

durch Lösen von Silberoxyd in heißer wässriger Nitropopulinsäure <sup>Nitropopulinsäure.</sup> bereitet, bildet kleine körnige Krystalle, bei 100° getrocknet  $\text{AgO}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$ . Das neutrale Barytsalz, bei 100° getrocknet  $\text{BaO}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$ , wird erhalten, indem man zu einer heißen wässrigen Lösung der Säure eine heiße Lösung von Aetzbaryt setzt, so lange der anfangs entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder löst, und bildet beim Erkalten des Filtrats kleine körnige Krystalle; bei dem vollständigen Ausfällen einer heißen Lösung von Nitropopulinsäure mit Aetzbaryt entsteht ein aus kleinen Krystallen bestehender, in heißem Wasser nur wenig löslicher Niederschlag, im leeren Raum oder bei 100° getrocknet  $2 \text{BaO}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_{13}$ . Das neutrale und das basische Bleioxydsalz sind unlösliche pulverige Niederschläge.

Bei gleicher Behandlung, wie oben angegeben, lieferten die Zweige von *Populus nigra* Nitropopulinsäure und viel Pikrinsäure. *Salix Russelliana* ergab nur Oxalsäure und Pikrinsäure, ebenso *Cytisus laburnum*, *Sycietenia mahagoni*, *Pyrus malus*, *Crataegus oxyacantha*, *Ribes nigrum*, *Betula alnus*, *Ulex europaeus*, *Calluna vulgaris*, die Wurzel von *Curcuma longa*, der Samenextract von *Bixa orellana*, *Sambucus nigra*, *Cytisus scoparius* (*Spartium scoparium L.*). Die Extracte von *Quercus robur* und *Betula alba* gaben nur Oxalsäure.

Vermischt man, nach Hinterberger (1), die alkoholischen Auflösungen von salzs. Chinin und Quecksilberchlorid, so entsteht ein körnig krystallinischer, in kaltem Alkohol, wie auch in Aether und Wasser sehr schwerlöslicher Niederschlag, der nach der Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HgCl}$  zusammengesetzt ist. <sup>Organische Basen. Chinin.</sup>

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 201; Wien. Acad. Ber. VI, 104 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 426; Pharm. Centr. 1851, 280.

Chinin.

Verdunstet man, nach Arppe (1), eine Auflösung von Chinin in saurem weins. Kali, so schieft ein Gemenge von saurem weins. Kali und einem krystallinischen Chininsalz, aber kein Doppelsalz, an. Neutralisirt man die chininhaltige Lösung mit Kali, so erhält man zuerst feine Nadeln von weins. Chinin, dann saures Kalisalz und zuletzt neutrales weins. Kali. Das neutrale weins. Chinin erhält man leicht durch Vermischen von schwefels. Chinin mit neutralem weinsaurem Kali, wo ein krystallinisches Pulver niederfällt, von neutraler Reaction, in Wasser schwerlöslich, ohne Zersetzung schmelzbar. Es scheint wasserfrei zu sein, sofern es bei 130 bis 145° nur 1,5 pC. Wasser verlor. Arppe fand darin, durch Ausfällung mittelst Kali, 79 pC. Chinin; das Salz ist demnach entweder =  $4 \text{ C}_{20}\text{H}_{12}\text{NO}_2$ , 2 HO,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  (mit 81,2 pC. Base) oder =  $2 \text{ C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ , 2 HO,  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{10}$  (mit 80,5 pC. Chinin). — Eine neutrale Auflösung von Chinin in Weinsäure liefert durch Verdunsten eine gummiähnliche Masse; bei überschüssiger Säure krystallisirt ein saures, äußerst leicht lösliches Salz, dessen Lösung blau und roth opalisirt.

Cinchonin.

Für das in gleicher Weise, wie das entsprechende Chininsalz (S. 465), dargestellte Cinchonin-Quecksilberchlorid fand Hinterberger (2) die Formel  $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ , 2 HCl, 2 HgCl. Das Salz bildet kleine Krystallnadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sind, aber ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, erwärmtem wässrigem Weingeist und in kalter concentrirter Salzsäure. — Nach späteren Versuchen von Hinterberger (3) enthält indessen dieses Cinchonin-Quecksilberchlorid das Salz des von Hlasiwetz (4) im käuflichen Cinchonin aufgefundenen Cinchotins beigemengt.

(1) J. pr. Chem. LIII, 331; Pharm. Centr. 1851, 820. — (2) In der S. 465 angef. Abhandl. — (3) Wien. Acad. Ber. VII, 432 (1851, October); Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 311; J. pr. Chem. LVI, 144. — (4) Jahresber. f. 1850, 420.

Durch directe Behandlung von Cinchonin mit Weinsäure erhält man, nach Arppe (1), nur eine gummiartige Salzmasse; durch Neutralisiren von saurem weins. Kali mit der Base bilden sich aber grofse büschelförmige Krystallnadeln, die sich nur schwierig in Wasser lösen und ihr Krystallwasser (4,6 pC.) bei 100 bis 120° verlieren. Aus ihrer Lösung wird durch Kali das Cinchonin vollkommen ausgefällt. Das Salz ist entweder =  $4 C_{20}H_{12}NO$ ,  $2 HO$ ,  $C_8H_4O_{10}$  +  $4 HO$  oder =  $2 C_{38}H_{22}N_2O_2$ ,  $2 HO$ ,  $C_8H_4O_{10}$  +  $4 HO$ .

Cinchonin.

Hirschberg (2) erinnert an von ihm bei der Bereitung des Cinchonins im Grofsen gemachte Erfahrungen, wonach er, neben schwefels. Cinchonin, bei der zweiten Krystallisation grofse demantglänzende, viel schwerere Krystalle erhielt, die beim Trocknen im Kerne undurchsichtig wurden. Er glaubt hiernach die von Hlasiwetz (3) erwähnte und *Cinchotin* genannte Base in Händen gehabt zu haben. Vielleicht war es auch Chinidin.

Cinchotin.

H. Hirzel (4) empfiehlt zur Reinigung des Morphins, das unreine Präparat in heifsem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufzulösen, und die gefärbte Flüssigkeit dann mit einem gröfseren Ueberschufs an Salzsäure zu vermischen, wo das salzs. Morphin krystallinisch abgeschieden wird. Man presst aus, löst sodann in heifsem Wasser, unter Zusatz von  $\frac{1}{3}$  des Volums an Alkohol, und versetzt mit Ammoniak, wo das Morphin in glimmerartigen Blättchen gefällt wird, die man derselben Operation noch mehrmals unterwirft, bis das Präparat weifs ist.

Morphin.

Roder (5) beschreibt zur Darstellung von Morphin ein Verfahren (Entfärben des wässerigen Opiumauszugs mit Zinnchlorür und Fällen des Morphins mit Ammoniak), welches

(1) In der S. 466 angef. Abhandl. — (2) Pharm. Centr. 1851, 175. — (3) Jahresber. f. 1850, 420. — (4) Zeitschr. Pharm. 1851, 6. — (5) Aus den Mitth. des Schweizer Apothekervereins II. Jahrg., 38, in Pharm. Centr. 1851, 368.

Morphin. im Wesentlichen mit dem früheren von Wittstock (1) übereinkommt.

Vermischt man, nach Hinterberger (2), eine wässrige Lösung von salzs. Morphin mit Quecksilberchlorid im Ueberschufs, so erhält man einen reichlichen krystallinischen Niederschlag, und aus dem Filtrat scheiden sich nach längerer Zeit seideglänzende Krystallbüschel derselben Verbindung aus. Sie ist in kaltem Wasser, Weingeist oder Aether sehr schwer löslich; ihre Auflösung in concentrirter Salzsäure liefert beim Stehen über Aetzkalk bisweilen große, glasglänzende Krystalle. Durch die Analyse fand Hinterberger die Formel  $C_{34}H_{19}NO_6$ , HCl, 4 HgCl.

Vermischt man, nach Arppe (3), eine Auflösung von saurem weins. Kali mit Morphin bis zur Neutralisation, so scheidet sich anfangs saures weins. Kali, sodann warzenähnliche Krystalle von weins. Morphin und zuletzt neutrales weins. Kali aus. Durch Digestion von Morphin mit Weinsäure bis zur neutralen Reaction erhält man dieselben warzenförmigen Krystallgruppen, die aus concentrisch zusammengewachsenen Nadeln bestehen. Sie verwittern schon bei  $20^\circ$ , verlieren aber den ganzen Krystallwassergehalt (6,8 pC.) erst bei  $130^\circ$ . Das Salz hat, nach Arppe's Wasserbestimmung, die Formel  $2 C_{34}H_{19}NO_6$ , 2 HO,  $C_8H_4O_{10}$  + 6 HO. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol; die wässrige Lösung wird weder von ätzenden noch von kohlens. Alkalien gefällt und von Chlorcalcium erst auf Zusatz von Aetzkali, aber nicht von Ammoniak. Erhitzt man das Salz auf 130 bis  $140^\circ$ , so zeigt es noch eine Stunde nach der Abkühlung fortdauernde electriche Polarität, sofern kleine Körnchen des zu einem weissen Mehl zerfallenen Salzes allmählig zollweit herausgeschleudert werden. Bei wiederholtem Erhitzen zeigt sich dieselbe Erscheinung, wiewohl schwächer. — Das saure weins. Morphin

(1) Handbuch der Pharm. von Geiger u. Liebig, 5. Aufl., 1190. —

(2) In der S. 465 angef. Abhandl. — (3) In der S. 466 angef. Abhandl.

ist schwerlöslicher als das neutrale Salz und krystallisirt leicht, beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von gleichen Aequivalenten Morphin und Weinsäure, in 2 bis 3 Linien langen, büschelförmig neben einander stehenden, platten rectangulären Prismen. Das Salz verliert ohne Zersetzung, die etwas unter  $140^{\circ}$  stattfindet, nur etwa 2 pC. Wasser; das lufttrockene Salz hat die Formel  $C_{34}H_{19}NO_6$ ,  $HO, HO, C_8H_4O_{10} + HO$ .

