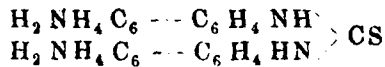


substituirt werden müsse.

Möglicher Weise existiren beide durch diese Formeln dargestellte Verbindungen. Ich habe wenigstens neben dem unlöslichen Körper stets kleine Mengen einer in heissem Alkohol löslichen und daraus in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidenden Substanz beobachtet, welche ich anfangs für ein Zwischenprodukt von der Formel



gehalten habe, eine Vermuthung, welche sich indessen bei der Analyse nicht bestätigt hat, insofern dieselbe mit den früher erhaltenen Zahlen nahezu übereinstimmende Resultate ergab.

	Unlöslich. Verbind.:	In Alkohol lösliche Verbind.:
Kohlenstoff	69.35	68.83
Wasserstoff	5.22	5.02.

Vielleicht ist der in Alkohol lösliche Körper die dimolekulare, der in Alkohol unlösliche die quadrimolekulare Verbindung.

Die unlösliche Schwefelkohlenstoffverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz wieder aus. Weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid bin ich im Stande gewesen, aus der Schwefelkohlenstoffverbindung ein Senfoel zu erhalten.

Versuche die Schwefelkohlenstoffverbindung zu entschwefeeln sind bis jetzt nicht zum Abschluss gekommen, allein, ich will schon heute bemerken, dass sich bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösung reichliche Mengen von Bleisulfid ausscheiden; ich hoffe der Gesellschaft über das sich in dieser Reaction bildende Produkt später nähere Mittheilungen machen zu können.

64. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CIV; am 11. März vorgef. vom Verf.)

Die Darstellung einer grösseren Menge von Aethylendiamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation, über welche ich der Gesellschaft im letzten Sommer berichtet habe,*) ist Veranlassung gewesen, das Studium dieses merkwürdigen Körpers wieder aufzunehmen, zu-

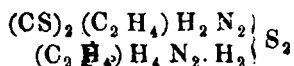
*) Hofmann, diese Berichte 1871. 666.

mal um einige mittlerweile für die Monamine ermittelten Reactionen auch an den Diaminen zu erproben.

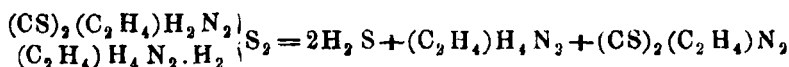
1) Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Aethylen-
diamin.

Ich war zunächst begierig zu erfahren, ob das Aethylendiamin fähig sei, ein Senföl zu bilden, und habe deshalb einige Versuche über das Verhalten des Diamins zum Schwefelkohlenstoff angestellt.

Gestaltete sich die Reaction dieser beiden Körper aufeinander derjenigen analog, welche man bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Aethylamin beobachtet*), so liess sich die Bildung eines Aethylendisulfocarbaminsäuren Aethylendiammoniums



erwarten, welches unter dem Einflusse von Metallsalzen in Aethylendiamin, Schwefelwasserstoff und Aethylensenföl zerfallen sollte:



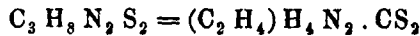
Versuche, bei denen mir Hr. E. Mylius hat freundlichst assistiren wollen, zeigen aber, dass die Reaction nur theilweise in dem angedeuteten Sinne verläuft.

Aethylendiamin-Sulfocarbonat. Mischt man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Aethylendiamin, so wird, zumal wenn Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, welche sich aber schon nach einigen Augenblicken unter Ausscheidung eines weissen fast amorphen Körpers trübt. Die Bildung dieser Ausscheidung nimmt rasch zu, und nach Verlauf einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit zu einer weissen oder schwachgelb gefärbten festen Masse erstarrt.

Die Substanz ist in Alkohol und in Aether so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln alsbald rein erhalten werden. In warmem Wasser löst sie sich, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; hat man vermieden die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in säulenförmigen Krystallen aus. Auch im trocknen Zustande zersetzt sich die Substanz bei 100°; für die Analyse muss sie daher im luftleerem Raume oder über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Ana-

*) Hofmann, diese Berichte 1868. 25.

lyse zeigt nun, dass die Substanz in der That durch einfaches Zusammentreten von 1 Mol. Aethylendiamin mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff entstanden ist, insofern ihre Zusammensetzung durch die Formel



ausgedrückt wird.

