

Eine der Polymerisation dieses Körpers analoge Erscheinung ist übrigens auch schon von Prof. Hofmann *) bei dem Bromvinyl (einfach gebromten Aethylen) beobachtet worden, und es scheint demnach die Fähigkeit, sich zu polymerisiren, den substituirten Aethylenen überhaupt anzugehören.

Höher gechlorte Producte habe ich in dem, wie oben angegeben, gereinigten Material nicht aufgefunden, doch sind dieselben sicher vorhanden, denn ich habe aus einer andern Quantität Rohmaterial, bei dem ich das Waschen mit Schwefelsäure unterliess, bis 150° und darüber siedende Körper erhalten, über die ich in einer spätern Mittheilung berichten werde.

79. G. Kraemer: Ueber eine neue Bildungsweise des Collidin.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLVIII. Vorgetr. vom Verf.)

Um den letzten Zweifel zu beseitigen, ob das beim Einwirken von Chlor auf Chloräthyl erhaltene Chloräthyliden identisch sei mit demjenigen, welches die HH. Wurz und Geuther mittelst Phosphor-pentachlorid's aus dem Aldehyd erhielten, habe ich nach einer Reaction gesucht, welche im Stande war, die Frage endgültig zu entscheiden.

Zu dem Ende wurden beide Körper mit alkoholischem Ammoniak eingeschlossen und im Wasserbade digerirt. Nach zwölfstündigem Erhitzen hatte nur eine äusserst geringe Einwirkung stattgefunden. Erhöhte ich dagegen die Temperatur auf 160°, so war nach Verlauf von zwölf Stunden die ganze Röhre mit Salmiakkrystallen durchsetzt und in dem Alkohol fand sich neben Ammoniak eine ölige Base. Die freie Base, welche man, wenn an Stelle alkoholischen Ammoniak's wässeriges Ammoniak genommen war, gleich als ölige Schicht auf der Salmiakschicht schwimmend findet, scheint, soweit meine Versuche reichen, neben Salmiak das einzige Product der Einwirkung von Ammoniak auf Chloräthyliden zu sein. Nach dem Trocknen über Kali wurde sie destillirt und nach nochmaliger Rectification bei 180—182° siedend gefunden. Der charakteristische Geruch, der Siedepunkt und der Platingehalt des ausserordentlich schön krystallisirenden Platin-salzes

Versuch 29,8, Theorie 30,0,

liessen mir keinen Zweifel, dass ich die Base



in den Händen hatte, welche Hr. Baeyer**) aus dem Aldehydammoniak erhalten und die er bis auf das Verhalten des salzsauren Salzes gegen Quecksilberchlorid mit dem von Hrn. Anderson***) aus dem Thieröl dargestellten Collidin identisch gefunden hatte.

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV. 249.

**) Baeyer. Diese Berichte, 1869. 398.

***) Anderson. Chem. Pharm. XC. IV. 360.

Nach dem ersten Blick könnte man versucht sein, das Entstehen dieser Base einer vorbergegangenen Bildung von Aldehyd zuzuschreiben. Hr. Geuther*) hat es aber bekanntlich vergeblich versucht, aus dem Chloraethyliden durch Erhitzen mit alkoholischem Kali Aldehyd zu erhalten. Bei seinen Versuchen resultirte nichts anderes als Chlorvinyl. Wenn nun auch Carius**) durch Erhitzen von Bromäthyliden mit Phosphoroxybromid Bromäthylen und aus diesem wieder durch Einwirken von Wasser bei 180° Aldehyd erhalten hat, so kann man sich doch nur schwer entschliessen, für diese äusserst glatte Reaction einen so complicirten Mechanismus anzunehmen. Einfacher scheint er als eine Condensation des Chloraethylidens, wie sie häufig genug bei dem Aldehyd beobachtet worden ist. Man könnte sich denken, dass vier Moleküle Chloraethyliden sich unter Austritt von fünf Molekülen Salzsäure zu einem Trichlorid condensirt hätten,



welches, auf ein Molekül Ammoniak wirkend, die Bildung des Collidins veranlasst.