Morphin.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Th. Wertheim (1) enthält das Opium neben dem gewöhnlichen Narcotin noch zwei andere mit demselben homologe organische Basen, welche in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich sind und auch in derselben Weise wie das gewöhnliche Narcotin aus dem Opium gewonnen werden. Mit Kalihydrat bei  $200^{\circ}$  behandelt, liefern sie die homologen Basen Methyl-, Aethyl- und Propylamin, weshalb Wertheim dafür die Namen Methyl-, Aethyl- und Propyl-narcotin vorschlägt. — Hinterberger (2) hat nun noch das Anfangsglied dieser Narcotinreihe aufgefunden und durch die Analyse des Quecksilberdoppelsalzes die Formel festgestellt. Wir hätten sonach :

Narcotin.

		liefert
$C_{43}H_{21}NO_{14}$	Narcotin v. Hinterberger	$NH_3$ ? Ammoniak
$C_{44}H_{23}NO_{14}$	Methyl-Narcotin	$C_2H_5N$ Methylamin
$C_{46}H_{25}NO_{14}$	Aethyl-Narcotin	$C_4H_7N$ Aethylamin
$C_{48}H_{27}NO_{14}$	Propyl-Narcotin	$C_6H_9N$ Propylamin

Die frühere Angabe von Wertheim (3), wonach das Narcotin mit Kalihydrat Propylamin liefere, bezieht sich demnach nicht auf das dritte (bisher bekannte), sondern auf das vierte Glied dieser Reihe.

Das von Hinterberger untersuchte Narcotin stammte aus der Fabrik von Morson in London; es bildete farblose, halbzolllange, mit glatten glänzenden Flächen verse-

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 109 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 431; Pharm. Centr. 1851, 918. — (2) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1850, 481.

*Narcotin.* hene Prismen von der Dicke eines Rabenfederkiels. Das Quecksilberdoppelsalz war nach der Formel  $C_{42}H_{21}NO_{14}$ ,  $HCl$ ,  $HgCl$  zusammengesetzt. — Behandelt man, nach Wertheim, Methylnarcotin mit Schwefelsäure und Braunstein, so entsteht neben einer reichlichen Menge von Opiansäure eine große Menge einer dem Wöhler'schen Cotarnin sehr ähnlichen Basis von der Formel  $C_{24}H_{13}NO_6$ ; ihr Quecksilberdoppelsalz ist =  $C_{24}H_{13}NO_6$ ,  $HCl$ ,  $2HgCl$ . Wertheim vermuthet hiernach, daß auch eine homologe Cotarninreihe existire. Die von Wertheim in Betreff der Constitution des Opianins ausgesprochenen Ansichten haben mit der Aenderung der Formel des letzteren (vergl. S. 471) ihre Bedeutung verloren.

*Opianin.* Im ägyptischen Opium ist noch eine neue Base aufgefunden worden. Kugler (Apotheker in Wien) fällte, zur Darstellung von Morphin, den wässerigen Auszug von ägyptischem Opium mit Ammoniak. Der mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschene und getrocknete Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und mittelst Thierkohle entfärbt, wo neben Morphin ein dem Narcotin ähnlicher Körper auskrystallisirte, der durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von ersterem getrennt wurde. Hinterberger (1) hat nun nachgewiesen, daß die von Kugler für Narcotin gehaltene Base eine neue ist, welche er *Opianin* nennt. Dieses krystallisirt in langen, farblosen, durchsichtigen, diamantglänzenden Nadeln, die nach den Messungen von Schabus dem rhombischen System angehören. Das aus dem salpeters. Salz durch Ammoniak abgeschiedene Opianin ist ein weißes, zartes Pulver, geruchlos, in alkoholischer Lösung stark bitter schmeckend; es ist unlöslich in Wasser und nur in einer sehr großen Menge kochenden Weingeists auflöslich; beim Erkalten krystallisirt es wieder vollständig heraus. Die alkoholische Auflösung reagirt alkalisch und wird, ebenso wie die der Salze, durch Ammoniak und

(1) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl.

fixe Alkalien in weissen Flocken gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert, von Salpetersäure wird es mit gelber Farbe gelöst; seine Lösung in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure ist anfangs blutroth, dann lichtgelb. Die Analyse führte zur Formel  $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$  (1). — Eine alkoholische Auflösung von salzs. Opianin giebt mit wässerigem Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der ausgewaschen und in einem Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. concentrirter Salzsäure aufgelöst nach vorsichtigem Zusatz von Wasser und Erwärmen in concentrisch vereinigten Krystallnadeln von der Formel  $C_{66}H_{36}N_2O_{21}$ , HCl, HgCl anschieft. Das Opianinplatinodoppelsalz ist, bei Ueberschufs von Platinchlorid, leicht zersetzbar. Nach Hinterberger's Versuchen an Katzen ist das Opianin ein dem Morphin in der Wirkung nahe stehendes Narcoticum.

Opianin.

Aus einer gesättigten Lösung von saurem weins. Kali und Strychnin, so wie aus einer neutralen Lösung von Strychnin in Weinsäure erhält man, nach Arppe (2), zolllange glänzende Krystalle von neutralem weins. Strychnin. Das Salz ist löslich in Wasser und wässerigem Weingeist, verwittert an der Luft, verliert bei  $130^\circ$  sein Krystallwasser und wird bei  $150^\circ$  noch nicht zersetzt. Nach einem Versuch von Arppe verliert das Salz bei  $130^\circ$  7,58 pC. Wasser; die Formel  $2 C_{42}H_{22}N_2O_4, 2 HO, C_8H_4O_{10} + 8 HO$  verlangt 8,09 pC., dieselbe mit 1 At. HO weniger, nur 7,15 pC. Ein Doppelsalz von weins. Kali mit weins. Strychnin konnte Arppe so wenig als Nicholson und Abel (3) hervorbringen. Kali und Ammoniak fallen aus dem weins. Strychnin die Base aus. Chlorcalcium giebt damit keinen Nieder-

Strychnin.

(1) In einer vorläufigen Notiz über das Opianin (Wien. Acad. Ber. VI, 109 (1851, Januar); Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 207; J. pr. Chem. LIII, 431; Pharm. Centr. 1851, 480) stellte Hinterberger die Formel  $C_{66}H_{36}NO_{23}$  auf, sofern durch Verbrennung mit Natronkalk nur die Hälfte des Stickstoffs (2,22 statt 4,45 pC.) als Ammoniak erhalten wurde. — (2) In der S. 466 angef. Abhandl. — (3) Jahresber. f. 1849, 380.

schlag. — Das *saure weins. Strychnin* ist etwas schwerer löslich und giebt erst nach einiger Zeit mit Kali eine Fällung. Es verliert sein Krystallwasser vollständig erst bei  $125^{\circ}$  (gefunden 10,1 pC). Die Formel  $C_{42}H_{22}N_2O_2$ , 2 HO,  $C_8H_4O_{10} + 6 HO$  verlangt 10,0 pC.

**Brucin.** Vermischt man, nach Hinterberger (1), eine Auflösung von salzs. Brucin in starkem Alkohol mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid, so erhält man einen Krystallbrei, aus dessen Auflösung in etwas Weingeist und concentrirter Salzsäure beim langsamen Abkühlen sich lange farblose Nadeln abscheiden, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{16}H_{26}N_2O_8$ , HCl, 2 HgCl entspricht.

**Atropin.** Hinterberger (2) versuchte auch die Darstellung des Atropin-Quecksilberchlorids, er erhielt aber stets, selbst bei starker Abkühlung, einen weissen, bald pflasterartig zusammenballenden Niederschlag. Er konnte, so wenig wie *Planta* (3), ein Atropinsalz zum Krystallisiren bringen. Durch Einleiten von Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von Atropin erhält man eine blutrothe, nach dem Verdunsten des Alkohols syrupdicke, in Wasser unlösliche Flüssigkeit.

**Piperin.** Ueberläßt man, nach Hinterberger (4), eine mit Salzsäure schwach angesäuerte Auflösung von 1 Th. Piperin und 2 Th. Quecksilberchlorid in Alkohol mehrere Tage sich selbst, so bilden sich nach und nach glänzende und durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche nach Schabus dem triklinometrischen System angehören. Sie werden an der Luft sowie bei  $100^{\circ}$  etwas dunkler gelb, ohne aber ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit einzubüßen; sie sind in Wasser unlöslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure und kaltem Alkohol, leichter in heißem Weingeist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_{70}H_{37}N_2O_{10}$ , HCl + 2 HgCl + 2 HO.

(1) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (2) Ebendasselbst. — (3) Jahresber. f. 1850, 433. — (4) In der S. 465 angef. Abhandl.

Planta (1) hat das früher von D. Maclagan und T. G. Tilley (2) analysirte *Bebeerin* näher untersucht und seine Zusammensetzung festgestellt. — Diese in England als billigeres Surrogat des Chinins verwendete organische Base wurde 1834 von Dr. Rodie in der Rinde von *Nectandra Rodiei Schomb.* entdeckt, einer Laurinee, die in Demerara den Namen Bebeeru führt. Planta stellte das reine Bebeerin aus dem käuflichen sehr unreinen schwefels. Salz der Base dar, indem er unreines, mit Ammoniak gefälltes *Bebeerin* in Essigsäure löste und das mit essigs. Bleioxyd versetzte klare Filtrat mit Kali ausfällte. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wurde mit Aether erschöpft, der Aether verjagt und die concentrirte alkoholische Lösung der Base in kaltes Wasser gegossen, wo sich reines Bebeerin ausscheidet.

