

Ueber

das Acetylammin und seine Derivate.

Eine zur Erlangung der Würde
eines Magisters der Chemie

verfasste

und

mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät
der Kaiserlichen Universität zu Dorpat

zur

öffentlichen Vertheidigung bestimmte

A b h a n d l u n g

von

Jacob Natanson,

Candidaten der Chemie
aus Warschau.



Dorpat, 1855.

Gedruckt bei J. C. Schünmann's Wwe & C. Mattiesen.

Der Druck dieser Abhandlung ist unter der Bedingung gestattet, dass die vorgeschriebene Zahl von Exemplaren bei der Censurbehörde eingereicht wird.

Dorpat, den 23. November 1855.

Grube,

Decan d. physiko-mathem. Facultät.

D 16796

Seinem

hochverehrten Lehrer

D.^r CARL SCHMIDT

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Dorpat

als Zeichen von

Hochachtung und Dankbarkeit

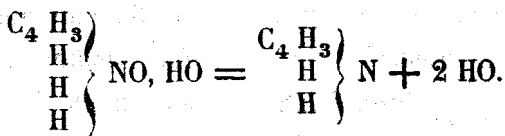
widmet diese Schrift

der

Verfasser.

Einleitung.

Noch im Jahre 1853 habe ich angefangen, die Einwirkung des Chlorelays auf Ammoniak zu studiren; — da mich aber einige Zeit darauf anderweitige Beschäftigungen an der Fortsetzung dieser Arbeit gehindert hatten, so sind die damals erlangten Resultate, die Bildung und Eigenschaften des Acetylammoniumoxydes betreffend, in einer vorläufigen Mittheilung in den Annalen der Chemie publicirt worden ¹⁾. Vor einigen Monaten habe ich die Untersuchung wieder aufgenommen und bin jetzt im Stande, einiges Weitere darüber mitzutheilen. Ich habe an dem oben citirten Orte schon angegeben, dass das Acetylammoniumoxyd beim Erhitzen characteristisch riechende Dämpfe ausstösst, und als ich es der trocknen Destillation unterwarf, um die Substanz aufzufinden, welcher der erwähnte an organische Ammoniake erinnernde Geruch zukommt — kam ich zu dem Resultat, dass sich das Acetylammoniumoxyd in höherer Temperatur einfach in Acetylammin und Wasser spaltet:



Ehe ich aber zur Beschreibung des Acetylamins übergehe, glaube ich Etwas über das Erhitzen flüchtiger Substanzen in zugeschmolzenen Röhren vorausschicken zu müssen.

Es ist nicht lange her seit man angefangen hat, das Verhalten flüchtiger organischer Verbindungen in höheren Temperaturen zu studiren. Zu welchen brillanten Resultaten diese Untersuchungen geführt haben, ist allgemein bekannt. Das Erhitzen flüchtiger Substanzen in zugeschmolzenen Röhren bietet aber manche Schwierigkeiten und Gefahren dar, so dass viele Chemiker wahrscheinlich dadurch vom Anstellen solcher Versuche abgehalten werden. Da ich, die hier zu beschreibende Arbeit ungerechnet, auch sonst sehr oft Gelegenheit gehabt habe, verschiedenartige flüchtige Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren bei hoher Temperatur zu behandeln, so glaube ich einige practische Handgriffe angeben zu können, die diese Operation zu einer leicht ausführbaren und dabei völlig gefahrlosen machen.

Man benutzt am besten zu solchen Versuchen Röhren von leicht schmelzbarem Bleigläse, von der Dicke und Weite der gewöhnlichen Verbrennungsröhren. Nachdem man die Röhre an beiden Enden conisch ausgezogen, an einem zugeschmolzen, am anderen aber eine feine Oeffnung gelassen hat, füllt man durch Erwärmen die Röhre bis zu zwei-drittheil mit der Substanz. Dann wird die oberste Schicht der Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um die Luft auszutreiben. Nachdem das Sieden zwei bis drei Minuten angedauert, bringt man die Löthrohrflamme in den, durch die feine Oeffnung mit Kraft ausströmenden Dampfstrahl, und sobald derselbe nachlässt, schmilzt man die Röhre zu. Die Haupt-

sache ist, eben den rechten Augenblick zum Zuschmelzen zu benutzen, denn will man zu früh zuschmelzen, so reisst der Dampfstrom das aufgeweichte Glas auf, wird zu spät zugeschmolzen, so kommt Luft in die Röhre hinein. Siedet die Flüssigkeit in der Röhre in dem Maasse, als der leere Theil derselben erkaltet, und geräth sie in heftiges Kochen wenn man nach einiger Zeit die Röhre umkehrt und dadurch völlige Condensation im leeren Theile bewirkt, so kann man mit vollkommener Sicherheit die Röhre in einem Oelbade bis $+200^{\circ}$ C. erhitzen, ohne im mindesten befürchten zu müssen, dass sie explodirt. Nie ist mir eine Röhre, die diese Merkmale zeigte, und somit fast luftleer war, bei der genannten Temperatur explodirt, und ich habe sehr viele derselben so weit erhitzt. Um aber jedenfalls einem unglücklichen Zufall vorzubeugen, und die Explosion, die bei sehr flüchtigen Substanzen oder alcoholischen Lösungen wegen der hohen Spannkraft der Dämpfe manchmal vorkommen kann, ganz gefahrlos zu machen, wendet man folgende einfache Vorrichtung an.

Ein cylindrisches Oelbad wird auf irgend eine Weise festgestellt; in den Deckel desselben sind hohe, mit Oel gefüllte, unten geschlossene Kupferröhren eingelassen, welche die in Korken eingefassten Glassröhren in der Weise aufnehmen, dass die Korken, deren Umfang grösser sein muss als der der Kupferröhren, nur lose auf den Rändern der letzteren aufsitzen. Erfolgt unter diesen Umständen eine Explosion, so wird die Röhre gerade in die Höhe geschleudert, ohne dass Glasstücke herumgeworfen werden, oder das Oelbad umstürzen kann. Ich bemerke noch, dass die Spitze nicht dickgeschmolzen zu werden braucht, weil der Druck

auf das conisch zulaufende Ende sehr klein ist und weil es die Sicherheit des Versuchs erfordert, dass hier die am wenigsten Widerstand leistende Stelle sein soll. Ist die Operation beendigt, so schleift man die Spitze der Röhre mit einer dreikantigen Feile so lange, bis eine feine Oeffnung zum Vorschein kommt, — dann wird die Flüssigkeit durch Erwärmen ausgetrieben, und die Röhre kann unmittelbar zu einem zweiten Versuche benutzt werden.

Bildungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften des Acetylamins.

