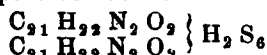


Versuche zeigen, in Wegfall gekommen, indessen habe ich auch jetzt wieder, als ich diese Verbindungen von Neuem darstellte, dieselben kleinen Verschiedenheiten beobachtet. Dieselben zeigten sich ebenfalls an den jetzt über zwei Jahre in hiesiger Sammlung in mit Glasstopfen verschlossenen Gefässen aufbewahrten Präparaten. Während das nach Angabe von Hrn. Hofmann bereitete Präparat beim Oeffnen des Stopfen nur einen schwachen Schwefelwasserstoffgeruch wahrnehmen liess, zeigte das durch Schwefelwasserstoff dargestellte einen penetranten Geruch danach. Aus beiden Präparaten wurde der Schwefelgehalt mehrmals bestimmt, jedoch keine sehr bemerkenswerthen Verschiedenheiten gefunden, was vielleicht darin seine Erklärung findet, dass die betreffende Probe nicht aus der obersten Schicht, sondern aus der gesammten, durchgeschüttelten Substanz entnommen wurde. Es wurden gefunden an Schwefelprocenten in dem durch Schwefelammonium bereiteten Körper 22.30, in dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen 21.63 und 21.70.

Obschon bei Körpern der Formel



Isomerie nicht ausgeschlossen ist, so glaube ich doch nach dem gleichen Verhalten der beiden Verbindungen gegen arsenige Säure und Bleiacetat, welches Hr. Hofmann ermittelte und zu vorstehender Zusammensetzung führte, dass dieselben identisch sind, und dass die kleinen Unterschiede, welche anscheinend in der grösseren oder geringeren Zersetzbarkeit liegen nur durch die Form der Verbindungen bedingt wird. Denn die compacten, aus Schwefelammoniumlösung erzielten Krystalle werden naturgemäss der Zersetzung durch die feuchte Atmosphäre mehr Widerstand bieten, als dies bei dem lockeren und feinvertheilten Schwefelwasserstoffkörper der Fall ist. In der That zeigte auch ein Präparat, welches durch Schwefelammonium in annähernd ebenso feiner Vertheilung, durch zeitweises Umschütteln der betreffenden Flüssigkeit erhalten wurde, in der kurzen Zeit, wo ich dasselbe bis jetzt beobachten konnte, dasselbe Verhalten beim Aufbewahren, wie die durch Schwefelwasserstoff isolirte Verbindung.

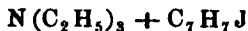
Halle a. S., Univ.-Laborat., 6. Juli 1877.

334. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Triäthylaminderivate. (Eingegangen am 9. Juli.)

Im Anschluss an die, gelegentlich der Discussion über die Bildung von Jodbenzyl aus Triäthylbenzylammoniumjodür von mir angestellten Versuche habe ich noch einige Beobachtungen gemacht, welche mit dieser Frage nicht direkt zusammenhängen. Da dieselben einen,

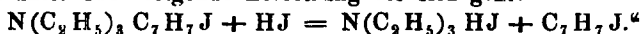
im Laufe der Debatte dunkel gebliebenen Punkt aufklären, so möchte ich dieselben kurz mittheilen, so sehr es mir auch fern liegt, auf jene Discussion zurückzukommen.

Nachdem ich gezeigt hatte, dass die Bildung kleiner Mengen von Jodbenzyl beim Destilliren der rohen Verbindung



mit Jodwasserstoff von einer Beimengung herrühre, blieb es unverständlich, wie so Ladenburg und Struve nicht nur Jodbenzyl, sondern auch das zweite von ihnen angenommene Spaltungsprodukt, das Triäthylamin, hatten nachweisen können, wie dies aus ihrer Aeußerung¹⁾ hervorgeht:

„Unterbricht man die Destillation, übersättigt mit Kali und destillirt von Neuem, so geht nun mit den Wasserdämpfen Triäthylamin und kein Benzyljodid mehr über. Hieraus ergibt sich, dass schon unter 100° folgende Zersetzung vor sich geht:



Diese Angabe erscheint schwer zu erklären; allein, da inzwischen erwiesen worden²⁾, dass das Jodid mit welchem die genannten Autoren ihre Versuche ausgeführt haben, verschiedene Beimengungen enthielt, so war es möglich, dass das von ihnen aufgefundene Triäthylamin schon von Anfang an der jodwasserstoffsäuren Lösung des Ammoniumsalses beigemischt war. Diese Annahme musste um so wahrscheinlicher erscheinen, als seither gezeigt worden ist³⁾, dass das von freiem Triäthylamin befreite Einwirkungsprodukt von Chlorbenzyl auf Triäthylamin das salzsaure Salz einer flüchtigen Ammoniakbase (vermuthlich salzsaures Triäthylamin) beigemischt enthalte. — In der That habe ich gefunden, dass das rohe, bei der Destillation mit HJ Jodbenzylgeruch entwickelnde Ammoniumjodid dennoch bei dieser Destillation kein Triäthylamin erzeugt.