Es ist ein farb- und geruchloses, luftbeständiges, sehr electrishes Pulver, welches bei 180° ohne Gewichtsverlust zu einer glasigen Masse schmilzt. Es reagirt alkalisch und sättigt die Säuren vollständig, ohne jedoch damit krystallisirbare Salze zu bilden. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich, fast in jedem Verhältnifs in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Base entspricht der Formel  $C_{33}H_{21}NO_6$ . Das Platindoppelsalz ist =  $C_{33}H_{21}NO_6, HCl, PtCl_2$ . Das salzs. Bebeerin giebt mit ätzenden und kohlen. Alkalien weisse, flockige, im Ueberschufs des Fällungsmittels nur schwierig lösliche Niederschläge; auch von zweifach-kohlen. und phosphors. Natron, von Platin- und Gold- und Quecksilberchlorid, Natrium-Iridiumchlorid, Kalium-Quecksilberjodid, Schwefelcyankalium und Jodkalium, Jodtinctur, Pikrinsäure und Gerbsäure wird es gefällt.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVII, 333; Phil. Mag. [4] I, 114; J. pr. Chem. LII, 287; Pharm. Centr. 1851, 242; Instit. 1851, 126. — (2) Edinb. Phil. Trans. XV, Part III; Edinb. med. and surg. Journ. Nr. 163; Ann. Ch. Pharm. LV, 105.

**Bebeerin.** Nach Hinterberger (1) giebt eine mit Salzsäure angesäuerte wässrige Auflösung von Bebeerin mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der aber beim Kochen mit Wasser zu einer grünen, harzartigen Masse zersetzt wird.

**Berberin.** Eine kochend heisse Mischung alkoholischer Auflösungen von Berberin und Quecksilberchlorid, die mit Salzsäure angesäuert sind, setzt, nach Hinterberger (2), beim Erkalten lebhaft gelbgefärbte seidenglänzende Nadeln von Berberin-Quecksilberchlorid,  $C_{42}H_{18}NO_9$ ,  $HCl$ ,  $HgCl$  ab, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in ein anderes Salz von der Formel  $C_{42}H_{18}NO_9$ ,  $HCl$ ,  $2 HgCl$  sich umwandelt.

**Caffein.** H. J. Versmann (3) mischt, zur Darstellung von Caffein, das Pulver von 10 Pfund Caffee mit 2 Pfund Aetzkalk, der vorher gelöscht ist, und erschöpft das Gemenge im Verdrängungs-Apparate mit Weingeist von  $80^\circ$  nach Richter; die extrahirte Masse wird getrocknet, nochmals feingepulvert und zum zweitenmal mit Weingeist ausgezogen. Von den klaren Auszügen destillirt man den Weingeist ab, und verdampft die wässrige, vom obenaufschwimmenden Oel getrennte Flüssigkeit zur Krystallisation, wo unreines Caffein anschieft, das durch Pressen und Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt wird. Bei Anwendung von 100 Pfund Caffee erhielt er 6 Unzen und 4 Scrupel Caffein, also etwas über  $\frac{1}{4}$  pC.

Vermischt man, nach Hinterberger (4), eine mit Salzsäure angesäuerte weingeistige Auflösung von Caffein mit einer wässrigen Auflösung von Quecksilberchlorid, so erhält man die schon von Nicholson (5) beschriebene Verbindung  $C_{16}H_{10}N_4O_4$ ,  $2 HgCl$ , aber keine dem Platindoppelsalz entsprechend zusammengesetzte.

(1) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (2) Ebendasselbst. — (3) Arch. Pharm. [2] LXVIII, 148; Pharm. Centr. 1851, 889. — (4) In der S. 466 unter (3) angef. Abhandl. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 634.

Rochleder (1) giebt in einer vorläufigen Mittheilung Theobromin. an, er habe, gemeinschaftlich mit Hlasiwetz, durch Oxydation des Theobromins mittelst einer Grove'schen Säule aus 9 Elementen einen Körper von der Formel  $C_{12}H_8N_2O_{16}$ , und mittelst Bleihyperoxyd und Schwefelsäure einen amorphen Körper von der Formel  $C_{12}H_{13}N_3O_{12}$  erhalten. Die Auflösung des letzteren giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak, weshalb Rochleder geneigt ist, ihn als  $C_{12}H_8N_2O_{10} + NH_4O + HO$  zu betrachten, d. h. als das Ammoniaksalz einer der Inosinsäure ( $C_{10}H_6N_2O_{10}$ ) homologen Säure.

W. Bastick (2) will aus den Blüten von *Arnica* Arnica. *montana* eine nicht flüchtige, stark alkalisch reagirende, schwach bittere, nach Bibergeil riechende organische Base dargestellt haben; das salzs. Salz krystallisire in sternförmig gruppirten Nadeln. Das von ihm angewendete Verfahren sei dasselbe, wie zur Gewinnung des (ebenfalls noch problematischen) Lobelins (3).

Die wichtige Untersuchung über die Producte der Organ. Basen im Oleum animale Dip- pelii. trocknen Destillation thierischer Materien, über welche wir schon früher (4) berichtet haben, ist von Anderson (5) mit einem ungewöhnlichen Aufwand an Material noch weiter ausgedehnt worden. Er unterwarf 250 Gallonen (etwas mehr als eine Tonne) rohes Knochenöl in einer großen gufseisernen Retorte auf einmal der Destillation bei guter Abkühlung. Die bei schwacher Hitze zuerst übergehenden 20 Gallonen, die für sich aufgefangen wurden, bestanden aus etwa gleichen Volumen eines sehr flüchtigen Oeles und Wasser, welches Schwefelammonium, cyanwasserstoffis. und kohlen. Ammoniak, sowie eine kleine Menge sehr

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXIX, 124; Pharm. Centr. 1851, 949. —

(2) Pharm. J. Trans. X, 386. — (3) Jahresber. f. 1850, 437. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 651. — (5) Edinb. Phil. Trans. XX, P. II, 247; Phil. Mag. [4] II, 457; Ann. Ch. Pharm. LXXX, 44; J. pr. Chem. LIV, 36; Pharm. Centr. 1851, 913; J. pharm. [3] XXI, 157; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 332.

Organ. Basen  
im Oleum  
animale Dip-  
pellii.

flüchtiger Basen gelöst enthielt. Das nach dieser ersten Portion übergehende Oel wurde fractionirt in verschiedenen Gefäßen aufgefangen, und für die weitere Behandlung ein ähnliches Verfahren, wie früher, eingehalten, mit dem Unterschiede jedoch, daß auch die (früher zurückgestellte) wässerige Flüssigkeit zur Aufsuchung solcher Basen, die neben Ammoniak darin gelöst sein konnten, verwendet wurde. Dieselbe wurde, mit verdünnter Schwefelsäure stark übersättigt, einige Zeit unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden erhalten und dann bei guter Abkühlung mit einem Ueberschuß von gelöschtem Kalk destillirt. Das stark ammoniakalisch und faulig riechende Destillat entwickelte auf Zusatz von festem Aetzkali unter Aufbrausen Ammoniak, und auf der Oberfläche der Kalilösung sammelte sich eine kleine Menge stechend riechender flüchtiger Basen, welche abgenommen wurden.

Der ölige Theil des rectificirten Knochenöls, und zwar die zuerst übergegangene flüchtigere Hälfte, wurde, unter Umschütteln, mehrere Tage mit verdünnter Schwefelsäure zusammengestellt, und dann die stark saure, vom Oel getrennte Flüssigkeit in einem Destillirapparat längere Zeit im Sieden erhalten, wo neben einer geringen Menge eines in Säuren unlöslichen Oels eine Reihe sehr merkwürdiger Basen überging, welche Anderson *Pyrrolbasen* nennt, sofern sie mit Salzsäure und einem Fichtenspan die charakteristische purpurrothe Färbung des Pyrrols von Runge geben. Wir kommen auf dieselben (S. 479) zurück.

Die von den Pyrrolbasen durch Destillation befreite und wieder erkaltete saure Flüssigkeit wurde nun mit einem Ueberschuß von gelöschtem Kalk destillirt, und die übergehenden, an Schwefelsäure gebunden gewesenen Basen mittelst festen Kalihydrats aus der wässerigen Lösung gerade so wie früher abgeschieden. Die von den ölartigen Basen getrennte Kalilösung enthielt, neben Ammoniak, noch Methylamin,  $C_2H_5N$ , welches von Anderson in folgender Weise davon getrennt wurde. Die Flüssigkeit wurde destil-

lirt und das Product in drei verschiedenen Vorlagen aufgefangen, wovon die erste durch Wasser, die zweite durch eine Kältemischung kühl erhalten war, und die dritte Salzsäure enthielt; letztere sättigte sich bei der Destillation so rasch, daß sie mehrmals erneuert werden mußte. Aus der salzs. Lösung krystallisirte beim Verdampfen viel Salmiak, und die durch Thierkohle entfärbte, in absolutem Alkohol gelöste Mutterlauge erstarrte beim Concentriren zu einer Masse blätteriger Krystalle, welche alle Eigenschaften des salzs. Methylamins besaßen. Die Analyse des Platindoppelsalzes gab die Formel  $C_2H_5N, HCl, PtCl_2$ .

Organ. Basen  
im Oleum  
animale Dip-  
pellii.

Die durch Aetzkali aus der wässerigen Lösung abgetrennten öligen Basen wurden nun durch wiederholte Behandlung mit Kalihydrat getrocknet und dann bei guter Abkühlung der fractionirten Rectification unterworfen. Der von  $65^\circ$ , wo das Sieden anfangt, bis  $100^\circ$  übergehende Antheil wurde für sich aufgefangen, und ebenso von da an das bei jeder Temperatur-Erhöhung um  $5^\circ,5$  übergehende Oel. Der unter  $100^\circ$  übergegangene und nochmals fractionirte Theil enthielt, wie aus der Analyse des Platindoppelsalzes sich ergab, Propylamin,  $C_3H_7N$ , und wahrscheinlich auch Aethylamin,  $C_2H_5N$ ; die Gegenwart des Butylamins (Petinins),  $C_4H_9N$ , wurde von Anderson schon in seiner ersten Untersuchung (1) darin nachgewiesen; er hält es außerdem nicht für unwahrscheinlich, daß noch einige höhere Glieder derselben Reihe, namentlich Amylamin,  $C_5H_{11}N$ , und Caprylamin,  $C_7H_{15}N$ , darin vorhanden seien, sofern die bei  $93^\circ$  siedende Portion dieser flüchtigen Basen ein in Schuppen krystallisirendes Platinsalz lieferte, das alle Eigenschaften der Salze dieser Reihe besaß.