Das Acetylammoniumoxyd kann mit Leichtigkeit rein erhalten werden, wenn man die gelbe Flüssigkeit, die nach der Einwirkung von Chlorelayl und Ammoniak entsteht, bis zur Krystallisation des Salmiaks eindampft, die Mutterlauge von den Krystallen trennt, und mit einem Ueberschuss von Barythydrat zur Trockne bringt. Das Eindampfen dauert sehr lange, indem die zähe Masse nur langsam bei 100° die letzten Quantitäten Wasser abgibt. Der trockne, nach dem Erkalten hart werdende Rückstand, wird in einen Ballon gebracht, mit absolutem Alcohol ausgezogen, wobei das Acetylammoniumoxyd in Lösung übergeht, und der alcoholische Auszug an einem vor Kohlensäure geschützten Orte zur Trockne gebracht. Spuren von Baryt können durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt werden. Die so erhaltene Basis bildet eine hellgelbe, geruchlose Masse, die übrigens alle, von mir schon früher angegebene, Eigenschaften besitzt 2).

2) a. a. O. p. 55.

Bringt man die auf obige Weise erhaltene alkoholische Lösung der Base in eine Retorte, destillirt den Alcohol und etwa vorhandene Spuren von Wasser ab, und steigert dann die Temperatur, so fangen bei $+ 150^{\circ}$ wieder wässerige Tropfen an überzugehen, die alcalisch reagiren, einen sehr schwachen, ammoniakalischen Geruch besitzen, und aus Wasser, welches geringe Mengen Acetylamin in Lösung enthält, bestehen. Die Zersetzung nimmt also bei der Temperatur von 150° ihren Anfang, aber es geht hauptsächlich nur das aus der Spaltung stammende Wasser über, während das Acetylamin, das einen sehr hohen Siedepunkt hat, im Rückstande bleibt. Nachdem das Uebergehen der wässerigen Flüssigkeit spärlich geworden, steigert man die Temperatur bis $+ 220^{\circ}$. Nun gehen gelbgefärbte, ölig aussehende Tropfen über, die aus fast reinem Acetylamin bestehen. Hat man die Temperatur von 220° überschritten, so ist das Destillat mehr oder weniger braun gefärbt, lässt sich aber leicht durch einmalige Rectification reinigen. Bei einer Temperatur von 250° scheinen sich schon andere Zersetzungsproducte zu bilden, und die Ausbeute an Acetylamin wird dann gering. Man muss daher, obgleich das Ueberdestilliren des Acetylamins manchmal stundenlang dauert, keinesweges die Temperatur über 220° steigen lassen, wenn man bedeutenden Verlust vermeiden will. Es ist gut, ein so tiefes Oelbad anzuwenden, dass der grösste Theil der Retorte vom heissen Oel bespült wird, weil sonst viel an den Retortewänden hängen bleibt, ohne überzudestilliren; aber auch unter diesen Umständen ist ein geringer kohligter Rückstand in der Retorte kaum zu vermeiden. Das erhaltene Destillat wurde zur Rectification in eine getrocknete Retorte ge-

bracht, darin längere Zeit bei einer Temperatur von 150° erwärmt, um sicher zu sein, dass die letzte Spur von Wasser übergegangen war, dann die Temperatur rasch gesteigert, und die aus der siedenden Flüssigkeit zwischen 210° und 220° übergehende Portion in einer getrockneten Vorlage besonders aufgefangen. Das so erhaltene, hellgelb gefärbte, Fluidum stellte sich als reines Acetylamin: $\left. \begin{array}{l} C_4 H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$ heraus.

Folgende Bestimmungen wurden damit ausgeführt:

I. 0,214 grm. Substanz gaben bei einer Verbrennung mit Kupferoxyd (in dem vorderen Theil der Verbrennungsröhre wurde eine 6 Zoll lange Schicht von ausgeglühten und unter Wasserstoff reducirten Kupferspähen angebracht) 0,439 grm. Kohlensäure und 0,218 grm. Wasser.

II. 0,249 Substanz gaben bei einer Stickstoffbestimmung mit Natron-Kalk 1,281 grm. Platinsalmiak = 0,0832 grm. Stickstoff.

Aus diesen Daten leiten sich folgende Zahlen ab:

	Berechnet.	Gefunden.
4 Aeq. Kohlenstoff	24 — 55,81	55,97
5 Aeq. Wasserstoff	5 — 11,63	11,31
1 Aeq. Stickstoff	14 — 32,56	32,26
	<hr/>	
	43 — 100,00	

III. 0,305 grm. Platindoppelsalz (aus dem wässrigen Destillat durch Versetzen mit Salzsäure, Fällen mit Platinchlorid und Auswaschen mit Alcohol dargestellt), gaben 0,120 grm. Platin.

IV. 0,258 grm. Platindoppelsalz aus der reinen Basis dargestellt gaben 0,101 Platin.

V. 0,454 grm. Platindoppelsalz aus der reinen Basis gaben 0,181 Platin.

Diese Data führen zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.		
		III.	IV.	V.
4 Aeq. Chlorw. Acetylamin	79,50 — 31,92
2 Aeq. Platin	71,00 — 28,57
1 Aeq. Platin	98,56 — 39,51	39,34	39,29	39,86
	<hr/>			
	249,06 — 100,00

Das reine Acetylamin ist ein hellgelb gefärbtes Fluidum, von ammoniakalischem aber eigenthümlichem, lange anhaftendem, Geruch. Bei gewöhnlicher Temperatur ist derselbe ziemlich schwach und erinnert an Aldehyd-Ammoniak; die Dämpfe des siedenden Acetylamins erinnern in ihrem Geruch an den des völlig reinen Anilins. Das Acetylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich dickflüssig, während es durch Erwärmen immer dünnflüssiger wird. Sein Siedepunkt liegt bei $+218^{\circ}$ C. Bei einer Temperatur von $+15^{\circ}$ besitzt es ein specifisches Gewicht von 0,975. Das Acetylamin wird noch bei -25° nicht fest. Sein Dampf brennt mit einer weissblauen Flamme. Es mischt sich mit Wasser und Alcohol in allen Verhältnissen, nicht aber mit Aether. Auf getrocknetes Lackmuspapier übt das Acetylamin gar keine Wirkung aus, obgleich es dasselbe durchtränkt; bei Zutritt von Wasser wird das Papier nach kurzer Zeit tief gebläut. Der Geschmack des Acetylamins ist kaustisch; auf die Haut gebracht macht es dieselbe etwas

schlüpfrig. Das Acetylamin kann mit geschmolzenen Natriumkügelchen zusammengebracht werden, ohne dass die mindeste Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet. Mit Säuren verbindet sich das Acetylamin unter starker Wärmeentwicklung, und bildet dabei Salze, die alle Eigenschaften der von mir früher beschriebenen Acetylammoniumoxydsalze besitzen. Stellt man durch Zusammenbringen von Acetylamin und Schwefelsäure das schwefelsaure Salz dar, fällt dieses aus der wässrigen Lösung durch Alcohol, und zersetzt den Niederschlag durch Kalilauge, so kommt der charakteristische Geruch des Acetylamins nicht wieder zum Vorschein. Das Acetylamin wird also dabei in der Form des geruchlosen Acetylammoniumoxydes ausgeschieden. Durch Wasser wird es allmählig in Acetylammoniumoxyd verwandelt, die wässrige Lösung des Acetylamins behält lange den ihr eigenthümlichen Geruch. An der Luft zieht das Acetylamin Wasser und Kohlensäure an und braust dann mit Säuren auf. Ein mit Salzsäure befeuchteter Glastab bringt, über Acetylamin gehalten, starke, weisse Dämpfe hervor.