Ein solches Trichlorid würde dem Allyltribromid entsprechen, mit dessen Hilfe Hr. Prof. Baeyer***) das Picolin erhalten hatte. Auch mit der chemischen Natur des Collidins, welches bekanntlich eine tertiäre Base ist, würde diese Auffassung vollkommen übereinstimmen. Dass das Chloraethyliden fähig ist, sich zu condensiren, dafür spricht sein Verhalten bei höherer Temperatur. Erhitzt man Chloraethyliden für sich im zugeschmolzenen Rohr auf 180°, so spaltet sich Salzsäure ab und es bilden sich Condensationsproducte, die noch einer näheren Untersuchung unterzogen werden müssen. Die Möglichkeit, sich grosse Mengen reinen Chloraethylidens aus den Nebenproducten der Chloralfabrikation zu verschaffen, so wie die Leichtigkeit und Einfachheit, mit welcher das Chloraethyliden, so ganz verschieden von dem ihm isomeren Aethylendichlorid, auf das Ammoniak einwirkt, erlauben das Collidin in jeder Menge und vollkommener Reinheit darzustellen.

Auch lässt es sich nicht verkennen, dass die von mir beobachtete Bildungsweise des Collidins für die Speculation über die Natur dieses Körpers neue Anhaltspunkte bietet. Ich werde indessen, da ich weiss, dass Hr. Prof. Baeyer im Augenblick mit dieser Frage beschäftigt ist, in dieser Richtung nicht weiter arbeiten. Wohl aber gedenke ich einige Versuche über die Einwirkung des Chloraethylidens auf einige Aminbasen anzustellen, die mich vielleicht zu den den Aethylbasen

*) Geuther. Ann. Chem. Pharm. CV. 321.

**) Carius. Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 287.

***) Baeyer. Diese Berichte. 1869. 399.

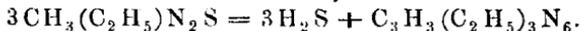
isomeren Diaminen des Aldehyd's führen, welche von Hrn. H. Schiff*) für das Anilin z. B. bereits dargestellt sind. Möglich aber auch, dass nur condensirte Ammoniak gebildet werden.

80. A. W. Hofmann: Ueber substituirte Melamine.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XLIX; vorgetr. vom Verf.)

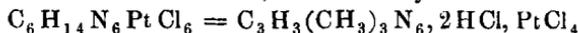
Die Thatsachen, welche ich heute der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube, wurden bei der weiteren Ausführung von Versuchen ermittelt, über die ich bereits in einer früheren Sitzung berichtet habe.**)

In einem Aufsätze, zur Geschichte der geschwefelten Harnstoffe, habe ich gezeigt, dass der monoäthylirte Sulfoharnstoff bei der Entschwefelung mit Blei- oder Quecksilberoxyd in eine Base übergeht, welche ich unter dem Namen Triäthylmelamin beschrieben habe:



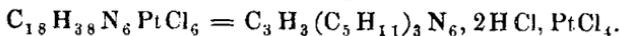
Bei der Fortsetzung dieser Versuche habe ich zunächst constatirt, dass der monomethylirte und der monoamylirte Harnstoff bei der Entschwefelung mit Bleioxyd das entsprechende trimethylirte und triamylirte Melamin liefern.

Das Trimethylmelamin krystallisirt aus Wasser sowohl, als auch aus Alkohol in feinen, farblosen Prismen, die eine stark alkalische Reaction besitzen und sich beim Erhitzen verflüchtigen, ohne vorher zu schmelzen. Aus der mit möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung der Base scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid gut ausgebildete Blättchen eines in Wasser und Alkohol ziemlich unlöslichen Platinsalzes aus, dessen Analyse zu der Formel



führte. Das Trimethylmelamin wird wie die entsprechende Aethylverbindung durch Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt. Es ist mir indessen nicht gelungen, das offenbar hier zunächst auftretende Trimethylammelin festzuhalten: die Reaction geht alsbald weiter.

Das aus dem wohlkrystallisirten Amylsulfoharnstoff, dessen Schmelzpunkt bei dieser Gelegenheit zu 93° gefunden wurde, dargestellte Triamylmelamin wird als ein stark alkalischer, zäher Syrup erhalten, der selbst nach langem Stehen nicht fest wird. Er ist unlöslich in Wasser und wässriger Salzsäure. Die Lösung des salzsauren Salzes in Alkohol liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein Haufwerk von gelben Krystallen, welche löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol sind. Sie enthalten:



*) Schiff. Ann. Chem. Pharm. Suppl. III. 343.

**) Hofmann, Berichte 1869. 600.