Eine Trennung der über  $115^\circ$  siedenden öligen Basen, welche von da an einer anderen Reihe angehören, gelang auf keinem anderen Wege, als dem der sehr oft wiederholten fractionirten Destillation, wobei bei jeder Temperatur

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 652.

Organ. Basen  
in Oleum  
animale Dip.  
pellii.

erhöhung um 5°, die Vorlagen gewechselt wurden. In der zwischen 132 bis 138° siedenden Portion ist nach Anderson's früheren Versuchen das Picolin enthalten. — Die bei etwa 115° übergehende Portion enthielt eine von Anderson *Pyridin* genannte Base, von einem dem des Picolins sehr ähnlichen, allein noch stärkeren und stechenderen Geruch. Sie ist vollkommen durchsichtig und farblos, färbt sich an der Luft nicht, und ist in jedem Verhältniß in Wasser und leicht in flüchtigen und nicht flüchtigen Oelen löslich. In concentrirten Säuren löst sie sich unter starker Wärmeentwicklung und bildet damit sehr leicht lösliche Salze. Das Platindoppelsalz bildet abgeplattete Prismen, die sich in heißem Wasser ziemlich leicht, weniger in Alkohol und gar nicht in Aether lösen; beim Kochen mit Wasser scheint es zersetzt zu werden. Die Analyse des Platinsalzes führte zur Formel  $C_{10}H_5N, HCl, PtCl_2$ , wonach also das Pyridin,  $C_{10}H_5N$ , wie auch die folgende Base, ein Glied der Picolinreihe bildet.

In der bei etwa 154° siedenden Portion ist eine von Anderson *Lutidin* genannte, mit dem Toluidin isomere Base vorhanden. Sie ist viel weniger löslich in Wasser und besitzt die merkwürdige (auch dem Coniin zukommende) Eigenschaft, sich in gelinder Wärme sogleich aus ihrer Lösung abzuscheiden, indem sie die Oberfläche als eine ölige Schicht überzieht, welche sich beim Sinken der Temperatur sogleich wieder auflöst. Ihr Geruch ist weniger stechend und mehr aromatisch, als der des Picolins. Mit Säuren bildet sie sehr leicht lösliche Salze. Die Analyse des (noch picolinhaltigen) Lutidin's und des in quadratischen Tafeln krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen Platindoppelsalzes führten zur Formel  $C_{14}H_9N$ . Mit Quecksilberchlorid bildet es mehrere krystallisirbare Verbindungen; die von Anderson der Analyse unterworfenen entsprachen der Formel  $C_{14}H_9N, 2 HgCl$  und  $C_{14}H_9N, 3 HgCl$ . Das pikrins. Salz krystallisirt in langen gelben Nadeln.

Als *Pyrrolbasen* bezeichnet Anderson, wie schon oben (S. 476) erwähnt, die Reihe von Basen, welche durch Destillation aus der sauren Flüssigkeit abgeschieden werden können, welche die übrigen im Vorstehenden beschriebenen Basen gebunden hält. Man erhält sie als ein im Augenblick der Destillation farbloses, durchsichtiges Oel, das aber rasch röthlich, dann rothbraun und zuletzt schwarz wird; ihre Mischung giebt mit Salzsäure und einem Fichtenspan die purpurrothe Farbe, welche Runge als charakteristische Reaction des Pyrrols beschreibt. Durch fractionirte Destillation derselben, wobei der Siedepunct von 100° auf 188° stieg, erhielt Anderson basische Oele von eigenthümlichem, widrigem Geruch, verschieden von dem der in die Picolinreihe gehörenden Basen. Sie färbten sich alle beim Stehen, obwohl langsamer als das rohe Oel. In wenig Salzsäure lösen sie sich alle, und geben mit Platinchlorid einen anfangs gelben, dann sich rasch in eine schwarze Masse verwandelnden Niederschlag. Mit überschüssiger Säure erhitzt zersetzen sie sich unter Abscheidung rother so voluminöser Flocken, dafs man das Gefäfs umdrehen kann, ohne dafs etwas herausfließt. In der Kälte geht dieselbe Veränderung, obwohl langsamer, vor sich, und die abgeschiedene Substanz ist blaß orangefarben und wird beim Stehen an der Luft oder beim Kochen dunkler; nach dem Auswaschen und Trocknen bildet sie eine rothbraune, sehr leichte und poröse Masse, unlöslich in Wasser, Säuren oder Alkalien, löslich in Alkohol; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in eine voluminöse Kohle und in ein äußerst widriges Oel, das übergeht. — Die saure, von dieser Substanz abfiltrirte Flüssigkeit entwickelt mit Alkalien übersättigt den Geruch der Picolinbasen. Anderson, der eine nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Körper verspricht, schließt hieraus, dafs die Pyrrolbasen gepaarte Verbindungen seien von den Basen der Picolinreihe mit einem Stoff, der die erwähnte rothe Substanz liefert.

Organ. Basen  
im Oeum  
animale Dip-  
pelli.

Organ. Basen  
im Oleum  
animale Dippelii.

Von den nicht basischen Bestandtheilen des Knochenöls erwähnt Anderson bis jetzt nur, daß der flüchtigere Theil des Oels, wenn er nach Abscheidung der Basen wiederholt rectificirt wird, einen weniger unangenehmen Geruch annimmt und zuletzt eine Substanz liefert, die mit Salpetersäure und dann mit Schwefelammonium behandelt die Reaction des Anilins giebt, was auf die Gegenwart von Benzol sowie damit homologer Kohlenwasserstoffe in dem Oel hindeutet. Kocht man das Oel längere Zeit mit Kali, so entwickelt sich Ammoniak, und die kalische Lösung zeigt, mit Schwefelsäure übersättigt, einen Geruch nach Buttersäure oder einer anderen fetten Säure, woraus sich die Gegenwart der Nitryle dieser Säuren erschließen läßt.

Als Bestandtheile des Dippel'schen Oels hat Anderson bis jetzt also — außer den ihrer Constitution nach noch unbekanntem Pyrrolbasen — nachgewiesen :

dem Ammoniak  
homologe Basen :

Methylamin  $C_2H_7N$

Aethylamin ?  $C_4H_9N$

Propylamin  $C_6H_{13}N$

Butylamin  $C_8H_{17}N$

Amylamin ?  $C_{10}H_{21}N$

Caprylamin (?)  $C_{12}H_{25}N$

dem Picolin homologe,  
der Anilin-Reihe isomere Basen

Pyridin  $C_5H_5N$

Picolin  $C_{11}H_9N$  (isomer mit Anilin)

Lutidin  $C_{14}H_9N$  ( " " Toluidin)

Anderson hält es für wahrscheinlich, daß in dem Dippel'schen Oel noch höhere Glieder der Picolinreihe enthalten seien, sofern mit dem höheren Siedpunkte eine constante Abnahme an Platin in den Platindoppelsalzen zu beobachten sei; dagegen sei wohl das (nebst dem Amylamin noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesene) Caprylamin das vorhandene höchste Glied aus der Reihe der dem Ammoniak homologen Basen.

Propylamin.

Nach Versuchen von Th. Wertheim (1) ist die Salzlake von Häringen eine ergiebige Quelle zur Gewinnung des Propylamins. Unterwirft man dieselbe unter Zusatz einer mäßigen Quantität Aetzkalilauge der Destillation, so

(1) Wien. Acad. Ber. VI, 113 (1851, Januar); J. pr. Chem. LIII, 435. Vgl. die Anmerkung auf S. 481.

erhält man ein Destillat, das neben gewöhnlichem Ammoniak eine bedeutende Menge von Propylamin enthält. — Die nämliche Base hat *Dessaigues* (1) neben Ammoniak fertig gebildet in dem *Chenopodium vulvaria* aufgefunden, aufmerksam gemacht durch den ähnlichen Geruch dieser Pflanze und des Propylamins. Er destillirte etwa 80 Pfd. der Pflanze mit schwacher Lauge von Aetzkali oder von kohlen. Natron, verdampfte das mit Salzsäure neutralisirte Destillat zur Trockne, und behandelte mit starkem Weingeist, welcher viel Salmiak ungelöst liefs. Die alkoholische Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid einen Niederschlag, der sich, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Wasser, durch die Analyse als Propylaminplatinchlorid,  $C_6H_9N, HCl, PtCl_2$  auswies. Man kann auch das unreine salz. Salz mit Goldchlorid fällen und den Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisiren, wo das Doppelsalz in federförmig gruppirt, dem Salmiak ähnlichen Krystallen anschieft. — Das salz. Propylamin ist zerfließlich und bei starker Concentration in verlängerten Prismen krystallisirbar. Seine wässerige Lösung riecht, auf Zusatz von Kali, nach Ammoniak und nach Laberdan oder gekochten Krebsen; sie schmeckt wie Kochsalz, das zum Einsalzen von Laberdan diene.