Folgendes ist das Verhalten des Acetylamins gegen Metallsalze:

Baryt und Kalksalze werden durch eine wässrige Acetylaminlösung nicht gefällt.

Magnesiumsalze werden weiss gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

In Zinksalzen erzeugt Acetylamin einen weissen Niederschlag, der sich leicht im Ueberschuss der Base löst.

Thonerdesalze werden weiss gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Acetylamins unlöslich.

In Kupfersalzen bringt eine wässrige Acetylamminlösung einen hellblauen Niederschlag, der vom Ueberschuss der Base nicht vollständig gelöst wird, aber eine lazurblaue Farbe dabei erhält; beim Kochen wird dieser Niederschlag nicht verändert.

Bleisalze werden erst beim Erwärmen weiss gefällt.

Eisenoxydsalze werden braun gefällt, der Niederschlag ist im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich.

In Nickelsalzen erzeugt Acetylammin einen blauen, beim Kochen roth werdenden, Niederschlag.

Silbersalze werden weiss gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Acetylamins sehr leicht auf, wird aber beim leisesten Erwärmen unter Silberreduction zersetzt.

Sublimatlösung wird durch Acetylammin weiss gefällt, der Niederschlag löst sich im Ueberschuss der Base leicht auf.

Saures chromsaures Kali wird durch Acetylammin in neutrales Salz verwandelt, die rothe Farbe desselben wird dabei augenblicklich hellgelb.

Die wässrige Lösung des Acetylamins wird durch Weinsäure, Gerbsäure, Rhodankalium nicht gefällt.

Weinsaures Kupferoxyd - Kali wird vom Acetylammin auch beim Kochen nicht reducirt.

Die Acetylammuniumoxydsalze entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung oder mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ebenso reichlich Aldehyd, wie bei der von mir schon angegebenen Reaction mit salpetrigsaurem Silberoxyd³⁾.

3) a. a. o. p. 53.

Das Acetylammoniumplatinchlorid, ($C_4H_5N, HCl + PtCl_2$) stellt frisch gefällt ein orangegelbes, amorphes Pulver dar, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich ist; im Alcohol und Aether ist es fast unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Alcohol gefällt. Löst man den, auf diese Weise gefällten Niederschlag in wenig warmen Wassers auf, so scheidet sich das Acetylammoniumplatinchlorid beim Erkalten als krystallinisches Pulver aus, das unter dem Mikroskop als ein Gemenge von sehr feinen Nadeln und amorphem Platinsalz erkannt werden kann. Auch aus verdünnten wässerigen Lösungen scheidet sich das Platindoppelsalz bei freiwilligem Verdunsten in krystallinischen Krusten ab, die aus Drusen der erwähnten Nadeln bestehen.

Nachdem die Zusammensetzung des Acetylamins festgestellt und seine Eigenschaften studirt worden waren, wurde zur Bestimmung der Dampfdichte geschritten. Die Berechnung führt, wenn man eine Condensation auf vier Volum. voraussetzt, zu folgenden Zahlen:

4	Vol. Kohlendampf	3,3872
10	„ Wasserstoff	0,6926
2	„ Stickstoff	1,9427

$$\text{Summa } 6,0225 : 4 = 1,505.$$

Die Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfes hatte aber beim Acetylammin ihre besonderen Schwierigkeiten. Die Brauchbarkeit der *Dumas'schen* Methode war hier zweifelhaft, weil man befürchten musste, dass das Acetylammin wegen seines hohen Siedepunctes ($+ 218^\circ$) eine Temperatur von 50° über denselben, nicht ohne theil-

weise Zersetzung vertragen würde, — und dann konnte ich in der Zeit, wo die Bestimmung ausgeführt werden sollte, nicht mehr über 5–6 grmm. reiner Substanz, wie sie bei der *Dumas'schen* Methode nöthig sind, verfügen.

Dem Rathe und den Andeutungen des Herrn Professors *Carl Schmidt* zufolge, wurde der Versuch gemacht, nach einer neuen Methode, die als eine Modification der *Gay-Lussac'schen* angesehen werden kann, die Dampfdichte des Acetylamins zu bestimmen, und zu diesem Zweck ein besonderer, in der am Ende der Abhandlung beigegebenen Tafel gezeichneter Apparat, construiert.

Mittelst dieser, gleich näher zu beschreibenden Vorrichtung gelingt es, das Quecksilber im graduirten Cylinder von oben zu erwärmen, und es wird eine gleichmässige Steigerung der Temperatur bis circa $+ 300^{\circ}$ ermöglicht, ohne dass man von Quecksilberdämpfen belästigt wird.

A ist ein graduirter Glascylinder von 40 Millim. Durchmesser und über einen halben Meter Länge, der ganz mit Quecksilber gefüllt und in der Quecksilberwanne *B* aufgestellt ist. Der Cylinder *A* ist von einem Blechcylinder *C* eng umgeben. In einer Entfernung von 40 Millim. von diesem Cylinder kommt ein zweiter oben geschlossener 300 Millim. langer Blechcylinder *F*, in dessen Deckel zwei in Korken eingefasste Thermometer *a* und *b*, so eingelassen werden, dass sie in verschiedener Höhe dicht am Glase hängen. Der zweite Cylinder ist von einem dritten *E* umgeben, der mit runden Oeffnungen versehen ist, eine Art Kohlenpfanne bildet und einen Durchmesser von 200 Millim. hat. Alle drei Blechcylinder haben in derselben Richtung 20 Millim. breite Einschnitte und der Einschnitt des Cylinders *F*

ist durch zwei in einen Schlitz eingelassene Glasplatten **D** geschlossen. Man kann auf diese Weise, durch die Glasplatten hindurch, den Stand des Quecksilberspiegels im Glascylinder und den Gang der Thermometer beobachten, — während der Cylinder **E** einen Kohlenofen, der Cylinder **F** ein geschlossenes, von beiden Seiten gleichmässig erwärmtes Luftbad bildet, und der Cylinder **C** eine bessere Vertheilung der Wärme im Glascylinder bewirkt.

Ist der graduirte Cylinder mit Quecksilber sorgfältig gefüllt, so lässt man circa 0,100 grm. der zu untersuchenden Substanz in einer gewogenen Glaskugel auf die Oberfläche des Quecksilbers aufsteigen, und fängt an durch glühende, in die Pfanne **E** hineingebrachte Kohlen, das Luftbad **F** langsam zu erwärmen. Man steigert dann allmähig die Temperatur etwas über den Siedepunkt der Substanz, liest nun bei constanter Temperatur und constantem Quecksilberniveau, die Höhe des letzteren ab, notirt den Barometerstand, die Höhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne, und hat somit, indem man das Gewicht der Substanz kennt, alle zur Bestimmung der Dampfdichte erforderlichen Data.

