

fung desselben im Blute eine ziemlich bedeutende ist, dass jedoch ein namhafter Theil des Giftes durch den Darmcanal entleert werde.

Es wird wohl lange dauern bis eine so eingewurzelte, die kräftigste Körperconstitution untergrabende Gewohnheitssünde ausgerottet sein wird. Hängen doch die so häufigen Vergiftungen hier im Lande (denn während unseres zweijährigen Wirken als Gerichtschemiker waren unter zwanzig Vergiftungsfällen — dreizehn Arsenikvergiftungen) mit diesem so genau gekannten und überall vorkommenden Gifte zusammen.

XIV.

Ueber die mehratomigen Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe.

Von

A. W. Hofmann.

(Aus d. Sitzungsbr. d. k. Preuss. Acad. zu Berlin. October 1860.)

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über die mehratomigen Ammoniak-Abkömmlinge, deren Studium mich seit längerer Zeit beschäftigt, bin ich zu einigen allgemeinen Anschauungen über die Construction dieser Körpergruppe gelangt, welche ich mir erlaube, der Academie vorzulegen.

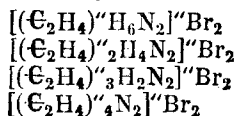
Betrachten wir zunächst die Basen, welche der Wechselwirkung zwischen Monaminen und zweiatomigen Chlorüren oder Bromüren ihre Entstehung verdanken, und wählen wir, um das Allgemeine im Concreten sich abspiegeln zu lassen, als Beispiel der Letzteren das Aethylen-dibromür.

Dieser Körper vermag, je nach den Umständen, entweder zwei oder ein Molekül Monamin zu fixiren; es ent-

stehen zwei Reihen von Salzen, die eine zweiatomig, die andere einatomig, deren Zusammensetzung, wenn man den Fall des Ammoniaks selber ins Auge fasst, in folgender Formel gegeben ist:

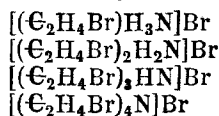
I. Zweiatomige Reihe

Aethylen-Basen



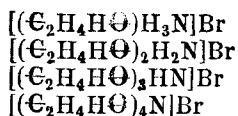
II. Einatomige Reihe.

Bromoäthyl-Basen

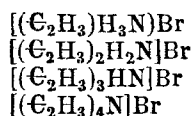


Es sind diess nicht die einzigen Verbindungen, welche sich in der gedachten Umbildung erzeugen können. Das in den Salzen der zweiten Reihe vorhandene Brom lässt sich ganz oder theilweise als Bromwasserstoffsäure eliminiren, gebildet entweder auf Kosten vorhandenen Wassers — in welchem Falle sich dem Brom die Atomgruppe HO substituirt — oder auf Kosten des Aethylens selber, in welchem Falle sich vinylirte Verbindungen erzeugen. Zu den erstgenannten Klassen gesellen sich demnach noch zwei weitere Gruppen, welche in folgender Weise formulirt werden können:

III. Oxäthyl-Basen



IV. Vinyl-Basen



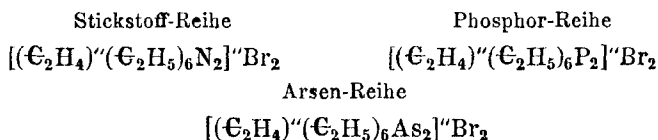
Bestrebt man sich, diese Idee durch den Versuch zu begründen, so erkennt man alsbald, dass sich die Schwierigkeiten, welche aus der Mannigfaltigkeit der Umsetzungen entspringen, in willkommener Weise vermindern, wenn man statt des Ammoniaks primäre, secundäre oder tertiäre Monamine auf die Aethylen-Verbindung einwirken lässt insofern der fortschreitende Substitutionsgrad dieser Basen die Bildung einer grossen Anzahl von Salzen von untergeordnetem theoretischen Interesse ausschliesst. Ind er That, während sich bei der Behandlung des Aethylen-Dibromürs mit Ammoniak nicht weniger als *sechzehn* Salze

bilden können — abgesehen von intermediären Verbindungen und zahlreichen Producten secundärer Reactionen — können sich bei der Einwirkung eines primären Monamins nicht mehr als zwölf, eines secundären Monamins nicht mehr als acht, bei der Einwirkung endlich eines tertiären Monamins nicht mehr als vier Salze bilden.

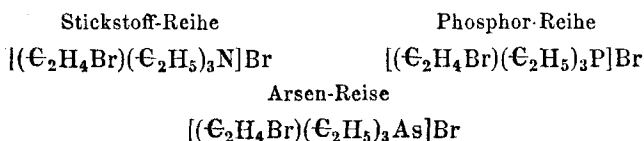
In meinen Versuchen habe ich nach einander dem Ammoniak, dem Aethylamin und dem Diäthylamin Rechnung getragen, allein erst als ich das Triäthylamin, das Triäthylphosphin und das Triäthylarsin mit in den Kreis der Beobachtung zog, gelang es mir experimentell den ungetrübten Ausdruck meiner theoretischen Vorstellungen zu finden.