*A. W. Hofmann* (2) erinnert daran, dafs die Zusammensetzung des Propylamins,  $C_6H_9N = H, H, C_6H_7, N$ , auch Trimethylamin =  $C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5, N$  und Methyläthylamin =  $H, C_2H_5, C_4H_9, N$  darstelle, und dafs es, bei mangelnden entscheidenden Reactionen, noch zweifelhaft sei, welche Formel die Zusammensetzung der mittelst Natronkalk aus dem Narcotin erhaltenen Basen ausdrückt. Das nach *Wertheim* (3) erhaltene Propylamin theile mit dem Trimethylamin den eigenthümlichen Fischgeruch; auch trete das

(1) *Compt. rend.* XXXIII, 358; *Instit.* 1851, 314; *Ann. Ch. Pharm.* LXXXI, 106; *J. pr. Chem.* LV, 244; *Pharm. Centr.* 1851, 813. —

(2) *Ann. Ch. Pharm.* LXXIX, 29. Nach einer späteren Mittheilung *Hofmann's* (*Ann. Ch. Pharm.* LXXXIII, 116) ist die in der Häringlake enthaltene organische Base (vergl. S. 480 f.) bestimmt Trimethylamin und nicht Propylamin. — (3) *Jahresber.* f. 1850, 431.

s. g. Propylamin als Zersetzungsproduct des Codeïns (vergl. Jahresber. f. 1850, 430) gleichzeitig mit Methylamin auf.

A. W. Hofmann (1) hat seine Untersuchungen über die organischen Basen weiter ausgedehnt. In einer früheren Abhandlung (2) zeigte er, daß in dem Ammoniak stufenweise 1, 2 oder 3 Aeq. Wasserstoff durch eine entsprechende Anzahl von Aequivalenten mehrerer Kohlenwasserstoffe und insbesondere der Alkoholradikale,  $C_n H_{(n+1)}$ , vertreten werden können, unter Bildung einer großen Anzahl flüchtiger Basen, welche als Amid-, Imid- und Nitrylbasen unterschieden wurden. In der nun vorliegenden Arbeit führt Hofmann den Beweis, daß, obwohl durch Einwirkung von Bromäthyl auf Nitrylbasen keine *flüchtigen* Basen erzeugt werden, welche eine größere Anzahl von eingetretenen Radicaläquivalenten enthalten, als die dem Versuch unterworfenen Nitrylbase selbst, diese letzteren dennoch nicht die letzten Glieder der großen Reihe von neuen Basen sind, deren Entdeckung man ihm verdankt.

Teträthyl-  
ammonium.

Bringt man zu wasserfreiem Jodäthyl (das hierbei weit rascher wirkt, als Bromäthyl) über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin, so verwandelt sich die Mischung, unter schwacher Erwärmung und Trübung, nach wenigen Tagen in eine weiße feste Krystallmasse. Setzt man aber die frisch bereitete Mischung einige Augenblicke in siedendes Wasser, so kommt dieselbe unter heftiger Einwirkung ins Sieden und erstarrt beim Erkalten zu einer schneeweißen oder gelblichen Masse, je nachdem Triäthylamin oder Jodäthyl im Ueberschuß vorhanden war. Um Verlusten vorzubeugen nimmt man diesen Versuch in starken, 3 bis 4 Fufs langen und vor der Lampe zugeschmolzenen Glasröhren vor. Das so erhaltene krystallinische Product ist

(1) Phil. Trans. f. 1851, P. II, 357; Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 253; LXXIX, 11; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. IV, 304; Ann. ch. phys. [3] XXXIII, 108; Compt. rend. XXXIII, 95; Instit. 1851, 250; J. pharm. [3] XX, 220; Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 189; J. pr. Chem. LIII, 390; Pharm. Centr. 1851, 772. 787. — (2) Jahresber. f. 1849, 396.

leicht löslich, selbst in kaltem Wasser. Bei überschüssigem Jodäthyl (das sich in Tropfen abscheidet und durch Destillation wieder gewonnen werden kann) ist die Auflösung geruchlos, neutral oder schwach sauer und gelb; bei überschüssiger Base ist sie farblos und stark alkalisch, durch Kochen aber neutral werdend, sofern das überschüssige Triäthylamin verflüchtigt wird. Die Krystalle sind auch löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Ihre Auflösung in kaltem Wasser liefert beim freiwilligen Verdunsten grose, scharf begrenzte Krystalle, die auf mechanischem Wege von einer kleinen Menge einer rothen krystallinischen Jodverbindung gereinigt werden. Ihre Analyse führte zu der Formel  $C_{16}H_{20}NJ$ , und ihre Bildung erfolgte einfach durch directe Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl:  $C_{12}H_{15}N + C_4H_9J = C_{16}H_{20}NJ$ . Bei raschem Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, die zu gesonderten Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandeln. In Kalilauge sind sie weniger löslich als in reinem Wasser; sie lassen sich damit erhitzen, ohne dafs etwas anderes als Wasser entweicht; eine Zersetzung tritt erst beim Verdampfen bis zur Trockne ein; und dieß nur in Folge der erhöhten Temperatur, sofern die Zersetzungsproducte dieselben sind, wie durch Wärme allein. Hierdurch unterscheidet sich die neue Jodverbindung wesentlich von den jodwasserstoffsauren Salzen des Aethylamins, Diäthylamins und Triäthylamins, welche von Alkalien sehr leicht zerlegt werden. Dagegen verhalten sich Silberoxydsalze oder Silberoxyd gegen die Jodverbindung wie gegen Jodkalium. Vermischt man die Jodverbindung mit salpeters. Silberoxyd, so fällt Jodsilber nieder und aus dem Filtrat krystallisirt beim Verdunsten ein salpeters. Salz in zerfließlichen Nadeln; mit schwefels. Silberoxyd erfolgt eine ähnliche Zerlegung, ohne dafs die Flüssigkeiten ihre neutrale Reaction ändern. Digerirt man die Lösung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird die

Teträthyl-  
ammonium.

Teträthyl-  
ammonium.

Flüssigkeit, unter Ausscheidung von Jodsilber, stark alkalisch; dasselbe tritt ein bei Behandlung des schwefels. Salzes mit Aetzbaryt. Von diesem, dem der Jodalkalimetalle so ähnlichen Verhalten ausgehend, betrachtet Hofmann die neue Jodverbindung als Jodammonium ( $\text{HHHHN, J}$ ), in welchem die 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl ( $\text{C}_4\text{H}_5$ ) ersetzt sind, =  $\text{C}_4\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_5, \text{N, J}$ . Die mit Jod verbundene und als ein organisches Metall zu betrachtende Moleculargruppe aus 4 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Stickstoff nennt er *Teträthylammonium*; die krystallisirte Jodverbindung ist demnach Teträthylammoniumjodid und die alkalische Flüssigkeit enthält das *Teträthylammoniumoxydhydrat*. Das letztere erhält man am leichtesten durch Zersetzung der Jodverbindung mit frisch gefälltem Silberoxyd, das man der gelinde erwärmten Lösung so lange zufügt, bis das ausgefällte Jodsilber gelb bleibt und Silberoxyd im Ueberschufs vorhanden ist. Nach dem Abfiltriren des Silberniederschlags hat man eine klare, farblose Lösung der neuen Base, welche stark alkalisch reagirt und so bitter wie Chinin und so scharf wie kaustische Alkalien schmeckt; die concentrirte Lösung riecht laugenhaft, zerstört die Epidermis und verseift Fette wie Kali- oder Natronlauge. Das indifferente Furfuramid wird durch Teträthylammoniumoxydhydrat in der Siedehitze, gerade wie durch siedende Kalilauge, in das basische Furfurin verwandelt; Oxaläther wird dadurch zu Oxalsäure und Alkohol zersetzt, und das Ammoniak aus seinen Salzen schon in der Kälte entwickelt. Eben so kann die neue Base dem Kali in der Trommer'schen Zuckerprobe substituirt werden. Ihr Verhalten gegen Metalloxyde stimmt mit dem der fixen Alkalien vollkommen überein, mit Ausnahme des Chromoxyds, das darin unlöslich ist. So werden Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magnesiasalze von Teträthylammoniumoxydhydrat weiß gefällt, unlöslich im Ueberschufs; Thonerdesalze gallertartig, löslich; Chromoxydsalze grünlich, unlöslich; Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Eisensalze unlöslich; Zink- und Bleisalze

weiss, löslich; Silbersalze braun, unlöslich; Quecksilberoxydulsalze schwarz, unlöslich; Quecksilberoxydsalze roth, bei Ueberschufs der Base gelb; Kupfersalze blau, in der Siedehitze schwarz; Cadmium- und Wismuthsalze weiss, unlöslich; Antimonoxydsalze weiss, löslich; Gold- und Platinsalze gelb, als Doppelverbindung. — Weder Kalium-Amalgam noch der galvanische Strom bewirkt eine Zersetzung der Base; vermischt man eine alkalisch gemachte Auflösung von Jodkalium damit, so schlägt sich Teträthylammoniumjodid in schönen Krystallen nieder, sofern dieses letztere in einer alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Eine mäsig concentrirte Lösung von Teträthylammoniumoxyd wird durch Sieden nicht zersetzt; erst bei sehr lange fortgesetztem Abdampfen oder Erhitzen der trockenen Base, selbst im Wasserbade, tritt Zersetzung ein. Im leeren Raum setzt die concentrirte Lösung zuerst lange haarfeine, sehr zerfließliche Nadeln ab, die mit der größten Begierde Kohlensäure anziehen; sodann trocknet sie nach und nach zu einer halbfesten, ebenfalls rasch zerfließlichen und Kohlensäure aufnehmenden Masse ein, welche nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande gewonnen werden konnte. Es ist jedoch nicht zu bezweifeln, dass dieser Rückstand Teträthylammoniumoxydhydrat, und die haarfeinen Krystalle vielleicht die dem krystallisirten Kalihydrat mit 4 At. Wasser entsprechende Verbindung sind. — Beim Erhitzen der trockenen Base, selbst auf 100°, zerfällt sie unter Aufblähen und Entwicklung eines stark ammoniakalischen Geruchs; zuletzt verschwindet sie vollständig. Die Producte dieser Umsetzung sind Wasser, Triäthylamin und ölbildendes Gas, nach der Gleichung:  $C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, NO, HO = 2 HO + C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, N + C_4H_4$ , woraus eine neue Bestätigung für die Zusammensetzung der Base hervorgeht. Da die Jodverbindung sich ebensowohl aus unreinem Triäthylamin als durch die directe Einwirkung von überschüssigem Jodäthyl auf Ammoniak gewinnen lässt, so bietet diese Umwandlung auch ein zweckmäßiges Verfahren

Teträthyl-  
Ammonium.