Zwei Correctionen sind hier von besonderer Wichtigkeit; eine wegen der Tension des Quecksilberdampfes, die zweite wegen der Ausdehnung der Quecksilbersäule. Sie sind einander entgegengesetzt und die erste von dem beobachteten Barometerstande in Abzug zu bringen, die zweite demselben zu addiren. Die Correction wegen der Ausdehnung des Glases, die in dem Sinne der letzteren ausfällt, muss auch berücksichtigt werden. Da wir aber keine genauen Bestimmungen der Tension der Quecksilberdämpfe

bei verschiedenen Temperaturen besitzen, weil die von *Avogadro* ausgeführten ⁴⁾ auf völlige Genauigkeit keinen Anspruch machen können, so zog ich es vor, die genannten Correctionen, statt durch Rechnung, durch unmittelbare Beobachtung zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Quantität trockner Luft in den Glascylinder *A* über Quecksilber gebracht und die Temperatur gesteigert; dann der Stand der Thermometer und des Quecksilberspiegels genau bei constanter Temperatur notirt und die gefundene Ausdehnung der Luft mit der berechneten verglichen. Auf diese Weise konnte der Einfluss des ganzen Apparates durch directe Versuche bestimmt und nachdem Beobachtungen in verschiedenen Temperaturen angestellt worden, eine Tabelle für den gebrauchten Apparat entworfen werden. Es zeigte sich aus diesen Bestimmungen, dass die Tension des Quecksilberdampfes zwischen 400° und 200° gering ist, da die deswegen anzubringende Correction bei Temperaturen von $400-150^{\circ}$ von der Correction wegen Ausdehnung der Quecksilbersäule überwogen wird, und dann etwas höher sich ausgleicht, — dass aber von 200° an der Einfluss der Tension der Quecksilberdämpfe viel grösser wird, und über $+250^{\circ}$ sehr rasch und bedeutend zunimmt, so dass man ein schnelles Sinken der Quecksilbersäule im Cylinder wahrnehmen kann. Ich muss übrigens bemerken, das wegen der bedeutenden Höhe der Quecksilbersäule im graduirten Cylinder, sich das hier Gesagte auf einen Druck von circa einer halben Atmosphäre bezieht.

4) *Ann. chim. phys.* T. 49, p. 369.

Ich gehe nun zu den erhaltenen Zahlen über:

Bestimmung der Dampfdichte.

Gewicht der Substanz	0,080 grm.
Gewicht der Glaskugel	0,482 grm.
Temperatur der Beobachtung	+ 221 C.
Beobachtete Cub. Centim. Dampf . .	141.
Höhe der Quecksilbersäule im Cylinder	350,2 Milm.
Barometerstand	753,2 Milm.

Die Correctionen wurden aus folgenden Zahlen abgeleitet:

93 C. C. Luft bei einer Temperatur von + 25° (die Beobachtung wurde beim Abkühlen des Apparates ange stellt), bei einer Länge der Quecksilbersäule im Cylinder von 386,7 Mm. und einem Barometerstand von 742,4 geben bei 0° und 760 Mm. 39,87 C. C.

Bei einer Temperatur von + 221° wurde nun bei einer Höhe der inneren Quecksilbersäule von 346,6 Mm. und demselben Barometerstand von 742,4 Mm. die Luft zu 145,1 C. C. ausgedehnt gefunden.

Die Berechnung giebt für das angegebene Quantum Luft unter dem angeführten Druck und bei der Temperatur von + 221°, 138,65 C. C.

Die Differenz beträgt also 6,45 Cubikcentimetergrade, und da ein Grad meines Cylinders 0,6576 Mm. entspricht, so ist am beobachteten Barometerstande eine Totalcorrection von — 4,24 Mm. anzuführen.

Nach dieser Correction findet man aus den angeführten Daten die Dampfdichte des Acetylamins zu 1,522.

Berechnet 1,505.

Die Genauigkeit der Resultate, bei der hier beschriebenen Methode der Dampfdichtebestimmung, hängt von folgenden Bedingungen ab. 1) Die Beobachtungen müssen bei einer längere Zeit constanten Temperatur und unveränderlichem Quecksilberniveau angestellt werden. 2) Der Glascylinder darf nicht zu weit sein, damit die Cubikcentimetergrade so viel von einander abstehen, dass auch Bruchtheile derselben abgelesen werden können. 3) Die Correctionstabelle muss auf scharfen Beobachtungen basirt sein.

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, so wird, wie ich glaube, die neue Methode der *Dumas'schen* an Genauigkeit nicht nachstehen und sie bietet manche gewichtige Vortheile dar. Man kann nämlich, mit einer sehr geringen Menge Substanz, (circa $\frac{1}{60}$ dessen, was die *Dumas'sche* Methode erfordert) eine Dampfdichtebestimmung ausführen; dann ist es nicht nöthig, die Temperatur 50° über den Siedepunkt der Substanz zu steigern, was bei leicht zersetzbaren Verbindungen von Wichtigkeit ist, — und es ist möglich, mehrere Beobachtungen anzustellen, um aus diesen das Mittel zu nehmen.

Ich muss noch schliesslich hinzufügen, dass bei einer Temperatur von $+300^\circ$ das Quecksilber in der Wanne kaum auf einige vierzig Grad erwärmt war, dass also von einer Belästigung mit Quecksilberdämpfen keine Rede sein kann.

Derivate des Acetylamins.

Wird Acetylamin mit Jodäthyl erwärmt, so verwandelt es sich in eine braune, halb feste, durchsichtige Masse, welche ein Jodid der aethylirten Base ist. Dieses Jodid löst sich in Wasser, und Kalihydrat scheidet aus dieser Lösung ein braunes Oel ab, welches in Alcohol und Aether löslich ist, Kohlensäure an der Luft anzieht, und mit Säuren Verbindungen eingeht, die aber krystallisirt nicht erhalten werden konnten. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung dieses Oels wird durch Platinchlorid ein ziegelrothes, amorphes Pulver gefällt. Das braune Oel ist wahrscheinlich Aethylacetylamin: $\left. \begin{array}{l} C_4H_9 \\ C_2H_5 \\ H \end{array} \right\} N$.

Behandelt man Anilin mit Chlorelayl in zugeschmolzenen Röhren bei $+ 200^\circ$ so wird die Anfangs farblose Mischung tief hlutroth.

Oeffnet man die Röhre nach einigen Stunden, so löst sich ein bedeutender Theil der Flüssigkeit in Wasser auf, während Chlorelayl und Anilin für sich in Wasser fast unlöslich sind. Die wässerige Lösung enthält chlorwasserstoffsäure Salze von Anilin und Acetylanilin. Fällt man nun die Flüssigkeit durch Kalilauge, so erhält man zusammen ölige Tropfen von Anilin und einen hellbraunen Niederschlag von Acetylanilin, der aber durch das Kali, unter Dunklerwerden, dann Farbenänderung in Roth und Violett, schnell zersetzt wird. Man kann das Anilin vom Acetylanilin durch Ammoniak trennen, da das letzte dadurch nicht gefällt wird. Dann wird die gelbe ammoniakalische Lösung zur Trockne eingedampft,

und das chlorwasserstoffsäure Acetylanilin mit absolutem Alcohol ausgezogen. Die alcoholische Lösung dampft man wieder ein, löst das rothgelbe Salz in wenig Wasser, und fällt das Acetylanilin mit Barytwasser.

