

# Über einige neue organische Verbindungen;

von

*J. v. Liebig und F. Wöhler.*

Der Königl. Societät vorgelegt am 24. November 1846.

Die Untersuchungen, die wir in dem Folgenden der Königl. Societät vorzulegen die Ehre haben, sind als eine Fortsetzung der gemeinschaftlichen Arbeit zu betrachten, die von uns bereits vor 15 Jahren über die Cyansäure und mehrere der aus ihr entspringenden Körper publicirt worden ist<sup>1)</sup>. Den Gegenstand derselben bilden vier neue organische Verbindungen, die sowohl durch ihre Entstehungsweise als durch ihre eigenthümliche Constitution von grosser Merkwürdigkeit sind. Zwei davon sind stickstoffhaltige Säuren, entstehend durch die Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol und auf Aldehyd; die beiden anderen sind Basen, von denen die eine an der Stelle von Sauerstoff Schwefel, die andere Selen enthält. Sie entstehen aus Aldehyd-Ammoniak, wenn es mit Schwefel- oder mit Selen-Wasserstoff in Berührung gebracht wird.

## 1. *Allophansäure.*

Unter dem Namen Cyanäther haben wir früher einen Körper beschrieben<sup>2)</sup>, der sich augenblicklich bildet, wenn man den Dampf von Cyansäure in Alkohol leitet. Er krystallisirt in farblosen Prismen und zerfällt in höherer Temperatur in Alkohol und in Cyanursäure. Die Analysen ergaben für seine Zusammensetzung die empirische Formel:  $C^8N^2H^8O^6$ .

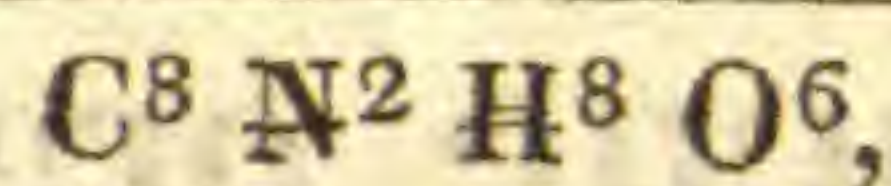
Hiernach konnte er betrachtet werden als eine Verbindung von

1) Poggendorff's Annal. d. Phys. u. Chem. XX. p. 369.

2) A. a. O. p. 396.

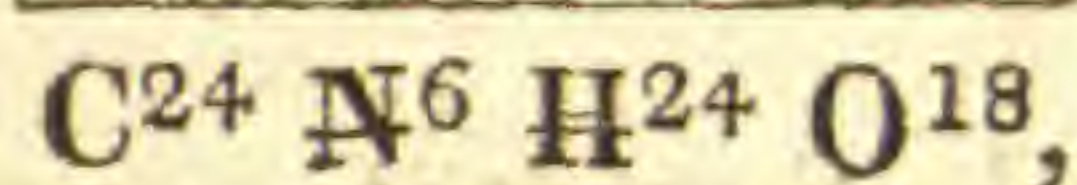


1 Aeq. Aether	C <sup>4</sup>	H <sup>5</sup> O
2 » Cyansäure	C <sup>4</sup> N <sup>2</sup>	O <sup>2</sup>
3 » Wasser		H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>



oder, die Formel verdreifacht, als eine Verbindung von

3 Aeq. Aether	C <sup>12</sup>	H <sup>15</sup> O <sup>3</sup>
2 » Cyanursäure	C <sup>12</sup> N <sup>6</sup> H <sup>6</sup>	O <sup>12</sup>
3 » Wasser		H <sup>3</sup> O <sup>3</sup>