Teträthyl-  
ammonium.

dar, das Triäthylamin in vollkommen reinem Zustande darzustellen.

Hofmann hat mehrere Teträthylammoniumsalze dargestellt. Das schwefels., salpeters., phosphors. und kohlen. Salz, die Chlor- und die Bromverbindung krystallisiren sämmtlich, sind aber äusserst löslich und, mit Ausnahme des kohlen. Salzes, zerflüsslich. Man erhält sie entweder durch Sättigen der Base mit Säuren oder durch doppelte Zersetzung. Das phosphors. Salz läßt sich zweckmäfsig gewinnen, indem man eine Lösung des Jodids mit überschüssigem phosphors. Silberoxyd erwärmt; das gewöhnlich-phosphors. Salz ist, wie das entsprechende phosphors. Natron, stark alkalisch. — Das *Platinsalz*,  $C_{16}H_{20}NCl$ ,  $PtCl_2$ , ist ein orangegelber krystallinischer Niederschlag, der in jeder Beziehung der entsprechenden Kalium- oder Ammoniumverbindung gleicht. Er ist löslich in viel Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether; aus der wässrigen Lösung krystallisirt er in Octaëdern. — Das *Goldsalz*,  $C_{16}H_{20}NCl$ ,  $AuCl_3$ , schlägt sich beim Vermischen beider Chloride als citrongelbes, schwach krystallinisches Pulver nieder, das in kaltem Wasser und in Salzsäure nur wenig löslich ist. — Ein *Chlorquecksilbersalz*, von der Formel  $C_{16}H_{20}NCl$ ,  $5 HgCl$ , erhält man durch Vermischen einer nahezu neutralen Lösung von Teträthylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid in krystallinischen Blättchen, welche in Wasser und Salzsäure löslich sind. — Das entsprechende *Jodquecksilbersalz*,  $C_{16}H_{20}NCl$ ,  $5 HgJ$ , bildet sich beim Kochen von Jodquecksilber mit einer Lösung von Teträthylammoniumjodid als gelbe schmelzbare Verbindung, oder auch, wenn man einen grossen Ueberschufs von Quecksilberchlorid mit Teträthylammoniumjodid vermischt und die weisse krystallinische Fällung mit Wasser in der Siedehitze behandelt, wo die Jodverbindung ungelöst bleibt.

Chlor, Brom und Jod verwandeln das Teträthylammoniumoxyd in Substitutionsproducte, in welchen der basische Character erloschen ist; die Bromverbindung krystal-

liefert aus Alkohol in langen orangegelben Nadeln. Cyansäure liefert mit der Base eine Verbindung, die sich als Harnstoff betrachten läßt, in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl ersetzt sind. Hofmann hebt nun die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der früher von ihm beschriebenen Basen (Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin) und des Teträthylammoniumoxyds hervor, Verschiedenheiten, welche auf der stufenweisen Ersetzung der Wasserstoffäquivalente im Ammoniak beruhen. Während die drei erst erwähnten Basen ohne Zersetzung flüchtig sind, ist die neue Base nicht flüchtig; das Aethylamin ist in Wasser fast so löslich, als das Ammoniak; diese Löslichkeit nimmt ab beim Diäthylamin und noch mehr beim Triäthylamin. Durch Aufnahme des vierten Aethyläquivalents wird das Product wieder so löslich, dafs es kaum im trocknen Zustande erhalten werden kann. Die diesen vier Basen entsprechenden Platinsalze zeigen ähnliche Verschiedenheiten in der Löslichkeit, nur in umgekehrter Ordnung; sie sind um so löslicher, je reicher die Base an Aethyl ist, in der Art, dafs das Triäthylaminsalz fast in allen Verhältnissen löslich ist, während das Teträthylammoniumsalz nicht löslicher ist, als das Ammoniumsalz selbst. Hofmann schliesst hieraus, dafs Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin zusammengesetzte Ammoniake, die Teträthyl-Base dagegen eine zusammengesetzte Ammoniumverbindung sei.

Teträthyl-  
ammonium.

Jodäthyl setzt sich, mit Teträthylammoniumoxyd längere Zeit im Sieden erhalten, nochmals um und zwar zu Alkohol und zu Teträthylammoniumjodid, nach der Gleichung:  $C_{16}H_{20}NO$ ,  $HO + C_4H_5J = C_4H_5O$ ,  $HO + C_{16}H_{20}NJ$ . Durch Metalloxyde, wie Silberoxyd, wird das Jodäthyl gerade so zerlegt; es entsteht Jodmetall unter Reproduction von Alkohol.

Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Triäthylamin, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze augenblicklich vor sich geht, erhält man eine krystal-

Methyltri-  
äthyl-  
ammonium.

Methylotri-  
äthyl-  
ammonium.

linische Verbindung, die als das Jodid des Methylotriäthylammoniums,  $C_2H_3$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ , NJ, zu betrachten ist. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, die Lösung ist neutral und im höchsten Grade bitter. Kali fällt das unveränderte Jodid aus seiner wässerigen Lösung als ölartigen, nach und nach erstarrenden Körper. Mit Silberoxyd zerlegt es sich sehr leicht, während eine sehr kaustische und bittere Base in Auflösung bleibt. Die Lösung trocknet im luftleeren Raum zu einer krystallinischen Masse ein. Das von Hofmann analysirte Platinsalz hat die Formel  $C_{14}H_{18}NCl$ ,  $PtCl_2 = C_2H_3$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ , NCl,  $PtCl_2$ . Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Salzsäure bildet die Base krystallisirbare, aber sehr leicht lösliche Salze.

Amylotri-  
äthyl-  
ammonium.

Durch die, nur sehr langsam vor sich gehende, Einwirkung von Jodamyl auf Triäthylamin entsteht das Amylotriäthylammoniumjodid. Es bildet sehr schöne Krystalle, welche den eigenthümlichen Fettglanz der Amylverbindungen in hohem Grade zeigen und sich auch fettig anfühlen. Es ist in Wasser und Alkohol äußerst löslich, unlöslich in Aether. Die Lösung hat den bitteren Geschmack des Chinins. Durch ätzendes oder kohlen. Kali wird das Jodid aus seiner Lösung als rasch erstarrendes Oel abgeschieden; seine Formel ist  $C_{22}H_{26}NJ = C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_4H_5$ ,  $C_{10}H_{11}$ , NJ. — Durch Kochen mit Silberoxyd erhält man die Base in alkalischer, äußerst bitterer Lösung, welche beim Verdampfen einen Syrup hinterläßt. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure bildet die Base gummiartige Massen; mit Salpetersäure harte, kühlend schmeckende Nadeln; mit Salzsäure leicht zerfließliche Blätter. Das Platinsalz schießt aus der siedenden wässerigen Lösung in prachtvollen gelben Nadeln an; es ist  $= C_{22}H_{26}NCl$ ,  $PtCl_2$ .

Diäthylamyl-  
amin.

Durch die Einwirkung der Wärme spaltet sich das Amylotriäthylammoniumoxydhydrat in Wasser, ölbildendes Gas und in eine neue Base, das *Diäthylamylamin*, nach der Gleichung:  $C_{22}H_{26}NO$ ,  $HO = 2HO + C_{18}H_{21}N + C_4H_4$ .

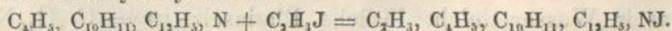


Triäthylphenylammonium.

so theilt sich die klare Flüssigkeit allmählig in zwei Schichten, deren untere, zu einer halbfesten Krystallmasse erstarrende Triäthylphenylammoniumjodid ist. Durch Destillation trennt man es vom überschüssigen Diäthylanilin oder Jodäthyl. Das neugebildete, in der Retorte bleibende Jodid enthält in der Regel noch etwas jodwasserstoffs. Diäthylanilin beigemengt, sofern das durch Kali ausgeschiedene Oel selbst in vielem Wasser nicht wieder völlig löslich ist. Durch Digestion mit Silberoxyd werden beide Basen abgeschieden; allein da das Diäthylanilin in Wasser unlöslich ist, so bleibt es mit dem überschüssigen Silberoxyd gemengt, während sich das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat mit stark alkalischer Reaction und bitterem Geschmack in Wasser löst. Das Platinsalz dieser Base, aus der mit Salzsäure gesättigten Lösung durch Platinchlorid gefällt, ist ein blafsgelber, amorpher, in Wasser fast unlöslicher, in Alkohol und in Aether ganz unlöslicher Niederschlag von der Formel  $C_{24}H_{20}NCl, PtCl_2 = C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, NCl, PtCl_2$ . Mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Salzsäure bildet die Base, obwohl weniger leicht krystallisirbare, Salze. — In der Wärme spaltet sich das Triäthylphenylammoniumoxydhydrat in Wasser, Diäthylphenylamin (Diäthylanilin) und in ölbildendes Gas:  $C_4H_5, C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, NO, HO = 2HO + C_4H_5, C_4H_5, C_{12}H_5, N + C_4H_4$ .

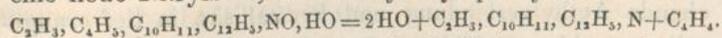
Methyläthylamylophenylammonium.

Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Aethylamylophenylamin (erhalten aus Bromamyl und Aethylamin, oder aus Bromäthyl und Amylanilin, oder noch leichter und schneller aus Jodäthyl und Amylanilin) entsteht unter denselben Erscheinungen, wie vorstehend beschrieben, das Jodid des Methyläthylamylophenylammoniums, gemengt mit jodwasserstoffs. Aethylamylophenylamin:



Das entsprechende Oxyd erhält man, wie oben, durch Behandlung der klaren Lösung des Products mit Silberoxyd, wo das Aethylamylophenylamin mit Silberoxyd ungelöst

bleibt, während die neue Base mit stark alkalischer Reaction sich auflöst. Die Analyse ihres Platinsalzes ergab die Formel  $C_{28}H_{24}NCl$ ,  $PtCl_2 = C_2H_3, C_4H_5, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, NCl, PtCl_2$ . — In der Wärme zerfällt das Methyläthylamylophenylammoniumoxydhydrat in Wasser, ölbildendes Gas und in eine neue Nitrylbase, das Methylamylophenylamin:



Das *Methylamylophenylamin* ist ein Oel von angenehmem, dem des Amylanilins ähnlichem Geruch; es ist beinahe unlöslich in Wasser. Sein Platinsalz ist nach der Formel  $C_{24}H_{19}N, HCl, PtCl_2 = C_2H_3, C_{10}H_{11}, C_{12}H_5, N, HCl, PtCl_2$  zusammengesetzt.

Behandelt man Jodmethyl mit concentrirtem wässerigem Ammoniak, so enthält die gelbe und stark saure Flüssigkeit nach dem Oeffnen der Siederöhre neben Jodammonium noch 4 andere Jodide, zusammengesetzte Ammoniumverbindungen, in welchen 1, 2, 3 und 4 Aeq. Wasserstoff durch ebensoviel Methyläquivalente ersetzt sind. Neben Jodammonium erzeugt sich das Tetramethylammoniumjodid in überwiegender Menge. Letzteres setzt sich beim Erkalten der Lösung in blendend weissen, flachen Nadeln ab, die sich nur schwierig in kaltem Wasser lösen und durch Waschen mit kaltem und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht rein erhalten werden. Die anderen Salze bleiben in der Mutterlauge. — Bei der Leichtigkeit, mit der sich das Jodmethyl umsetzt, ist keine hohe Temperatur erforderlich; die Reaction ist in wenigen Stunden vollendet, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man eine alkoholische Ammoniaklösung anwendet.

Das *Tetramethylammoniumjodid*,  $C_8H_{12}NJ = C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, NJ$ , ist etwas weniger in Wasser löslich, als die entsprechende Aethylverbindung; die Auflösung ist völlig neutral und schmeckt äusserst bitter. Es ist fast unlöslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und nur wenig löslich in alkalischer Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Silberoxyd gewinnt man daraus das entsprechende, der Aethyl-

Methyläthyl-amylophenyl-ammonium.

Methylamylophenylamin.

Tetramethylammonium.

Tetramethyl-  
ammonium.

base sehr ähnliche Oxyd. Die Lösung des letzteren trocknet im luftleeren Raum über Schwefelsäure zu einer krystallinischen Masse ein, die mit Begierde Wasser und Kohlensäure anzieht. Mit Säuren liefert es krystallisirbare Salze, von denen das salpeters. besonders schöne, lange glänzende Nadeln bildet. Das Platinsalz ist etwas löslicher als die entsprechende Aethylverbindung und krystallisirt in tief orangegelben, wohl ausgebildeten Octaedern; durch Umkrystallisiren vermindert sich sein Platingehalt, wie bei mehreren anderen dieser Verbindungen; seine Formel ist  $C_8H_{12}NCl$ ,  $PtCl_2 = C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, C_2H_3, NCl, PtCl_2$ . — Bei der Destillation bläht sich das Tetramethylammoniumoxyd stark auf und verflüchtigt sich alsdann vollkommen, ohne daß sich ein permanentes Gas entwickelt; das Destillat ist stark alkalisch. Hofmann verspricht eine nähere Untersuchung dieser Umsetzung. — Die Mutterlauge des Tetramethylammoniumjodids, die neben den Zwischenjodiden hauptsächlich Jodammonium enthält, liefert die entsprechenden Basen durch Destillation mit Kali, jedoch bei so vorwaltendem Ammoniak, daß eine Trennung nur mittelst der Platinsalze zu hoffen ist. Hofmann constatirte nur die Anwesenheit des Methylamins,  $C_2H_5N$ , durch die Analyse des Platinsalzes.

Amylamin.

Durch die nur langsam vor sich gehende Einwirkung von Ammoniak auf Jodamyl bilden sich, wie in der Methylreihe, ebenfalls fünf Jodide, worunter die des Amylamins und Diamylamins in geringster Menge vorhanden sind. Das Amylamin erhält man jedoch leichter nach dem von Wurtz beschriebenen Verfahren, durch Zersetzung von cyans. Amyloxyd mittelst Kalihydrat.

Diamylamin.

Ein Gemenge von Amylamin und Bromamyl verwandelt sich, langsam in der Kälte, rasch bei  $100^\circ$ , in eine weißse Krystallmasse von bromwasserstoffs. Diamylamin, das in gewöhnlicher Weise zerlegt wird. Das reine Diamylamin ist ein leichtes, in Wasser nur wenig, aber mit alkalischer Reaction lösliches Oel. Es riecht aromatisch, eigen-

thümlich, nicht unangenehm, ähnlich dem Amylamin und Diamylamin.  
schmeckt stark brennend. Sein nicht genau ermittelter  
Siedepunct liegt bei etwa 170°. Mit Säuren bildet es in kaltem  
Wasser ziemlich unlösliche, aus heißem Wasser umkry-  
stallirbare Salze. Das salzs. Salz ist  $C_{20}H_{23}N, HCl = H,$   
 $C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, N, HCl$ ; das in Wasser leichter lösliche  
Platinsalz  $C_{20}H_{23}N, HCl, PtCl_2$ .

Das *Triamylamin* entsteht aus dem Diamylamin, wie Triamylamin.  
letzteres aus dem Amylamin; vollkommen rein erhält man  
es auch durch Destillation des sogleich zu beschreibenden  
Tetramylammoniumoxydhydrats. Es ist dem Diamylamin  
in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr  
ähnlich, siedet aber bei 257°. Das salzs. Salz,  $C_{30}H_{33}N, HCl$   
 $= C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, N, HCl$ , scheidet sich beim Zu-  
sammenbringen der Base mit concentrirter Salzsäure als  
perlmutterglänzende Krystallmasse aus; das Platinsalz,  
 $C_{30}H_{33}N, HCl, PtCl_2$ , fällt als zähe Masse nieder, die nach  
und nach krystallinisch erstarrt.

Eine Mischung von Triamylamin und Jodamyl erstarrt Tetramyl-  
ammonium.  
nach 3- bis 4tägigem Sieden zu fester fettartiger Krystall-  
masse von Tetramylammoniumjodid. Mit concentrirtem  
Ammoniak und Jodamyl geht dieselbe Reaction, obwohl  
weit langsamer, vor sich, so daß sie nach mehrwöchent-  
lichem Sieden noch unvollendet ist. Durch Destillation  
für sich entfernt man zuerst das überschüssige Jodamyl,  
sodann mittelst Kali das Ammoniak und die niedrigeren Amyl-  
basen; das Tetramylammoniumjodid bleibt als schweres,  
beim Erkalten stearinartig erstarrendes Oel zurück. Es  
löst sich nur schwierig in Wasser zu einer überaus bitteren  
Flüssigkeit, aus welcher es durch Alkalien in krystalli-  
nischer Form wieder gefällt wird. Beim Trocknen wird  
es schwach gelb. Seine Formel ist  $C_{40}H_{44}NJ = C_{10}H_{11},$   
 $C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, C_{10}H_{11}, NJ$ . — Erhitzt man das Jodid mit  
Silberoxyd zum Sieden, so entsteht eine alkalische, sehr  
bittere Lösung von Tetramylammoniumoxydhydrat, das in  
Wasser weniger löslich ist, als die entsprechenden Methyl-

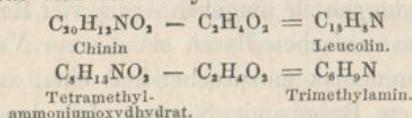
Tetramyl-  
ammonium.

und Aethylverbindungen. Vermischt man die Lösung der Base mit Kalilauge, so scheidet sie sich als Oelschicht oben ab; dasselbe tritt ein bei starkem Abdampfen; in letzterem Fall erstarrt das Oel allmählig zur Krystallmasse. Eine mäfsig concentrirte Lösung setzt in einer kohlenstofffreien Atmosphäre nach einiger Zeit prächtige, oft zolllange und dicke, nur wenig zerfliefsliche Krystalle ab, welche eine Verbindung von Tetramylammoniumoxydhydrat mit einer gewissen, noch nicht ermittelten Menge von Krystallwasser sind. Beim Erwärmen schmelzen diese Krystalle im Krystallwasser und liefern beim Verdampfen eine zähe, halb-feste, durchsichtige und sehr zerfliefsliche Masse von Tetramylammoniumoxydhydrat,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ , NO, HO. — Schon im Wasserbade zerfällt diese Verbindung unter Bildung einer kleinen Menge von Triamylamin; in höherer Temperatur vollendet sich diese Reaction mit vollkommener Regelmäfsigkeit, indem sich mit der Base gleichzeitig ein brennbarer Kohlenwasserstoff entwickelt, der wahrscheinlich Amylen,  $C_{10}H_{16}$ , ist. Die Zerlegung geschieht demnach, analog der des entsprechenden Aethylkörpers, nach der Gleichung:  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ , NO, HO = 2 HO +  $C_{10}H_{16}$ ,  $C_{10}H_{11}$ ,  $C_{10}H_{11}$ , N +  $C_{10}H_{16}$ . — Das schwefels. Tetramylammoniumoxyd schieft in langen, haarartigen Fäden, das salpeters. in Nadeln, das oxals. in grofsen, wohlausgebildeten Platten, die äufserst bitter und zerfliefslich sind, an; das salzs. Salz krystallisirt in palmzweigartigen Blättern. Das Platinsalz bildet einen blafs gelben, käsigen Niederschlag, der sich allmählig in orange gelbe Nadeln umsetzt; seine Formel ist:  $C_{40}H_{44}NCl$ ,  $PtCl_2$ .

Theorie der  
zusammengese-  
etzten Am-  
moniumbasen.