Das genau nach der Vorschrift⁴⁾ des Entdeckers bereitete Salz $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7Cl$ wurde mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, filtrirt und das, neben der Ammoniumbase frei gewordene flüchtige Amin im Vacuum über Schwefelsäure entfernt. Die darauf mit Jodwasserstoff (1.4 sp. G.) übersättigte rohe Lösung lieferte bei der Destillation, genau wie bei den früheren Versuchen, die stechend nach Jodbenzyl riechenden Destillate. Die Destillation wurde, unter steter Erneuerung der abdestillirten Jodwasserstoffsäure (1.4 sp. G.) 3 Stunden hintereinander fortgesetzt, darauf die saure, in der Retorte gebliebene Flüssigkeit mit Wasser stark verdünnt und mit Natronlauge übersättigt. Es trat keinerlei Amingeruch auf. Von der alkalischen Flüssig-

1) Diese Berichte X, 46.

2) Diese Berichte X, 967.

3) Diese Berichte X, 563 und 967.

4) Diese Berichte X, 563.

keit wurden darauf die Hälfte bis zwei Drittheile abdestillirt. Das übergegangene Wasser (gegen 200 Cc.) war geruchlos und reagirte neutral. Nessler'sches Reagens deutete indessen in einer Probe desselben die Anwesenheit einer, allerdings zweifelhaften Spur von Ammoniak an. (Triäthylamin giebt mit Nessler'schem Reagens eine copiose, weisse Fällung.)

Zum Ueberfluss wurde deshalb das gesammte Destillat mit Salzsäure angesäuert und in einer gewogenen Platinschale eingedampft. Die Gewichtszunahme der Schale betrug 0.008 Gr. Für den Destillationsversuch war eine, ca. 6 Gr. Ammoniumjodid enthaltende Lösung von $N(C_2H_5)_3 + C_7H_7J$ verwandt worden, welche, wenn die durch obige Gleichung ausgedrückten Spaltung eingetreten wäre, 2.6 Gr. salzsaures Triäthylamin hätte liefern sollen.

Der minimale krystallinische Anflug, welcher in der Platinschale hinterblieb, gab mit Nessler'schem Reagens und mit Platinchlorid die Reactionen des Salmiaks. Ob er auch, wie zu vermuthen, organische Aminsalze enthielt, liess sich natürlich mit den wenigen Milligrammen nicht entscheiden; auch ist dies bei der verschwindend kleinen Menge des ganzen Rückstandes irrelevant.

Ein Triäthylbenzylammoniumjodür, welches beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Triäthylaminsalz übergeht, existirt somit nicht. Wird nach der Destillation des Salzes mit Jodwasserstoff Triäthylamin gefunden, so war dies dem Salze schon von vorn herein beigemengt.

Zürich, den 3. Juli 1877.

335. Ant. Fleischer und Wilh. Hankó: Ueber die Destillationsprodukte der Xanthogenate (Aethyldithiocarbonate).

(Aus dem Universitäts-Laboratorium zu Klausenburg, mitgetheilt

von A. Fleischer.)

(Eingegangen am 9. Juli.)

Die Produkte, die man durch die trockene Destillation der Xanthogenate erhält, waren schon öfter Gegenstand von Untersuchungen mehrerer Forscher. Namentlich Zeise, Couërbe und Sacc beschäftigten sich mit der Aufklärung der aus den Alkali- und Blei-Xanthaten erhaltenen Destillationsprodukte.

Zeise erhielt unter anderen wohl bekannten Verbindungen den sog. Thialäther $C_2H_{12}SO_3$ ¹⁾. Couërbe ²⁾ neben anderen Produkten Xanthingas CO_2H Xanthil $C_4H_{10}O_3$, Xanthurin $C_8H_{16}SO_4$. Sacc erhielt keine von allen diesen Verbindungen, sondern Kohlen-

¹⁾ Handb. d. Chemie v. L. Gmelin, B. IV, S. 748.

²⁾ Journ. f. pract. Chemie B. 23, S. 94.