Der, nach einiger Zeit entstehende, gelbbraunliche Niederschlag muss schnell abfiltrirt werden, denn er erleidet durch Ueberschuss von Barytwasser, bei längerer Einwirkung desselben, eine ähnliche Zersetzung wie durch Kalilauge. Das so erhaltene, mit Wasser ausgewaschene, Acetylanilin stellt ein hellbraunes, geschmack — und geruchloses Pulver dar, das in Alcohol leichtlöslich in Aether und Wasser unlöslich ist. Beim Verdunsten der alcoholischen Lösung krystallisirt es nicht, sondern bleibt als glänzende, spröde, braune Masse zurück. Die alcoholische Lösung reagirt nicht alcalisch. Das Acetylanilin löst sich in Säuren mit gelbrother Farbe auf. Mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak erwärmt, giebt es einen Silberspiegel, mit salpetrigsaurem Silberoxyd entwickelt es reichlich Aldehyd. Das salpetersäure, das schwefelsäure, das chlorwasserstoffsäure, und das oxalsäure Acetylanilin lösen sich in Wasser und Alcohol, bleiben aber beim Abdampfen als syrupartige Massen zurück. Aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung fällt Platinchlorid das Platindoppelsalz als braun - gelbe Flocken. Das Platindoppelsalz ist in heissem Wasser ziemlich löslich, scheidet sich aber beim Erkalten als amorphes Pulver aus. Der mit Wasser und Alcohol gewaschene Niederschlag gab folgende Platinmengen.

I. 0,403 grm. Platinsalz gaben 0,034 Platin.

II. 0,236 grm. Platinsalz gaben 0,070 Platin.

Diese Data führen zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
1 Aeq. Chlorw. Acetylanilin	155,5	— 47,83
2 Aeq. Chlor.	71,0	— 21,81
1 Aeq. Platin	98,56	— 30,36	30,09	29,66
	<hr/>			
	325,06	— 100,00

Das Acetylanilin hat also die Formel $\left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix} \right\} N$ und seine Bildungsweise lässt sich folgendermaassen ausdrücken:



Auch den Amiden entsprechende Verbindungen werden durch das Acetylamin gebildet. Bringt man Buttersäureaether zu einer alcoholischen Lösung von Acetylammoniumoxyd, oder zu reinem Acetylamin und erwärmt, so erstarrt das Ganze zu einem Brei feiner Krystallnadeln. Dass diese Nadeln nicht buttersaures Acetylamin, sondern ein Acetylamid der Buttersäure ($C_8H_7O_2 + \left. \begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix} \right\} N$) sind, geht daraus hervor, dass das erste nicht krystallisirt sondern eine zähe gelbe Masse bildet, dass Buttersäure weder in einer alcoholischen Acetylammoniumoxydlösung, noch in reinem Acetylamin einen Niederschlag hervorbringt, und dass beim Hinzubringen von Buttersäureaether zu Acetylamin Alcoholgeruch wahrgenommen werden kann.

Das Verhalten des Acetylammoniumoxydes in höherer Temperatur war mir schon bekannt als ich eine Notiz von *S. Cloes* über die Einwirkung des Bromelays auf Ammoniak zu Gesichte bekam. Ich will hier die kurze Mittheilung von

Cloes aus dem „Institut“, worin sie allein bis jetzt erschienen, vollständig mittheilen ⁵⁾).

„*M. Cloes* fit réagir dans des tubes de verre scellés à la lampe, une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur l'hydrogène bicarboné bromé. La réaction entre les deux liquides paraît nulle à froid, ils se mélaugent, sans se décomposer; mais si l'on chauffe le mélange en plongeant les tubes qui le renferment dans un bain marie que l'on maintient à la température de 100° , on voit au bout de deux ou trois heures se former un dépôt abondant de bromhydrate d'ammoniaque qui augmente encore par le refroidissement. Après douze heures d'ébullition la réaction paraissant terminée, on laissa refroidir les tubes et on en brisa la pointe effilée. Le dépôt salin qu'ils contenaient fut séparé par le filtre du liquide ammoniacal qui l'imprégnait, ce liquide lui-même soumis à l'évaporation, laissa un résidu solide, deliquescent, qui décomposé à chaud par un mélange de potasse et de chaux vive fournit d'abord un liquide limpide excessivement caustique, ayant une odeur ammoniacale très prononcée, en continuant à chauffer il passe à la distillation un liquide moins fluide qui finit par devenir visqueux.

Le produit condensé dans le récipient n'avait pas les caractères d'un corps pur. Après l'avoir mis en contact pendant 24 heures, avec de la potasse fondue, on le soumit à la distillation. La température s'élève graduellement jusqu'à 140° , point auquel le liquide entre en pleine ébulli-

5) Institut. T. XXIII, p. 213.

tion et distille en partie; au bout de quelque temps le thermomètre continue à monter et indique pour le liquide distillé en dernier lieu un point d'ébullition supérieur à 350° . La partie la plus volatile, recueillie à point, forme à peu près le tiers du liquide brut. Elle fut soumise de nouveau à la distillation et passa presque entièrement entre 140° et 145° . La substance ainsi obtenue possède tous les caractères d'un composé défini. C'est un liquide incolore, très limpide, doué d'une odeur particulière, légèrement ammoniacale. Sa saveur est très caustique, il ramène immédiatement au bleu le papier rouge du tournesol, et sature les acides avec lesquels il forme des sels qui cristallisent généralement avec la plus grande facilité. La composition de cette substance peut être représentée par la formule C_2H_3N ; elle résulte des analyses que *M. Cloes* a faites de la base libre, de son chlorhydrate et du chloroplatinate. Cette nouvelle base, qu'il désigne sous le nom de formyliaque, peut être considérée comme de l'ammoniaque dans laquelle 1 eq. d'hydrogène a été remplacé par 1 eq. de formyle: C_2H . La formyliaque, réagit même à froid, sur les éthers bromhydriques de l'esprit de bois, de l'alcool et de l'huile de pommes de terre; elle produit ainsi les bromhydrates des nouvelles bases liquides dont on peut aisément prévoir la composition. Le liquide brut dont on a séparé la formyliaque par distillation, fournit une seconde base qui bout vers $+ 200^{\circ}$ et que *M. Cloes* croit être l'acetyliaque: C_4H_5N . Les analyses qu'il a faites de cette substance ont donné des nombres qui ne s'accordent pas assez pour qu'il puisse dès à présent lui assigner une composition certaine.