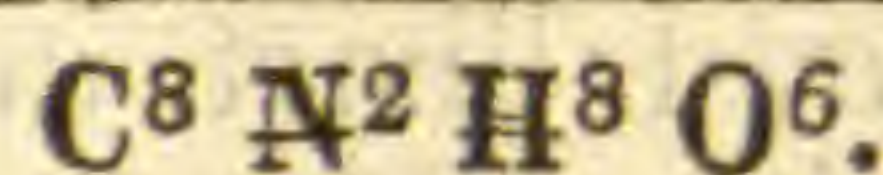


was auch als eine Verbindung von 3 Aeq. Alkohol mit 2 Aeq. Cyanursäure repräsentirt werden konnte, in Übereinstimmung mit seiner Zerlegungsweise in der Wärme. Was man auch in diesem Körper annehmen mochte, Cyansäure oder Cyanursäure, so hatte er, verglichen mit den übrigen Aether-Verbindungen, eine anomale Zusammensetzung. Schon damals machten wir die Beobachtung, dass dieser Cyanäther, mit Barytwasser zersetzt, ein Barytsalz bildete, das sich weder wie cyansaurer noch wie cyanursaurer Baryt verhielt. Wir haben dieses Verhalten jetzt genauer studirt und sind dadurch zu dem unerwarteten Resultat gelangt, dass dieser Cyanäther weder Cyansäure noch Cyanursäure, sondern eine neue Säure enthält, für die wir den Namen *Allophansäure* vorschlagen <sup>1)</sup>.

Diese Säure enthält die Elemente von 2 Aeq. Cyansäure und 3 Aeq. Wasser. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel:  $\text{C}^4 \text{N}^2 \text{H}^3 \text{O}^5$  ausgedrückt. Der krystallisirte Cyanäther ist die ganz normale, wasserfreie Ätherverbindung derselben und besteht aus:

1 Aeq. Aether	C <sup>4</sup>	H <sup>5</sup> O
---------------	----------------	------------------

1 » Allophansäure	C <sup>4</sup> N <sup>2</sup> H <sup>3</sup> O <sup>5</sup>
-------------------	---

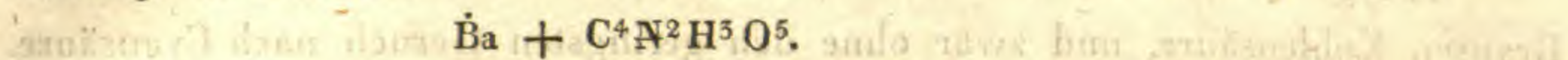


Sie entsteht dadurch, dass sich 2 Aeq. wasserhaltige Cyansäure das Wasseratom assimiliren, welches sich vom Alkohol trennt, indem er in Äther übergeht.

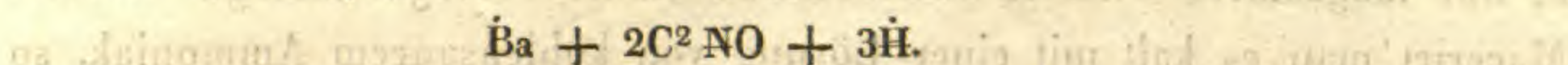
1) Weil sie etwas Anderes ist, als sie ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach scheint.



Zu den Beweisen für diese Ansicht gehört zunächst die Thatsache, dass diese Säure auf andere Basen übertragen werden kann. Als Typus ihrer Salze wollen wir das Barytsalz beschreiben, das einzige, mit dem wir uns näher beschäftigt haben. Es ist:



Es könnte, ganz entsprechend der zuerst aufgestellten Betrachtungsweise der Ätherverbindung, als zweifach-cyansaurer Baryt mit 3 Aeq. Wasser betrachtet werden, =



Allein es hat nicht die Eigenschaften eines cyansauren Salzes, so wenig wie die eines cyanursauren.

Der allophansaure Baryt entsteht, wenn man die Äther- oder Methyl-Verbindung in Barytwasser auflöst. Er setzt sich allmählig in harten, warzenförmigen Krystallaggregaten ab, und in der Flüssigkeit bleibt Alkohol, den wir durch Destillation mit allen seinen Eigenschaften abscheiden konnten. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man den Äther mit Barytwasser und mit krystallisirtem Barythydrat zusammenreibt, wobei sich ersterer allmählig vollständig auflöst und das im Überschuss angewandte Barythydrat ungelöst bleibt. Wärme darf man hierbei nicht anwenden. Die Flüssigkeit wird dann in ein verschliessbares Gefäss filtrirt und wohl verschlossen mehrere Tage lang hingestellt. Allmählig scheidet sich das Barytsalz meist in einzelnen, durchscheinenden, runden Aggregaten von kleinen Krystallen, zuweilen auch in zusammenhängenden Krystallrinden ab. Noch unter der Flüssigkeit stösst man die Krystalle los, giesst erstere rasch ab, indem man eine kleine Menge kohlen-sauren Baryt, der sich zufällig mit abgesetzt haben kann, abschlämmt, wäscht die Krystalle einige Mal mit kaltem Wasser ab und lässt sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur auf Papier trocknen.

