe unbegrenzte Löslichkeit zeigt, während die Teträthylammoniumverbindung plötzlich wieder nicht löslicher ist, als das Ammoniumsals selbst. Es ist klar, Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin sind zusammengesetzte *Ammoniake*, während die teträthylirte Base wesentlich eine zusammengesetzte *Ammoniumverbindung* darstellt.

Es blieb nun nur noch übrig, die Teträthylammoniumbase von Neuem der Einwirkung des Jodäthyls zu unterwerfen. Ein Versuch im Kleinen erwies sogleich, dafs die beiden Körper nicht zögern, sich rasch anzugreifen; nach mehrstündigem Sieden war die Mischung zu schöner harter Krystallmasse erstarrt. Um eine klare Einsicht in diese Reaction zu gewinnen, wurden dieser Versuch auf grossem Mafsstabe wiederholt. Zwei Unzen Teträthylammoniumjodid, mit Silberoxyd entjodet, wurden mit etwa einem halben Pfunde Jodäthyl einen Tag lang im Sieden erhalten. Der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, war mit einer langen Röhre versehen, in welcher das verflüchtigte Jodäthyl verdichtet und dem zurückgebliebenen Teträthylammoniumoxyd wieder zugeführt wurde. Während des ganzen Processes entwickelte sich keine Spur permanenten Gases. Als man nach Verlauf von etwa 12 Stunden die Flüssigkeit erkalten liefs,

erwies sie sich neutral und setzte nach kurzer Zeit prachtvolle Krystalle von Teträthylammoniumjodid ab, welche durch die Analyse identificirt wurden. In der That sind die unter III. und V. angeführten Platinbestimmungen mit auf diese Weise gewonnener Base dargestellten Platinsalzen vorgenommen worden. Die Mutterlauge der Krystalle wurde nunmehr mittelst eines Scheidetrichters von dem überschüssigen Jodäthyl getrennt und alsdann der Destillation unterworfen, indem man Sorge trug, nur die flüchtigsten Antheile übergehen zu lassen. Das Destillat bestand aus reinem Alkohol, welcher durch eine sorgfältige Vergleichung der bekannten Eigenschaften identificirt wurde. Die Reaction zwischen Teträthylammoniumoxydhydrat und Jodäthyl stellt sich demnach durch folgende Gleichung dar :



Ich habe seitdem gefunden, dafs sich Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, bei Gegenwart von Wasser gegen Jodäthyl gerade so verhalten; es bildet sich Metalljodid, während Alkohol reproducirt wird.

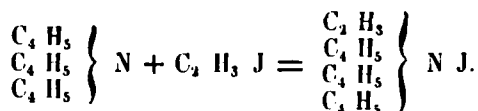
Der oben beschriebene Versuch zeigt — wie man diefs erwarten durfte — dafs die Aethylirung sich nicht *ad infinitum* fortsetzen läfst, sondern dafs das Teträthylammoniumoxyd das höchste erreichbare Glied der äthylirten Basenreihe ist. Das Jodäthyl hört gleichwohl nicht auf einzuwirken, allein die Zersetzung betrifft nur das Jodäthyl, während die Base sich nicht länger wesentlich verändert, indem sie nur aus dem Zustande des Oxyds in den des Jodids übergeht.

Die auf den vorstehenden Seiten entwickelten Versuche sind an und für sich hinreichend, den theoretischen Gesichtspunkt, welcher hier in Frage steht, festzustellen; nichtsdestoweniger schien es wünschenswerth, weitere Thatsachen zu gewinnen,

um die Theorie auf möglichst breiter Grundlage aufzuführen. Die Wiederholung eines Versuchs in der Methyl- und Amylreihe, der bereits in der Aethylreihe angestellt wurde, gleicht allerdings sehr der Nachbildung in Blau oder Grün eines Musters, welches schon in Roth dagewesen ist. Gleichwohl, ganz abgesehen von dem Interesse, welches eine weitere Ausbildung der Theorie der Homologen selbst darbietet, führen doch solche Versuche bisweilen zu neuen unerwarteten Beobachtungen, die nicht selten die Mühe und die Langweiligkeit solcher Untersuchungen reichlich bezahlen.

Einwirkung des Jodmethyls auf Triäthylamin.