Da die Bildung sowohl, wie die gleich zu erwähnende Zerlegung eigentlich nur wenig Zweifel über die Zusammensetzung des Körpers lassen konnte, so habe ich mich mit der Bestimmung des Stickstoffs und des Schwefels in derselben begnügt.

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Stickstoff	20.59	20.26	20.48	—
Schwefel	47.59	—	—	47.28

Die Stickstoffbestimmung II. bezieht sich auf die aus lauem Wasser umkrystallisirte Substanz.

Das Verhalten des Aethylendiamins zum Schwefelkohlenstoff ist also insofern demjenigen des Aethylamins analog, als wir in beiden Fällen ein Doppelmolekül Ammoniak mit 1 Molekül Schwefelkohlenstoff zusammentreten sehen. Der Aethylendiamin-Abkömmling unterscheidet sich aber von dem Derivate des Aethylamins in seinem chemischen Charakter, denn während letzteres sich unverkennbar als das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure darstellt, ist eine entsprechende Auffassung des eben beschriebenen Körpers ganz unstatthaft; verdünnte Säuren scheiden aus demselben keine Aethylsulfocarbaminsäure aus, Alkalien entwickeln kein Aethylendiamin, Erscheinungen, welche eintreten müssten, wenn das neue Produkt ein Aethylsulfocarbaminsaures Aethylendiamin wäre. Unter diesen Umständen war nur geringe Aussicht vorhanden, unter den Spaltungsprodukten des Körpers einem Aethylsenföl von der Zusammensetzung des Aethylensulfocyanats, welches Hr. H. L. Buff beschrieben hat, zu begegnen. In der That sind denn auch alle meine Versuche, ein solches Senföl darzustellen, bis jetzt fehlgeschlagen.

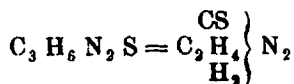
Aethylensulfocarbamid, Aethylensulfoharnstoff. Kocht man eine Lösung der Schwefelkohlenstoffverbindung des Aethylendiamins mit einem Metallsalze, z. B. Quecksilberchlorid, so tritt alsbald Schwefelwasserstoff aus, gleichzeitig destillirt etwas Schwefelkohlenstoff über und in der rückständigen Flüssigkeit ist, neben einem Aethylendiaminsalze, die Metallverbindung eines neuen, noch immer schwefelhaltigen Körpers vorhanden.

Eine ganz ähnliche Umbildung wird durch Kochen mit verdünnten Säuren hervorgebracht; in diesem Falle tritt vorwaltend Schwefelkohlenstoffentwicklung auf. Endlich bewirkt auch siedendes Wasser

die Zerlegung; dann entbindet sich aber fast nur Schwefelwasserstoff und das Reactionsprodukt ist fast ausschliesslich der bereits erwähnte neue schwefelhaltige Körper, welchen man auf diese Weise mit Leichtigkeit rein erhält.

Lässt man die wässrige Flüssigkeit, sobald kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, erkalten, so schiessen schöne weisse, prismatische Krystalle von äusserst bitterem Geschmack an, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig löslich sind. Sie schmelzen bei 194° und werden bei höherer Temperatur zersetzt. Diese Substanz ist noch schwefelhaltig, allein der Schwefel kann selbst durch Kochen mit Bleioxyd in alkalischer Lösung nicht nachgewiesen werden und giebt sich erst beim Schmelzen mit Salpeter zu erkennen.

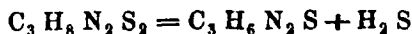
Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden Zahlen gefunden, welche der Formel:



entsprechen.

Theorie.		Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
C ₃	36	35.29	35.47	—	—
H ₆	6	5.88	6.07	—	—
N ₂	28	27.46	—	27.44	—
S	32	31.37	—	—	31.76
	<u>102</u>	<u>100.00</u>			

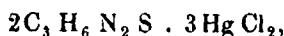
Die neue Verbindung, welche sich als ein *Aethylensulfocarbamid* oder als *Aethylensulfoharnstoff* darstellt, entsteht also aus dem Schwefelkohlenstoffkörper einfach durch den Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff



Derselbe Körper bildet sich auch, wie bereits bemerkt, aus der Schwefelkohlenstoffverbindung beim Kochen mit Metallsalzen oder mit Säuren. Die alsdann in grösserer oder kleinerer Menge auftretenden Nebenprodukte, Aethyldiamin und Schwefelkohlenstoff, gehören einer secundären Reaction an, in welcher sich die behandelte Verbindung einfach in ihre Componenten zerlegt.