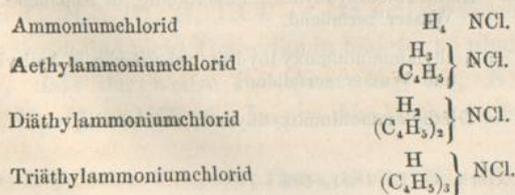
Hofmann knüpft an den experimentalen Theil seiner schönen Untersuchung, über welche wir im Vorstehenden berichtet haben, eine allgemeine Betrachtung über die Constitution der von ihm früher und jetzt beschriebenen Basen, welche er in einer Tabelle zusammenstellt. Als allgemeines Resultat ergibt sich, dafs durch die Einwirkung der Bro-

mide und Jodide der Alkoholradicale die Bildung von vier verschiedenen Gruppen organischer Basen bedingt wird; von diesen sind die Glieder dreier Gruppen, welche dem Ammoniak,  $H_3N$ , entsprechen, flüchtig, während die der vierten Gruppe, welche dem Ammoniumoxyd,  $H_4NO$ , entspricht, sich in höherer Temperatur zerlegen. Er betrachtet letztere, sofern sie leicht aus ersteren entstehen und wieder in dieselben zurückgeführt werden können, als Verbindungsglied zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloiden, und erinnert daran, daß viele natürliche Alkaloide bei der Destillation für sich oder mit Kalihydrat, also unter denselben Verhältnissen wie die fixen gepaarten Ammoniumverbindungen, flüchtige gepaarte Ammoniake liefern. So zeige z. B. Chinin und Leucolin dieselbe Differenz in der elementaren Zusammensetzung wie Tetramethylammoniumoxydhydrat und Trimethylamin :



Leucolin geht in der That, bei Behandlung mit Jodmethyl, in ein neues, dem jodwasserstoffs. Chinin dem Ansehen nach sehr ähnliches krystallinisches Jodid über, dessen nähere Untersuchung von Hofmann versprochen ist. Ein ähnliches Resultat liefern Nicotin und Coniin, bei Behandlung mit Jodäthyl.

Die von Hofmann im Sinne der Ammoniumtheorie adoptirte Ansicht über die Constitution der von ihm beschriebenen Basen ergibt sich am besten aus folgender Zusammenstellung der Aethylammoniumgruppe und mehrerer anderer Ammoniumverbindungen :

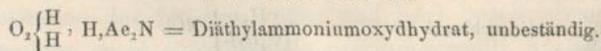
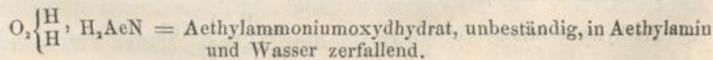
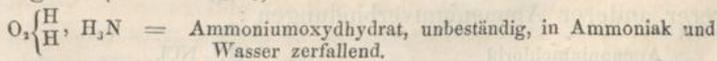


Theorie der  
zusammengesetzten  
Ammoniumbasen.

Theorie der  
zusammengesetzten Am-  
moniumbasen.

Teträthylammoniumchlorid	$(C_4H_9)_4$	NCl.
Reiset's Platinammoniumsälze	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix} \right\}$	NX.
Schwefels. Silberoxydammoniak (Argentammoniumsulfanid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Ag \end{matrix} \right\}$	N, SO <sub>4</sub> .
Kupferchloridammoniak (Cuprammoniumchlorid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Cu \end{matrix} \right\}$	N, Cl.
Weißer Präcipitat (Dimercurammoniumchlorid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Hg_2 \end{matrix} \right\}$	NCl.
Reiset's erstes Chlorid (Ammonioplattammoniumchlorid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Pt \\ (H_4N) \end{matrix} \right\}$	NCl.
Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak (Ammoniocuprammoniumsulfanid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Cu \\ (H_4N) \end{matrix} \right\}$	N, SO <sub>4</sub> .
Salpeters. Silberoxyd-Ammoniak (Ammonioargentammoniumnitranid)	$\left. \begin{matrix} H_2 \\ Ag \\ (NH_4) \end{matrix} \right\}$	N, NO <sub>3</sub> .

Gerhardt (1) betrachtet andererseits — um die Anomalie in der Flüchtigkeit und Löslichkeit der vierfachäthylirten Verbindungen zu umgehen — die vier Reihen von Salzen der Hofmann'schen Basen als directe Verbindungen der (dem Ammoniak entsprechenden) ein-, zwei- oder dreifach äthylirten Basen mit Säuren; bei den vierfach äthylirten Salzen erstreckte sich der Ersatz des Wasserstoffs auch auf die Säure. Die Teträthylammoniumsälze enthielten hiernach die nämliche Base, wie die Triäthylammoniumsälze; sie verhielten sich aber zu letzteren, wie die ätherschwefels. Salze zu den schwefels.; das ätherschwefels. Triäthylamin müsse identisch sein mit dem schwefels. Teträthylammoniumoxyd. Das Hydrat des Teträthylammoniumoxyds sei schon ein Salz, nämlich äthers. (*vinate*) Triäthylamin, wie sich aus den folgenden von ihm aufgestellten Formeln ergibt ( $Ae = C_4H_9$ ):



(1) Laur. u. Gerh. C. R. 1851, 203.

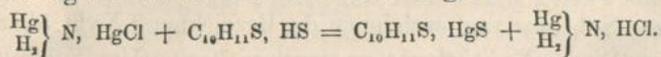
$O, \left\{ \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\}, Ae, N =$  Triäthylammoniumoxydhydrat, unbeständig.

$O, \left\{ \begin{array}{l} Ae \\ H \end{array} \right\}, Ae, N =$  Teträthylammoniumoxydhydrat, beständig, nur in hoher Temperatur in Wasser, Triäthylamin und  $C_4H_4$  zerfallend.

Theorie der  
zusammengesetzten  
Ammoniumbasen.

Hieraus erkläre sich auch, warum sich das Jodäthyl nicht mit dem Teträthylammoniumoxydhydrat direct vereinige, wie mit den 3 andern Basen, sondern — wie die Jodwasserstoffsäure das Wasser — das äthylirte Wasser (den Alkohol) ersetze, dessen Freiwerden von Hofmann nachgewiesen wurde.

R. Wagner (1) hat zur Entscheidung der Frage, ob der weisse Präcipitat *Mercuramin* enthalte, d. h. Ammoniak, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Quecksilber vertreten sei, versucht, dasselbe durch Behandlung mit Amylmercaptan in das entsprechende Amylamin überzuführen, also das Quecksilber durch ein Alkoholradical zu ersetzen. Fügt man dem mit Wasser angerührten weissen Präcipitat tropfenweise Amylmercaptan zu (mit trockenem Präcipitat findet heftige Erhitzung statt), bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, so erhält man einen weissen nicht krystallinischen Körper, der nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  durch trockne Destillation zu Schwefelquecksilber und zu salzs. Amylamin, das sich als salmiakartiger Beschlag im Retortenhalse absetzt, wird. Die Anwesenheit dieser Base in dem Destillationsproduct wurde durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt. — Die vorsichgehende Zersetzung erklärt sich aus der Gleichung :



Die letzteren beiden Verbindungen zerfallen beim Erhitzen zu Schwefelquecksilber ( $2 HgS$ ) und zu salzs. Amylamin  $C_{10}H_{11}, H_2, N, HCl$ . — Da sich bei diesem Versuche Amylamin und nicht Diamylamin bildete, so glaubt R. Wagner, dafs der weisse Präcipitat  $Hg, H_2, N, HgCl$  und nicht  $Hg_2H, N, HCl$  sei. In gleicher Weise müfste das Stick-

(1) J. pr. Chem. LIII, 378; Pharm. Centr. 1851, 673.

stoffquecksilber — wenn es Ammoniak ist, worin aller Wasserstoff durch Quecksilber vertreten ist — durch Behandlung mit Schwefeläthyl, neben Schwefelquecksilber, Triäthylamin liefern.

Dinitranilin. J. Gottlieb (1) hat nach einer vorläufigen Mittheilung mehrere vom Dinitranilin sich ableitende Basen erhalten; wir werden nach erfolgter ausführlicherer Mittheilung auf diese Untersuchungen zurückkommen.

Alkohole  
und dahin  
Gehöriges.  
Substanzen  
im rohen  
Holzgeist.

Völckel (2) hat die im rohen Holzgeist enthaltenen Substanzen untersucht, welche sich nur schwierig oder gar nicht mit Chlorcalcium verbinden; seine Untersuchung enthält wesentlich eine Prüfung der Angaben, welche Schweizer und Weidmann (3) über diesen Gegenstand gemacht haben; wir können hier nur die Endresultate hervorheben. Nach Schweizer und Weidmann bestehen jene Substanzen hauptsächlich aus zwei Körpern, Xylit und Mesit. Völckel behandelte rohen Holzgeist wiederholt mit Chlorcalcium und destillirte im Wasserbad ab; die so erhaltene Flüssigkeit zeigte einen von 55 bis 120° steigenden Siedepunkt. Aus dem bei 55 bis 71° Uebergelenden konnte durch Behandlung mit Chlorcalcium keine reine Substanz erhalten werden; nach Völckel's Ansicht ist Schweizer und Weidmann's Xylit ein Gemenge von essigs. Methyloxyd, Aceton und einer mit letzterem isomeren Substanz, auf welche er die Bezeichnung Xylit überträgt. Diesen Xylit glaubt er durch vielfaches Umdestilliren des bei 61 bis 70° Uebergelenden rein dargestellt zu haben, als eine farblose, brennbare, eigenthümlich riechende und

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXVIII, 241. — (2) Pogg. Ann. LXXXIII, 272, 557; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXX, 309; Pharm. Centr. 1851, 871; J. pr. Chem. LIV, 181; Chem. Gaz. 1852, 101. — (3) Pogg. Ann. XLIX, 135; Ann. Ch. Pharm. XXXVI, 305; Berzelius' Jahresber. XXI, 486.