Bei geeigneter Behandlung des Aethylen - Dibromürs mit den triäthylirten Basen der Stickstoff-, Phosphor- und Arsen-Reihe bilden sich in der That die folgenden drei Gruppen von Verbindungen:

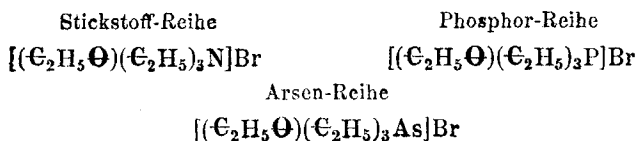
I. Aethylen-sexäthylirte Salze.



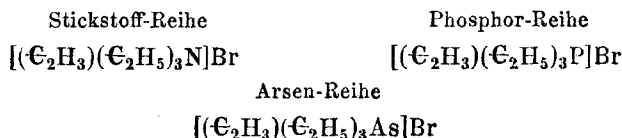
II. Bromoäthyl-triäthylirte Salze.



III. Oxäthyl-triäthylirte Salze.

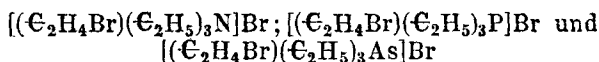


IV. Vinyl-triäthylirte Salze.



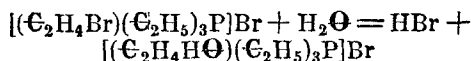
Wie man sieht, repräsentirt eine jede der vier Verbindungen in diesen drei Gruppen eine der vier Klassen von Salzen, welche die Theorie verlangt.

Unter den zahlreichen Producten dieser mannigfaltigen Reactionen haben mich besonders die bromoäthylirten Salze

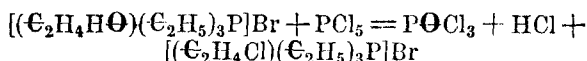


angezogen. In Gegenwart anderer Körper erleiden diese Verbindungen eine Reihe der elegantesten Umbildungen. Behandlung mit Monaminen, Monophosphinen und Monarsinen verwandelt dieselben in eine unabsehbare Gruppe von Diammonium-, Diphosphonium- und Diarsonium-Verbindungen einerseits, und von Phosammonium-, Phospharsonium- und Arsammonium-Salzen andererseits. Die typischen Repräsentanten dieser Körpergruppe habe ich bereits beschrieben, während die Untersuchung einer nicht minder ausgedehnten Reihe von mehratomigen Basen höherer Ordnung, welche sich aus den bromoäthylirten Salzen durch die Einwirkung der Diamine — des Aethylen-Diamins z. B. — bilden, noch nicht abgeschlossen ist.

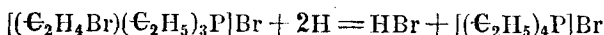
Das Studium der bromoäthylirten Salze hat mich noch zu einigen weiteren Beobachtungen geführt, welche derartigen Untersuchungen eine neue Bahn zu öffnen scheinen. Ich habe bereits angeführt, dass sich dem latenten Brom der bromoäthylirten Körper unter dem Einfluss von Silberoxyd z. B. und sogar des Wassers die Atomgruppe HO substituiren kann.



Das unter diesen Bedingungen neugebildete Salz steht zu der Verbindung, welcher es seine Entstehung verdankt, in der so oft beobachteten Beziehung, welche das Verhältniss des Alkohols zu dem Bromoäthyl oder der Glykolsäure zur Bromessigsäure bezeichnet. Mit der Auffassung dieser Analogie lag der Gedanke sehr nahe, die Rückbildung des bromoäthylirten aus dem oxäthylirten Bromür zu versuchen. Diess gelingt, wie zu erwarten stand, ohne Schwierigkeit. Bei der Behandlung des oxäthylirten Bromürs mit Phosphorpentabromür oder Phosphorpentachlorür erhält man alsbald die bromoäthylirten und chloroäthylirten Salze

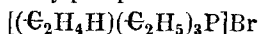


Die bromoäthyl-triäthylirten Bromüre lassen sich als Teträthylverbindungen betrachten, in denen sich ein Molekül Aethyl in Bromoäthyl verwandelt hat. Bei der Leichtigkeit, mit welcher in den so eben besprochenen Reactionen der Austausch zwischen dem Brom und dem Molekül HO stattfindet, schien es leicht, diese Beziehung durch einen Versuch näher zu begründen. In der That verwandelt sich das bromoäthylirte Bromür unter dem Einflusse nascenten Wasserstoffs in Teträthylphosphoniumbromür