Il en est de même du produit visqueux également basique qui bout à une température supérieure à 300°.

Wir sehen hieraus, dass kaum der Name „Acetylammin“ in der ganzen Mittheilung angeführt ist, und dass *Cloes* nach der Einwirkung von Bromelayl auf alcoholische Ammoniaklösung, durch Destillation des entstandenen Bromids mit Kali-Kalk, hauptsächlich das, bei 145° bis 150° siedende, Formylamin erhalten hat. Die Bildung des Formylamins in diesem Falle lässt sich vielleicht aus der Zersetzung des Acetylammoniumoxydes durch Kalihydrat ableiten, und diese Ansicht kann dadurch unterstützt werden, dass ich einmal, nach Anwendung 80% Weingeists statt absoluten Alcohols bei der angeführten Darstellungsweise des Acetylamminammoniumoxydes, wodurch eine bedeutende Quantität Barythydrat gelöst wurde, eine viel geringere Ausbeute an Acetylammin und in der ersten Destillationsperiode eine Base erhielt, deren schwefelsaures Salz krystallinisch war, und die Analysen desselben, wie des Platinsalzes zu Resultaten führten, welche näher der Formel des Formylamins als der des Acetylammins standen. Wurde aber reines Acetylammoniumoxyd angewandt, so konnte ich ausser Acetylammin, bei dem angegebenen Verfahren keine andere Base erhalten. Andererseits ist es auch möglich, dass die Bildung von Formylamin bei den *Cloes*'schen Versuchen aus einem Gehalt des Bromelayls an der Verbindung $C_2H_2Br_2$ herrühren wird.

Constitution des Acetylamins und der organischen Basen überhaupt.

Die Bildungsweise des Acetylamins, so wie die Eigenschaften dieses substituirtten Ammoniaks im Vergleich mit denen des Acetylammoniumoxydes, nöthigen mich, hier auf die jetzt herrschenden Ansichten über die rationelle Zusammensetzung der organischen Basen etwas näher einzugehen. *Berzelius* war der erste, der eine Theorie über die Constitution der organischen Basen in einer Zeit aufstellte, wo nur die in der Natur vorkommenden Alkaloide bekannt waren. Seine Theorie wird noch heute mehrerseits für den wahrscheinlichsten Ausdruck der rationellen Zusammensetzung der natürlichen Alkaloide gehalten. *Berzelius* betrachtete die organischen Basen als gepaarte Ammoniakverbindungen und leitete ihren basischen Character von dem in ihnen enthaltenen Ammoniak, die Verschiedenheit ihrer Eigenschaften von der Natur des Paarlings ab. Er stützte diese Theorie auf die constanten Analogien, die sich zwischen dem Ammoniak und den natürlichen Alkaloiden in der Aehnlichkeit der Platindoppelsalze, in ihrer Fähigkeit sich direct mit Wasserstoffsäuren zu vereinigen und manchen anderen Verhältnissen herausgestellt haben. Als später mehrere künstliche organische Basen dargestellt wurden, betrachtete man dieselben auch als gepaarte Ammoniakverbindungen, und noch im Jahre 1848 stellte *Hofmann* eine Reihe von Thatsachen zur Unterstützung der *Berzelius-*

schen Theorie zusammen ⁶⁾. Er erinnerte unter anderem an die Bildung vieler organischer Basen durch directe Einwirkung des Ammoniaks (Harnstoff, Thiosinnamin, Thialdin, Furfurin, Amarin u. s. w.) und sprach die Meinung aus, dass die natürlichen Alkaloide in den Pflanzensäften auf ähnliche Weise durch die Wirkung des Ammoniaks auf organische Säuren, auf ätherische Oele und andere indifferente Stoffe gebildet werden. Das Anilin, mit dessen Studium *Hofmann* beschäftigt war, zeigte in allen Verhältnissen eine so vollkommene Analogie mit Ammoniak — die Bildung des Anilinharnstoffs, der den Amidem entsprechenden Anilide u. s. w., war so überraschend, dass man diese Base als eine der Hauptstützen der *Berzelius*schen Theorie betrachtete. Ausser der genannten, existirte noch eine zweite Vorstellungsweise über die Constitution der organischen Basen, die von *Liebig* aufgestellt worden war. *Liebig* betrachtete, auf das Verhalten des Ammoniaks zu Kalium, Quecksilberchlorid und den organischen Säuren gestützt, das Ammoniak als eine Wasserstoffverbindung des Amids, und die organischen Basen als Amide der electro-positiven Radicale. „Wenn die Radicale der organischen Säuren mit Amid verbunden“ sagt *Liebig* ⁷⁾ „ihren sauren Charakter vollständig einbüßen, so ist es wahrscheinlich, dass das Amid mit electro-positiven Radicalen vereinigt, basische Verbindungen geben würde. Und wären wir im Stande, den Sauerstoff im Methyl- und Aethyloxyd durch Amid zu vertreten, so würden wir ohne den geringsten Zweifel Verbindungen ha-

6) Ann. Chem. Pharm. Bd. 67, S. 166.

7) Handw. d. Chemie. 1842. Bd. I, S. 698.

ben, die sich dem Ammoniak ganz ähnlich verhalten und organische Basen von der Zusammensetzung: $C_2H_3 + H_2N$ und $C_4H_5 + H_2N$ bilden würden.“

Zehn Jahre später haben uns die Entdeckungen von *Wurts* gelehrt, dass die speculative Voraussetzung *Liebig's* vollkommen richtig war. Die präsumirten Basen wurden dargestellt, sie zeigten dem Ammoniak höchst ähnliche Eigenschaften und eine merkwürdige Analogie in ihrem chemischen Verhalten; aber die *Liebig's*che Amidtheorie ist kurz darauf, als nur auf eine einzige Abtheilung der organischen Alkalien passend, erwiesen worden.

Als *Dumas* der Pariser Akademie, nach der Entdeckung des Methyl-, Aethyl- und Amylamins über die betreffende Abhandlung von *Adolph Wurts* Bericht erstattete ⁸⁾, erklärte er sie für, mit Methylen, Aethylen und Amylen gepaarte Ammoniak, im Sinne der *Berselius's*chen Auffassungsweise, obgleich der Entdecker derselben sich aus mehrfachen Gründen für die Anschauungsweise von *Liebig* ausgesprochen hat ⁹⁾.

Der theoretische Streit würde vielleicht noch lange gedauert haben, wenn uns nicht die in den Jahren 1850 und 1851 veröffentlichten ausgezeichneten Arbeiten von *August Wilhelm Hofmann* vollständigen Aufschluss über die Constitution der meisten künstlichen organischen Basen gegeben hätten. *Hofmann* hat uns gelehrt, alle vier Aequivalente Wasserstoff im Ammoniumoxyd nach und nach zu eliminiren, und auf synthetischem Wege durch Kohlenwasserstoffradicale

8) *Compt. rend.* Bd. 29, S. 203.