Das Aethylensulfocarbamid krystallisirt aus seiner Lösung in Säuren unverändert wieder heraus, es vereinigt sich aber mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat zu Doppelverbindungen, welche sich umkrystallisiren lassen. Das *Quecksilbersalz* ist bei den Versuchen, ein Senföl darzustellen, zum Oefteren erhalten und deshalb auch etwas näher untersucht worden. Wahrscheinlich existiren mehrere Doppel-

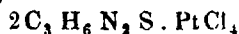
salze; unter den Bedingungen, unter denen ich arbeitete, entstand immer eine Verbindung von 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Quecksilberchlorid,



welche die folgenden Werthe verlangte:

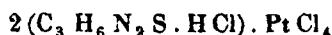
	Theorie.	Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	59.00	59.59	58.94	—	—
Chlor	20.94	—	—	21.97	21.77
Schwefel	6.29	—	—	—	6.62

Mit Platinchlorid entsteht selbst in verdünntester Lösung ein hellgelbes amorphes *Platinsalz*, welches 100° ohne Zersetzung verträgt. Seine Zusammensetzung ist:



	Theorie.	Versuch.
Platin	36.32	36.08.

Es existirt noch ein zweites *Platinsalz*, welches sich von dem beschriebenen nur dadurch unterscheidet, dass es 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthält. Dieses Salz wurde zufällig erhalten, als man versuchte, den Aethylensulfoharnstoff mittelst Schwefelsäure zu zersetzen. Der Harnstoff war mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure erhitzt worden; als die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein in langen prachtvollen Nadeln krystallisirendes, schwerlösliches Platinsalz, welches einer neuen Base anzugehören schien. Die Untersuchung zeigte aber, dass es noch die ursprüngliche schwefelhaltige Substanz enthielt. Die Formel:

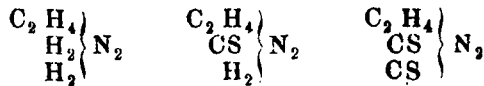


verlangt folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Schwefel	10.38	11.17	—
Platin	32.13	32.19	32.17
Chlor	34.55	34.17	—

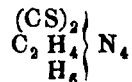
Wird das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine salzsaure Lösung, aus welcher Platinchlorid das ursprüngliche amorphe Platinsalz fällt. Verdampft man die Salzsäure, so bleibt der ursprüngliche bitterschmeckende Aethylensulfoharnstoff zurück, welcher durch den Schmeltpunkt bestimmt identificirt wurde. Es ist nicht ganz leicht, sich eine Vorstellung von der Art und Weise zu machen, wie die Schwefelsäure in diesem Falle wirkt. Bei Gegenwart von Salzsäure allein, selbst der stärksten in grossem Ueberschusse, entsteht das nadelförmige Platinsalz nicht.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethylensulfocarbamide mit der des Aethylendiamins einerseits und der des Aethylsenföls auf der andern Seite, so erkennt man, dass der neue Körper grade in der Mitte zwischen beiden steht:



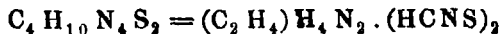
Der Gedanke lag nahe, durch weitere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Aethylensulfocarbamid, das Senföl zu gewinnen. Zahlreiche Versuche, welche unter vielfach veränderten Bedingungen in dieser Richtung angestellt wurden, sind indessen bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Digestion mit Schwefelkohlenstoff allein, oder mit Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd selbst bei 150° ist ohne Wirkung. Ebenso wird der Schwefelkörper durch Behandlung mit xanthogensaurem Kalium unter Druck nicht verändert. Ueberhaupt zeigt die Verbindung eine sehr bemerkenswerthe Stabilität; alle Versuche, sie zu entschwefeln durch Einwirkung von Metalloxyden oder Ammoniak, selbst unter Druck bei sehr hoher Temperatur, sind bis jetzt ebenfalls gescheitert.