Eine Mischung von Triäthylamin mit Jodmethyl erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zur Krystallmasse. Beim Sieden erfolgt die Verbindung augenblicklich. Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Verbindung läßt sich als das Jodid eines organischen Metalles betrachten, in welchem ein Aeq. Stickstoff mit einem Aeq. Methyl und drei Aeq. Aethyl verbunden ist :



In Uebereinstimmung mit der für die vorige Verbindung vorgeschlagenen Nomenclatur kann man das neue Salz Methylo-triäthylammoniumjodid nennen. Und hier muß ich die Nachsicht des Lesers für den Gebrauch der *sesquipedalia verba* erbitten, die in dieser Abhandlung vorkommen, und von denen — fürchte ich — die ärgsten noch nicht dagewesen sind. Allein diese allerdings etwas barbarischen Namen haben den Vortheil, dem Geist in kürzester und eindringlichster Weise die Zusammensetzung der in Rede stehenden Körper vorzuführen. Ueberdies ist wohl keiner dieser Namen bestimmt, der Wissenschaft permanent zu verbleiben. Alle die vielen Substanzen, welche wir

im Augenblick zur Ausbildung allgemeinerer Ansichten darstellen, werden schnell vergessen werden, wenn sie ihre Bestimmung erfüllt haben; sie gleichen Pflastersteinen, deren jeder einzelne beim Bau der Strafse von Belang ist, allein die uns gleichgültig werden, sobald wir auf gebauter Bahn dahinschreiten.

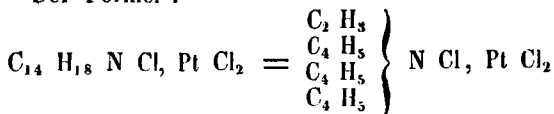
Das Methylotriäthylammoniumjodid hat alle die Eigenschaften, die ich bei der Beschreibung des vorhergehenden Jodids angeführt habe. Es ist außerordentlich löslich im Wasser; die Lösung ist neutral und im höchsten Grade bitter. Setzt man Kali zu der wässerigen Lösung, so schlägt sich eine ölartige Flüssigkeit nieder, welche nach und nach erstarrt. Diese Substanz ist das unveränderte Jodid, welches wie die entsprechende Teträthylammoniumverbindung in alkalischer Flüssigkeit minder löslich ist, als in Wasser.

Das Jodid zerlegt sich leicht durch Silberoxyd, indem ein äußerst kaustisches und bitter schmeckendes Oxyd in Lösung geht. Diese Lösung trocknet im luftleeren Raume zu einer krystallinischen Masse ein, deren Eigenschaften der Analyse dieselben Schwierigkeiten entgegenstellen, wie die der entsprechenden Teträthylammoniumverbindung.

Ich habe die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Analyse des schönen Platinsalzes festgestellt, welches man beim Vermischen der beiden Chloride erhält.

0,3530 Grm. Platinsalz gaben 0,1075 Platin.

Der Formel :



entsprechen die folgenden Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Methylotriäthylammonium	116,00	36,15	—
3 "	Chlor	106,50	33,15	—
1 "	Platin	98,68	30,70	30,48
1 "	Platinsalz	321,18	100,00.	

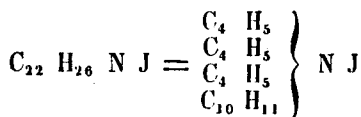
Ich habe diese Base nicht weiter untersucht und bemerke nur noch, daß sie mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure wohlkrystallisirbare, aber sehr lösliche Salze bildet.

Einwirkung des Jodamyls auf Triäthylamin.

Der Versuch wurde ganz auf dieselbe Weise angestellt und lieferte ein vollkommen analoges Resultat. Die Einwirkung erfolgt aber keineswegs so schnell als in den vorhergehenden Fällen, indem sich die Amylsubstanzen stets viel träger erweisen, als die entsprechenden Glieder der Methyl- und Aethylreihe. Um die Einwirkung zu vollenden, ist es nöthig, die Mischung in zugesohmolzener Röhre mehrere Tage lang im Wasserbade zu erhitzen. Das Amylotriäthylammoniumjodid — denn dieses ist der Name, welchen die sich bildende Verbindung tragen muß — bildet sehr schöne Krystalle, welche den eigenthümlichen Fettglanz der Amylverbindungen in hohem Grade zeigt, und sich auch fettig anfühlt. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst löslich, unlöslich in Aether. Die Lösung hat den bitteren Geschmack des Chinins. Setzt man kaustisches oder kohlen-saures Kali zu der Lösung, so scheidet sich das Jodid als Oel, welches schnell zu glänzenden Nadeln erstarrt. Noch feucht im Wasserbade erwärmt, schmelzen die Krystalle bei 100°, erstarren aber beim völligen Austrocknen, wobei sie eine gelbliche Farbe annehmen.

Bei der Jodbestimmung wurde folgendes Resultat erhalten :
0,4210 Grm. Jodid gaben 0,3310 Jodsilber.