9) *Ann. chim. phys.* Bd. 30, S. 443,

zu ersetzen. Er zeigte dass die meisten flüchtigen organischen Basen substituirte Ammoniake sind, und dass quaternäre, nichtflüchtige Alkaloide entstehen, wenn man alle 4 Aeq. Wasserstoff im Ammoniumoxyd durch Kohlenwasserstoffe ersetzt hat. *Hofmann* verwahrt sich aber dagegen, die Constitution aller organischen Basen unter einem Gesichtspunkte zusammenfassen zu wollen, und glaubt dass in der Classe der natürlichen Alkaloide wahrscheinlich auch gepaarte Ammoniake, im Sinne der *Berselius*'schen Theorie auftreten mögen¹⁰⁾.

Indem ich nun überzeugt bin, dass man alle organischen Basen, die basischen Metallverbindungen ausgenommen, unter einem Gesichtspunkte zusammenfassen kann, und zwar dass sie alle zum Typus des Ammoniumoxydes gehören, glaube ich durch Folgendes diese, bisher nirgends ausgesprochene, Meinung vertheidigen zu können.

Zuerst muss ich wiederholen, was ich schon einmal ausgesprochen habe¹¹⁾, dass die Ammoniake keine basischen Verbindungen sind, sondern neutrale, flüchtige Zersetzungsprodukte der Ammoniumoxyde, der eigentlichen Alkalien vorstellen. Die Ammoniumtheorie hatte schon viel Wahrscheinlichkeit für sich, indem sie uns von dem Isomorphismus und der Aehnlichkeit der Kali, Natron und Ammoniaksalze eine einfache Erklärung gab. Man machte ihr aber hauptsächlich den Vorwurf, dass das Ammoniumoxyd eine hypothetische, nicht darstellbare, Verbindung sei. In der vierten Reihe der *Hofmann*'-

10) Ann. Chem. Pharm. Bd. 74, S. 125.

11) Ann. Chem. Pharm. Bd. 92, S. 57.

schen Basen haben wir zusammengesetzte Ammoniumoxyde kennen gelernt, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig sind. Im Acetylammoniumoxyd haben wir ein Beispiel eines Ammoniumoxydes, in welchem nur ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Kohlenwasserstoffradical ersetzt ist, und welches doch ein sehr beständiges, festes Alkaloid vorstellt. *

Die Vergleichung der Eigenschaften des Acetylamins und des Acetylammoniumoxydes liefert uns einen lehrreichen Beitrag zur Ammoniumtheorie. Die Spaltung in das entsprechende Ammoniak und Wasser erfolgt hier erst bei 150° , während sie beim gewöhnlichen Ammoniumoxyd wahrscheinlich weit unter 0° stattfindet. Die Constitution beider Basen ist aber dieselbe, und ich verliere nicht die Hoffnung, dass es noch einem Chemiker gelingen wird, manche bis jetzt hypothetische Ammoniumoxyde, bei einer niedrigen Temperatur im unzersetzten Zustande zu erhalten. Wir haben weiter gesehen, dass das Acetylamin alle charakteristischen Eigenschaften der Ammoniak-Base, wie Flüchtigkeit, Geruch, Verbindungsfähigkeit mit Säuren u. s. w. besitzt, dass es aber auf trocknes rothes Lackmuspapier keine Reaction ausübt, obgleich es dasselbe durchtränkt; — dass es bei Zutritt von Wasser und Säure den sogenannten Ammoniaksalzen entsprechende Verbindungen liefert, dabei aber seinen eigenthümlichen Charakter völlig einbüsst, indem es durch stärkere Basen als festes, geruchloses, stark alkalisch reagirendes Acetylammoniumoxyd ausgeschieden wird. Diese Verhältnisse können, wie ich glaube, als weitere Stütze für die Richtigkeit der, auch sonst schon so wahrscheinlichen, Ammoniumtheorie betrachtet werden. Wir wollen jetzt die

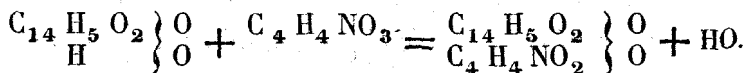
einzelnen Classen der organischen Basen nacheinander durchgehen.

Die flüchtigen organischen Basen sind als substituirte Ammoniak (d. h. als bei gewöhnlicher Temperatur zersetzbare Ammoniumoxyde), durch ihre Bildungsweise, ihre Eigenschaften und ihr chemisches Verhalten vollkommen erwiesen worden — ich brauche mich daher bei dieser Abtheilung nicht länger aufzuhalten, da doch über die Constitution derselben völlige Einstimmigkeit herrscht.

Die natürlichen Alkaloide werden, wie oben schon angeführt worden, meistens als sogenannte gepaarte Ammoniakverbindungen betrachtet, und hier müssen wir auf das Wesen der Paarungs-Erscheinungen zurückkommen.

Man spricht jetzt allgemein in der organischen Chemie von einer Paarlingstheorie und glaubt durch diesen Namen eine Vorstellung von der rationellen Zusammensetzung verschiedener Verbindungen gewonnen zu haben. Man hat hier, wie es schon oft vorgekommen ist, Factum und Theorie zusammengeworfen, und die Erscheinungen selbst, als Theorie der Erscheinungen aufgestellt. Die Paarung ist ein Factum und zwar ein Factum der gewöhnlichsten chemischen Verbindung; es ist eine Vereinigung zweier Stoffe, von denen der eine deutlich ausgesprochene electrochemische Eigenschaften besitzt, der andere ganz indifferenter Natur ist. Die electrochemischen Eigenschaften des ersten werden natürlich durch das Hinzutreten des zweiten nicht neutralisirt, — war er eine Säure, so bleibt er eine Säure, besass er basische Eigenschaften, so bleibt er eine Basis. Das Charakteristische der Paarung ist die zurückbleibende Verbindungsfähigkeit der entsprechenden Säure-

ren mit Basen, der entsprechenden Basen mit Säuren, ohne dass der Paarling ausgeschieden wird. Diess ist das factische; — von der rationellen Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen kann man aber dadurch keine Vorstellung gewonnen haben, und jedenfalls verstehe ich nicht was eine Paarlingstheorie bedeuten soll. Die Bildung und Zusammensetzung gepaarter Verbindungen kann aber leicht erklärt werden, wenn man sich daran erinnert, dass dieselben meistens unter Austritt von Wasser entstehen, wenn man die gepaarten Verbindungen als Substitutionsverbindungen betrachtet und die *Gerhardt'sche* Auffassungsweise mancher Familien organischer Verbindungen, als dem Typus des Wassers angehörend, auf dieselben anwenden will. So wäre die Hippursäure z. B.