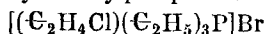


Man hat also in naturgemässer Verkettung die folgende Reihe:

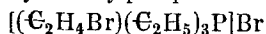
Teträthylphosphonium-Bromür:



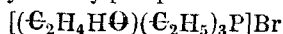
Chloroäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:



Bromoäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:



Oxäthyl-triäthylphosphonium-Bromür:



In der Bildung der bromoäthylirten Verbindungen zeigt demnach das Aethylendibromür ein Verhalten, wel-

ches man eher von dem monobromirten Brom-Aethyl*) hätte erwarten sollen. Ich habe bei dieser Gelegenheit einige Versuche über die Wirkungsweise der letzteren Verbindung, so wie des monochlorirten Chloräthyls angestellt. Diese Körper werden von dem Triäthylphosphin nur langsam angegriffen, allein die Endproducte der Reaction sind dieselben äthylen-hexäthylirten Diphosphonium-Salze, welche auch bei der Einwirkung des Aethylen-Dibromürs oder Dichlorürs erhalten werden.

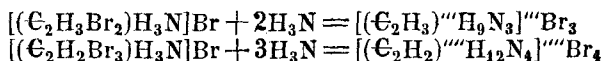
Schliesslich noch ein Paar Worte über die weitere Entfaltung, deren die mitgetheilten Versuche fähig sind und über die Richtung, in welcher sich der angebahnte Weg am leichtesten verfolgen lässt.

In einfachster Form gefasst, lässt sich der Uebergang aus der Reihe der einatomigen in die der zweiatomigen Basen auf die Einschiebung eines monochlorirten oder bromirten Alkoholradikals in den Typus Ammoniak zurückführen, indem das Chlor oder Brom einem zweiten Ammoniakmoleküle als Angriffspunkt dient.

Das Bromür des Bromoäthylammoniums verwandelt sich durch Fixirung eines zweiten Ammoniakmoleküls in das Dibromür des Aethylendiammoniums.

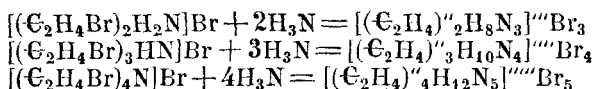


Baut man auf dem Uebergang der einatomigen in die zweiatomigen Basen weiter fort, so könnte man die Construction der mehratomigen Basen höherer Ordnung in zwei verschiedenen Weisen anstreben. Einmal liesse sich die Anzahl der zu verschmelzenden Ammoniakmoleküle durch die fortschreitende Bromirung des Radicals erhöhen. Durch weitere Bromirung des Bromoäthylammoniums-Bromürs würde man zu Triammonium- und Tetrammonium-Verbindungen gelangen,



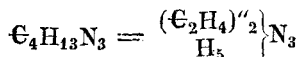
*) Das monobromirte Brom-Aethyl ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$) bildet sich neben der dibromirten Verbindung ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$) Br bei der Einwirkung trockenen Broms auf Brom-Aethyl bei 170° unter Druck.

oder man versucht die Verkettung der verschiedenen Ammoniakmoleküle durch die Anhäufung monochlorirter Radicale in dem Typus Ammonium zu vermitteln. Die Bromüre des Di-, Tri- und des Tetra-bromoäthylammoniums etc. würden sich bei der Behandlung mit Ammoniak in dreiatomige, vieratomige und fünfatomige Ammonium-Verbindungen verwandeln

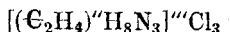


Die Vertretung des Wasserstoffs in den Aminen durch Chlor und Brom ist bis jetzt noch mit Schwierigkeiten verbunden. Es lässt sich aber kaum bezweifeln, dass sich indirecte Methoden, wie die, welche mir vor Jahren schon das Chlor- und Bromphenylamin geliefert haben, für diesen Zweck von allgemeinerer Anwendbarkeit erwiesen werden. Ueberdiess verspricht die Einwirkung des Phosphorpentachlorürs und Pentabromürs auf die sauerstoffhaltigen Basen, welche ich im Vorstehenden angedeutet habe, eine reiche Ernte zugänglicher Resultate.

Ich wage kaum die Hoffnung, dass es mir gelingen werde, die vielverschlungenen Pfade, welche verlockend aber auch verwirrend diess Gebiet durchziehen, nach allen Richtungen zu erforschen. Langsam nur folgt der unerbittliche Versuch dem Fluge leichtbeschwingter Theorie. Der Anfang ist gleichwohl gemacht und schon habe ich die Reihe dreiatomiger Basen gewonnen, unter denen das Diäthylentriamin



als besonders bemerkenswerth hervortritt. Diese Base, das erste dreisäurige Triammoniak, bildet eine Reihe prachtvoller Salze von der Formel



welche ich in einer besondern Mittheilung betrachten werde.