Noch mag hier kurz eines Versuches gedacht werden, welcher die Bildung des gesuchten Körpers auf einem andern Wege anstrebte. Das Aethylsenföl entsteht bekanntlich auch durch Abspalten von Aethylamin aus dem Diäthylsulfocarbarnstoff, und es schien somit eine weitere Reaction gegeben, in welcher die Bildung des Aethylsenföls zu versuchen war. Ein vier Molekülen Ammoniak entsprechender Aethylensulfocarbarnstoff von der Formel:



konnte sich durch Atomwanderung im Molekül aus dem schwefelcyanwasserstoffsäuren Aethylendiamin erzeugen.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Aethylendiamin. Es wurde zunächst versucht, das Salz durch Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Silbersulfocyanat darzustellen. Die beiden Salze zerlegen sich aber selbst unter Druck nicht miteinander. Man erhält das Salz jedoch leicht durch Sättigen von freier Sulfocyanwasserstoffsäure mit Aethylendiamin. Die Verbindung krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, welche indessen leicht matt werden. Die Krystalle sind ausserordentlich löslich in Wasser, etwas weniger, aber immer noch sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz ist wasserfrei. Die Formel:



wurde durch die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in der bei 100° getrockneten Substanz verificirt,

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₄	48	26.96	26.72	—
H ₁₀	10	5.62	5.85	—
N ₄	56	31.46	—	31.67
S ₂	64	35.96	—	—
	178	100.00		

Beim Erwärmen des schwefelcyanwasserstoffsäuren Salzes erfolgt aber alsbald eine tiefergehende Zersetzung. Schon unterhalb seines Schmelzpunktes, welcher bei 145° liegt, verwandelt sich das Salz unter Bildung von Schwefelcyanammonium in den eben noch beschriebenen Aethylensulfoharnstoff.



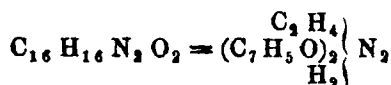
Die Umbildung ist derjenigen vollkommen analog, welche das schwefelcyanwasserstoffsäure Anilin erleidet, in dem es, wie ich früher gezeigt habe,*) unter dem Einflusse der Wärme in Sulfocarbanilid und Schwefelcyanammonium übergeht. Senfölbildung konnte unter diesen Bedingungen nicht wahrgenommen werden. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass sich Hr. Jul. Strakosch (vergl. S 236) im hiesigen Laboratorium mit der Darstellung eines dem Benzidin entsprechenden Senföls beschäftigt hat, aber ebensowenig zu einem befriedigenden Ergebniss gelangt ist. Für die Erzeugung der den Diaminen entsprechenden Senföle müssen also neue Wege aufgefunden werden.

2. Aethylendiamide.

Noch mögen hier zur Vervollständigung der Geschichte des Aethylendiamins einige theils ältere, theils neuere Beobachtungen Platz finden, welche noch nicht veröffentlicht worden sind.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf Aethylendiamin. Die Reaction ist eine sehr lebhaft, verläuft übrigens genau so, wie die Theorie es erwarten liess. Die heiss gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Gemenge von Aethylendiaminchlorhydrat und einem neuen Körper, welchem der Name Aethylendibenzoyldiamid zukommt. Nach dem Auswaschen des Aethylendiaminsalzes mit Wasser, braucht der Rückstand nur ein Paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden. So erhält man schöne Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol — nur sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem, lösen.

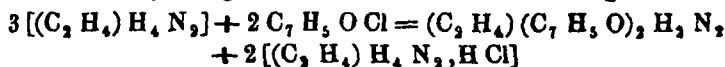
Die Zusammensetzung der neuen Verbindung ist:



*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXX. p. 143.

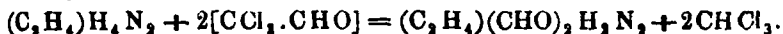
	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	71.64	71.34
Wasserstoff	5.97	5.98

Die Bildung erfolgt also einfach nach der Gleichung:



Einwirkung des Chlorals auf Aethylendiamin. Um auch ein der Fettsäurereihe angehöriges Aethylendiamid kennen zu lernen, habe ich die Formylverbindung dargestellt.