Die Formel :



verlangt die folgenden Werthe :

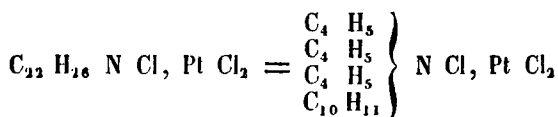
	Theorie		Versuch
1 Aeq. Amylotriäthylammonium	172,0	57,51	—
1 " Jod	127,1	42,49	42,51
1 " Jodverbindung	299,1	100,00.	

Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Base befreit und löst sich zu alkalischer, äußerst bitterer Flüssigkeit. Die kausischen Eigenschaften treten jedoch minder scharf hervor, als bei den vorbergehenden Verbindungen. Beim Abdampfen der Amylotriäthylammoniumoxyhydratlösung bleibt eine syrupartige Masse zurück, die ich niemals habe krystallisiren sehen, vielleicht weil ich sie nicht lange genug habe stehen lassen. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure bildet die Base Verbindungen, welche über Schwefelsäure zu gummiartigen Rückständen eintrocknen. Das Nitrat dagegen und die Chlorverbindung bilden schöne Krystalle, ersteres harte beständige Nadeln von kühlendem Geschmack, letzteres höchst zerfließliche Blätter.

Die Lösung der Chlorverbindung wird durch Platinchlorid nicht gefällt, aufser wenn man sie im höchsten Grade concentrirt hat. Das einmal gebildete Salz ist aber viel weniger löslich. Aus siedender wässriger Lösung schießt es in prachtvollen orangegelben, oftmals hellgelben Nadeln an.

0,2620 Grm. Platinsalz gaben 0,0675 Platin.

Der Formel :



entsprechen folgende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Amylotriäthylammonium	172,00	45,60	—
3 " Chlor	106,50	28,24	—
1 " Platin	98,68	26,16	25,76
1 " Platinsalz	377,18	100,00.	

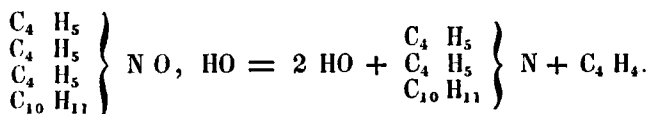
Die Versuchsprocente, mit dem theoretischen Platingehalt verglichen, sind ungewöhnlich niedrig, was, wie es scheint, dem Umstande zuzuschreiben ist, daß das Salz unkrystallisirt worden war. Ich habe in verschiedenen Fällen beobachtet, daß die Platinsalze dieser Basen beim Sieden sich anfangen zu zerlegen, was sich keineswegs aus ihrem Ansehen, wohl aber aus dem verminderten Platingehalt ergibt. Die Art der Zersetzung ist mir unbekannt. Im vorliegenden Falle hielt ich's nicht für nöthig, die Analyse zu wiederholen, da die Jodbestimmung hinlänglich scharfe Resultate gegeben hatte. Ueberdies war jeder Zweifel, sowohl durch die Bildung, als auch durch die Zersetzungen der in Rede stehenden Basen ausgeschlossen.

Die bemerkenswerthe Veränderung, welche das Teträthylammoniumoxyd unter dem Einflusse der Wärme erlitten hatte, veranlafste mich, das Verhalten der, Amylotriäthylbase unter ähnlichen Bedingungen zu erforschen. Diese Versuche schienen einige weitere Aufschlüsse über die moleculare Constitution dieses Körpers zu versprechen, eine Erwartung, welche mich nicht getäuscht hat. Ich konnte nicht zweifeln, daß sich in dieser Reaction eine Nitrilbase bilden würde, allein die Natur der gebildeten Base war weniger gewifs. In andern Worten, es warf sich die Frage auf: wird in dieser Reaction ein Aethyl- oder ein Amyläquivalent gespalten und als $C_n H_n$ eliminirt? Diese Frage fiel dem Versuche anheim.

Einwirkung der Wärme auf Amylotriäthylammoniumoxydhydrat.

Unterwirft man die Lösung dieses Körpers der Destillation, so geht zuerst Wasser über, bald aber zeigt ein Aufschäumen der Flüssigkeit beginnende Zersetzung an. Die Producte der Zersetzung sind Wasser, eine ölartige Flüssigkeit und ein farbloses brennbares Gas. Da letzteres, nach dem bereits bei der Zersetzung des Teträthylammoniumoxydhydrats angeführten Verfahren geprüft, sich als reines Aethylen (ölbildendes Gas) erwies,

so war die Zusammensetzung der öligen Flüssigkeit nicht länger zweifelhaft. Diese Flüssigkeit mußte offenbar eine Nitrilbase seyn und 2 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Amyl enthalten.