Benzoessäure Glycocoll Hippursäure

ein doppeltes Atom Wasser in welchem ein Aequivalent Wasserstoff, durch die um ein Aeq. Sauerstoff ärmere Benzoessäure, das zweite Aequivalent Wasserstoff, durch ein um ein Aeq. Sauerstoff ärmeres Glycocoll ersetzt ist. Diess scheint mir beispielsweise der wahrscheinlichste Ausdruck für die Constitution vieler gepaarter Verbindungen zu sein und ich glaube dass die sogenannten gepaarten Ammoniakverbindungen geradezu substituirte Ammoniumoxyde sind, in welchen der Wasserstoff ganz oder theilweise durch sauerstoffhaltige Substanzen vertreten ist. Ueberhaupt hat seit der Zeit, wo die Existenz homologer Gruppen in der organischen Chemie ausser Zweifel gesetzt worden ist, die Annahme viel an

Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass die organischen Verbindungen nach gewissen Typen durch Substitution gebildet werden, — und man wird es zugeben müssen, dass die neue, besonders von *Gerhardt*, *Williamson* und *Chancel* ausgebildete Typentheorie, grosse Einfachheit in die Classification organischer Verbindungen und die Erklärung ihres chemischen Verhaltens bringt. Man wird jetzt auch die Annahme eines Doppelatoms Wasser als besonderen Typus nicht mehr so anomal finden, nachdem man sich überzeugt hat, dass bei Zersetzungsprocessen organischer Verbindungen, fast immer eine paare Anzahl von Wasseratomen, wie eine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen in Bewegung gesetzt wird. *H. Will* hat diese Thatsache in einem schönen Aufsätze „Zur Theorie der Constitution organischer Verbindungen“ scharfsinnig hervorgehoben und durch viele treffende Beispiele unterstützt¹²⁾.

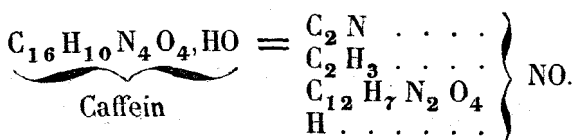
Die Annahme, dass alle organischen Basen zum Typus des Ammoniumoxydes gehören, kann noch durch die Thatsache unterstützt werden, dass nur stickstoffhaltige organische Substanzen basische Eigenschaften besitzen. Das Methyl-Aethyl-Glycerioxyd u. s. w. sind keine Basen und ihre Verbindungen mit Säuren keine Salze. Hat man denn je alkalische Reaction an denselben wahrgenommen? verbinden sie sich denn direct mit Säuren? werden sie durch stärkere Basen aus ihren Verbindungen ausgeschieden? Nein. — Kohlen-saures Aethyloxyd müsste, wenn es ein Salz wäre, durch eine alcoholische Lösung irgend einer Säure unter Aufbrausen zersetzt werden. Alle Aethersalze müssten mit einer alcoho-

12) Ann. Chem. Pharm. Bd. 91, S. 257.

lischen Schwefelsäurelösung behandelt, schwefelsaures Aethyloxyd und freie Säure geben — und doch kann keines von diesen Merkmalen wahrgenommen werden. Dass man die Aether als Basen betrachtet hat in einer Zeit, wo man in der organischen Chemie nach Analogien mit der anorganischen suchte, um wenigstens einige Stütz- und Ausgangspunkte zu finden — ist kein Wunder, dass man aber jetzt, wo sich doch die organische Chemie zu einer selbständigen Wissenschaft emporgeschwungen hat, diese Betrachtungsweise noch festhält, diess ist merkwürdig genug. Die Aether, die Alkohole und die Aethersalze gehören wahrscheinlich zum Typus des Wassers. Man muss aber den Unterschied zwischen electropositiven und basischen Eigenschaften nicht vergessen. Niemand wird das Kalium oder das Aethyl für eine Basis, den Sauerstoff oder das Benzoyl für eine Säure betrachten, obgleich die ersten electropositiv, die zweiten electronegativ sind. Man mag in eine aus Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende organische Verbindung so viel Aethylaequivalente einführen als man will, man wird immer stärker electropositive Verbindungen erhalten aber keine Basen. Wird man aber in einer neutralen Verbindung, die zum Ammoniaktypus gehört, etwa im Oxamid, den Wasserstoff durch Aethyl ersetzen, so wird ohne Zweifel eine Basis das Endprodukt der Substitution sein.

Die Alkaloide, welche mehr als ein Aequivalent Stickstoff enthalten, können entweder Nitrosubstitutionen sein, oder durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Cyan und andere stickstoffhaltige Substanzen entstehen. Bei den natürlichen Alkaloiden kommen Nitrosubstitute wahrscheinlich sel-

ten vor, weil sich diese Körperclassen gewöhnlich durch explosive Eigenschaften auszeichnen, was bei natürlichen Alkalien bisher nicht beobachtet worden ist. Eine Andeutung eines Cyansubstitutes ist uns beim Caffein durch *Rochleder's* Arbeiten gegeben worden ¹³⁾. Das Caffein kann als ein Ammoniumoxyd angesehen werden, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Cyan, ein zweites durch Methyl und ein drittes durch eine sauerstoff- und stickstoffhaltige Atomgruppe: $C_{12} N_7 N_2 O_4$ ersetzt ist, welche durch Oxydation in Amalinsäure übergeht.



Am öftersten werden wohl bei den mehrere Stickstoffequivalente enthaltenden organischen Basen, Substitutionsproducte vorkommen, in welchen der Wasserstoff durch neutrale sauerstoff- und stickstoffhaltige Substanzen vertreten ist. Dass überhaupt bei den natürlichen Alkaloiden ein Theil des Wasserstoffes manchmal durch Alcoholradicale ersetzt ist, davon überzeugt uns das stetige Auftreten flüchtiger Ammoniake, wie z. B. das des Methylamins und Propylamins unter den Zersetzungsproducten des Codeins (*Anderson*) ¹⁴⁾, des Narcotins (*Reynoso*) ¹⁵⁾ und des Caffeins (*Wurts*) ¹⁶⁾.

13) Ann. Chem. Pharm. Bd. 69, S. 120 u. Bd. 71, S. 1.

14) Ann. Chem. Pharm. Bd. 77, S. 376.

15) Comp. rend. T. 34. p. 795. 1852.

16) Dasselbat T. 30. p. 9. 1850.



Thesen.

1) *Jede wissenschaftliche Bildung müsste eigentlich in dem elementaren Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik ihren Anfang nehmen.*

2) *Die Kenntniss der griechischen und lateinischen Sprache ist für den Naturforscher ganz unwesentlich.*

3) *Die Frage über die Bildungsstätte der Gallenbestandtheile ist noch nicht entschieden; die Voraussetzung, dass sie in der Leber entstehen, hat nicht mehr Wahrscheinlichkeit für sich, als die, dass sie im Blute gebildet werden.*

4) *Die Fermente spielen bei den Fermentationsprocessen eine ähnliche Rolle wie das Stickoxyd bei der Schwefelsäurebildung.*

5) *Die Stickstoffbestimmung nach der Methode von Varentrapp und Will ist, wenn sie nur angewendet werden kann, immer der Dumas'schen Bestimmungsweise vorzuziehen.*

6) *Das ameisen-saure Kali oder Natron kann bei acuten Sublimatvergiftungen bessere Dienste leisten, als alle bis jetzt vorgeschlagene Gegenmittel.*