Da die basischen Eigenschaften des Aethylendiamins an die des Natrons und Kalis erinnern, so schien in der Behandlung der Base mit Chloral ein einfacher Weg für die Darstellung des Aethylendiformyldiamids gegeben. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Beide Substanzen wirken mit grosser Energie auf einander ein; alsbald scheidet sich Chloroform als schwere Schicht ab und wenn man nach dem Abdestilliren des letzteren die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft, bleibt das Aethylendiformyldiamid als durchsichtiger Syrup zurück.



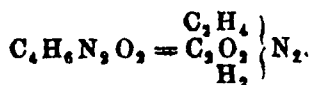
Säuren sowohl wie Alkalien, zumal beim Kochen, verwandeln das Amid mit Leichtigkeit in Aethylendiamin und Ameisensäure.

Das Chloral lässt sich, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, auch für die Darstellung anderer Formamide benutzen. Bringt man wasserfreies Aethylamin mit Chloral zusammen, so entsteht alabald durch directe Vereinigung beider Substanzen eine weisse Krystallmasse, welche bei der Destillation unter Chloroformabspaltung reichliche Mengen reinen Aethylformamids vom Siedepunkt 199° liefert.

Auch das Formamid selbst kann auf diese Weise, obwohl minder vortheilhaft, gewonnen werden.

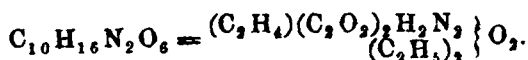
Einwirkung des Oxalsäureäthers auf Aethylendiamin. Vermischt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Aethylendiamin mit Oxalsäureäther, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einer weissen, vollkommen amorphen Masse, welche in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich ist. Verdampft man das alkoholische Filtrat des unlöslichen Körpers auf dem Wasserbade, so bleibt eine weisse krystallinische, in Wasser sowohl wie in Alkohol lösliche Substanz zurück.

Die weisse amorphe Substanz ist aufgequollen wie Stärkekleister und lässt sich nur schwierig auswaschen. Sie konnte, da sich kein Lösungsmittel fand, auch nicht weiter gereinigt werden, ein Umstand, welcher auf die Analyse wohl nicht ohne Einfluss geblieben ist. Der amorphe Körper ist, wie erwartet werden durfte, nichts anderes als Aethylenoxamid:



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	42.10	43.65
Wasserstoff	5.26	5.67

Die in dem Filtrate des Aethylenoxamids enthaltene, in weissen Schuppen krystallisierende Substanz erwies sich bei der Analyse als aethylenoxaminsaurer Aethyläther.



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	46.15	45.70
Wasserstoff	6.15	6.15

Die Einwirkung des Aethyldiamins auf den Oxalsäureäther verläuft also genau wie es die Theorie voraussehen liess.

65. H. Wichelhaus: Ueber Oxydation des Phenols.

(Vorgetragen vom Verf.)

Obwohl mancherlei Veränderungen des Phenols bekannt sind, welche sich nur auf Oxydation desselben deuten lassen und obwohl die Färbung, welche dieser Körper auch im reinen Zustande bei längerem Stehen an der Luft erleidet, auffallend ist, nimmt man allgemein an, dass es keine eigentlichen „Oxydations-Produkte des Phenols“ gebe; ja man führt dies als wesentlichen Unterschied von den Alkoholen mit an.

Bei dem Versuche, diese Widersprüche zu heben, bin ich zu Resultaten gekommen, die ein ziemlich weites Feld der Untersuchung eröffnen: eine vorläufige Mittheilung mag dasselbe etwas näher bezeichnen.

Als bestes Oxydations-Mittel hat sich mir Chromsäure bewährt. Wenn man wässrige Lösungen von Phenol und Chromsäure mischt, so scheiden sich bald braune Massen von Chromoxyden aus, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Um die Substanz zu erhalten, welche dabei entsteht, verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 30 grm. reines Phenol, in warmem Wasser gelöst, werden in einem grossen Kolben, der mit aufrecht stehendem Kühler versehen ist, mit 75 grm. Chromsäure versetzt, das Gemisch unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, und dann der Destillation unterworfen. Das übergelassene Wasser ist deutlich gelb gefärbt und giebt beim Schütteln mit Aether das Produkt ab, welches aus letz-