Der Versuch hat diese Ansicht in jeder Weise bestätigt.

Diäthylamylamin.

Mit diesem Namen bezeichnen wir die neue Base. Sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen analogen, etwas bitteren Geschmack. Sie ist leichter als Wasser, in welchem sie spärlich löslich ist, doch hinreichend, um demselben eine schwach alkalische Reaction zu ertheilen. Mit Säuren verbindet sie sich weniger leicht, wie die in dem Systeme niedriger stehenden Basen. Ihr Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Oxalsäure- und Chlorwasserstoffsäuresalz sind wohl krystallisirt, aber zerfließlich. Ueber Kalihydrat getrocknet zeigt das Diäthylamylamin den constanten Siedepunkt 154°.

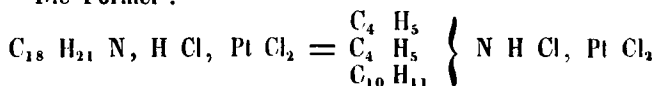
Ich habe die Zusammensetzung dieser Base, wie gewöhnlich, durch die Verbrennung des Platinsalzes bestimmt. Dieses Salz erhält man durch Concentriren einer Mischung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Platinchlorid. Beim Erkalten der Mischung krystallisirt es in orangegelben Nadeln von außerordentlicher Schönheit.

I. 0,3405 Grm. Platinsalz gaben 0,0955 Platin.

II. 0,3805 " " " 0,1065 "

	I.	II.
Platinprocente	28,04	28,02.

Die Formel :



erfordert nachstehende Werthe :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffs. Diäthylamylamin	179,50	51,40	—
2 „ Chlor	71,00	20,31	—
1 „ Platin	98,68	28,26	28,03
1 „ Platinsalz	349,18	100,00.	

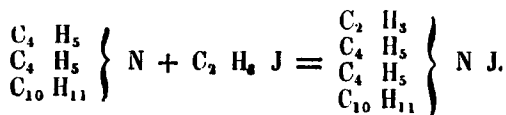
Die Formel des Diäthylamins findet überdies eine weitere Stütze in dem Siedepunkte dieses Körpers. Sie differirt von der des Diäthylamins um $C_{18} H_{21} N - C_8 H_{11} N = C_{10} H_{10} = 5 C_2 H_2$. Nun habe ich vor Kurzem das Diäthylamin in größerer Menge dargestellt und seinen Siedepunkt zu 57° gefunden. Nimmt man diese Zahl als Ausgangspunkt, so berechnet sich der Siedepunkt des Diäthylamylamins zu $57 + 5.19 = 152^\circ$. Der Versuchssiedepunkt ist 154° .

Nachdem der beschriebene Versuch festgestellt hatte, daß das Aethyl gewissermaßen dem Amyl Platz macht, lag es nahe, die wechselseitige Beziehung von Aethyl und Methyl in derselben Richtung zu erforschen. Zu dem Ende hätte ich das Verhalten des Methylotriäthylammoniumoxyds in der Wärme studiren können. Allein da ich einige Gramme Diäthylamylamin zu meiner Verfügung hatte, so zog ich vor, diese Verbindung zu methylieren und das Product der Einwirkung in dem angedeuteten Sinne zu untersuchen.

Einwirkung des Jodmethyls auf Diäthylamylamin.

Fügt man Jodmethyl zu Diäthylamylamin, so wiederholen sich die Erscheinungen, welche ich mehrfach beschrieben habe, Schritt für Schritt. Die Reaction ist aber in diesem Falle von so großer Heftigkeit, daß man die Mischung sehr allmähig vornehmen muß, wenn man nicht durch explosionsartiges Herausschleudern der Masse viel verlieren will. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Methyljodids nimmt man die Reaction am besten in einer tubulirten Retorte mit angestecktem Kühlrohr vor.

Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu schöner weißer Krystallmasse von Methylodiäthylamylammoniumjodid :

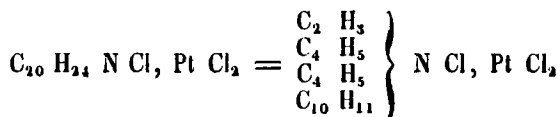


Das neue Jodid gleicht den vorhergehenden. In Wasser — mit bitterem Geschmack — sehr leicht löslich, wird es aus dieser Lösung durch Alkali in öligen Tropfen gefällt, die nur allmählig wieder erstarren.

Mit Silberoxyd behandelt liefert dieses Jodid das entsprechende Oxyd. Dasselbe ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure krystallisirbare Salze. Letzteres giebt mit Platinchlorid ein schönes Salz, durch dessen Analyse ich die Zusammensetzung der Base festgestellt habe.

0,2015 Grm. Platinsalz gaben 0,0550 Platin.

Die Werthe, welche der Formel :



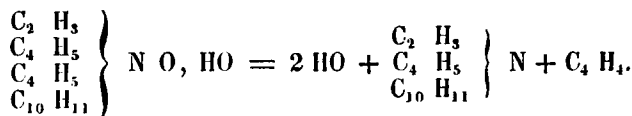
entsprechen, sind folgende :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. Methylodiäthylamylammonium	158,00	43,50	—
3 „ Chlor	106,50	29,33	—
1 „ Platin	98,68	27,17	27,29
1 „ Platinsalz	363,18	100,00.	

Einwirkung der Wärme auf Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat.

Der Destillation unterworfen zerlegt sich diese Verbindung wie die übrigen analogen Substanzen. Die Producte sind Wasser, Aethylen — wie früher als Bromverbindung identificirt — und

eine sehr bemerkenswerthe Nitrilbase, welche die drei Alkohol-Radicale enthält, d. h. Ammoniak, in welchem die drei Wasserstoffäquivalente durch Methyl, Aethyl und Amyl vertreten sind, und welche mithin den Namen *Methyläthylamylamin* zu erhalten hat.



Diese Reaction zeigt, dafs das Aethyl selbst dem Methyl seinen Platz abtritt, ein Resultat, welches man der Analogie nach nicht hätte erwarten sollen. Obiges Verhalten ist auch in anderer Beziehung bemerkenswerth. Die Elimination des Methyls in der Form $\text{C}_n \text{H}_n$ würde die Bildung des Kohlenwasserstoffes $\text{C}_2 \text{H}_2$ [Methylen *)] veranlafst haben, einer Substanz, deren Existenz noch immer zweifelhaft ist.

Das Methyläthylamylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch und analogem Geschmack. Beide Eigenschaften treten stärker hervor, als beim Diäthylamylamin, dem es im Uebrigen sehr nahe steht. Es ist etwas löslicher in Wasser als letzteres, und ertheilt daher demselben eine stärkere alkalische Reaction. Ueber Kalihydrat getrocknet siedet die neue Base bei 135° . Mithin ist ihr Siedepunkt um $154-135 = 19^\circ$ niedriger, als der des Diäthylamylamins, eine Siedepunktsdifferenz, welche der Kopp'schen Regel genau entspricht.

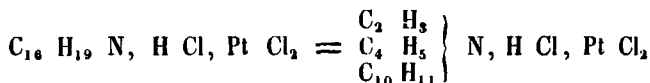
Das Methyläthylamylamin löst sich, obwohl langsam, in den Säuren; es entstehen Salze, welche denen der diäthylamylirten

*) In ihrer Abhandlung über den Methylalkohol (diese Annalen XIII, 78) geben Dumas und Péligot an, dafs sich Methylen bilde, wenn man den Dampf des Chlormethyls durch eine rothglühende Röhre leite. Das so erhaltene Gas zeigt jedoch nicht ganz genau die Zusammensetzung $\text{C}_n \text{H}_n$; auch werden keine Versuche zur Feststellung des Werthes n mitgetheilt.

Base entsprechen. Das chlorwasserstoffsaurer Salz giebt mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Gewöhnlich schlägt es sich beim Vermischen oder Abdampfen höchst concentrirter Lösungen beider Salze in Gestalt von tief orangegelben Oeltropfen nieder, welche beim Erkalten zu prachtvollen Nadeln erstarren.

0,4155 Grm. Platinsalz gaben 0,1212 Platin.

Der Formel :



entsprechen folgende Zahlen :

	Theorie		Versuch
1 Aeq. chlorwasserstoffsaurer Methyläthylamylamin	165,50	49,38	—
2 „ Chlor	71,00	21,18	—
1 „ Platin	98,68	29,44	29,36
1 „ Platinsalz	335,18	100,00.	

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Ueber die Uroxansäure, ein Zersetzungsproduct der Harnsäure; von G. Städeler.

Da es gelungen ist, einige stickstoffhaltige Säuren aus thierischen Excreten, die Hippursäure und die Säuren der Galle, in stickstofffreie Säuren und stickstoffhaltige, dem Harnstoff nahe stehende Verbindungen zu zerlegen, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs auch die Harnsäure durch geeignete Behandlung eine ähnliche Zersetzung erleiden werde. Ich habe deshalb das