Dieser Salz reagirt alkalisch und ist in Wasser wieder vollständig, jedoch nur schwer löslich. Wird seine Lösung erhitzt, so trübt sie sich noch unter  $100^{\circ}$  und lässt den ganzen Barytgehalt als kohlen-sauren Baryt fallen. Zugleich entwickelt sich unter Aufbrausen Kohlensäure, und in der Flüssigkeit findet man dann nichts Anderes als reinen Harnstoff.

Wird das Salz in einer Retorte für sich erhitzt, so entwickelt es, ohne



die geringste Spur von Wasser, eine grosse Menge von kohlensaurem Ammoniak ( $\text{NH}^3 \text{C}$ ) und verwandelt sich in neutralen cyansauren Baryt, der klar geschmolzen zurückbleibt.

Übergiesst man das Salz mit einer Säure, so entwickelt es unter starkem Brausen Kohlensäure, und zwar ohne den geringsten Geruch nach Cyansäure. Die entstandene Lösung enthält keine Spur Ammoniak, wie es bei einem cyansauren Salz der Fall sein muss, sondern statt dessen Harnstoff. Auf dieselbe Weise, nur langsamer, wird es selbst durch Kohlensäuregas zerlegt.

Macerirt man es kalt mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man nichts als kohlensauren Baryt und Harnstoff.

Die Lösung dieses Barytsalzes wird nicht durch neutrales salpetersaures Silberoxyd oder essigsaures Bleioxyd gefällt. Indessen nach etwa einer halben Stunde fängt die mit letzterem vermischte Auflösung an einen schweren, weissen Niederschlag zu bilden, der aber reines kohlensaures Bleioxyd ist.

Reibt man das Barytsalz bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron, in unzureichender Menge angewandt, zusammen, so entsteht das entsprechende Natronsalz. Man erhält es in kleinen Prismen krystallisirt, wenn man die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung mit Alkohol übergiesst. Seine Lösung reagirt alkalisch und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Erhitzt man sie aber, so fällt letzteres sogleich kohlensauren Baryt. Lässt man sie im leeren Raum verdunsten, so bleibt das Salz amorph, gelatinös und blauschillernd zurück. Bei nur  $40 - 50^\circ$  verdunstet, hinterlässt sie ein Gemenge von unverändertem Salz, kohlensaurem Natron und Harnstoff, letzteren ausziehbar durch Alkohol. Mischt man zu der Lösung des Natronsalzes Salpetersäure, so entwickelt es Kohlensäure, und bald nachher scheiden sich glänzende Schuppen von salpetersaurem Harnstoff ab.

Das Natron- und das Kali-Salz können übrigens auch krystallisirt erhalten werden, wenn man den Cyanäther in einer Alkohollösung von Natron- oder Kali-Hydrat auflöst. Das Kalisalz scheidet sich bald in Krystallblättchen ab, die mit chlorsaurem Kali Ähnlichkeit haben. Auch das Kalksalz krystallisirt, ist schwer löslich und entsteht, wenn man den Cyanäther in Kalkwasser auflöst und die Lösung verschlossen stehen lässt.

Alle diese Erscheinungen, welche die Salze zeigen, stehen mit der obi-



gen Annahme, dass sie eine eigenthümliche Säure  $= C^4N^2H^3O^5$ , enthalten, in vollkommenem Einklang und sind mit Wahrscheinlichkeit auf keine andere Weise erklärbar. Diese Säure, sobald sie bei Gegenwart von Wasser von der Base getrennt, oder sobald die Lösung ihrer Salze erhitzt wird, nimmt die Elemente von 1 Atom Wasser auf und zerfällt damit in Kohlensäure und in Harnstoff.

Diese Zersetzungerscheinungen, im Einklang mit der bekannten empirischen Formel für den sogenannten Cyanäther, waren für sich hinreichend, die Zusammensetzung für die Allophansäure festzustellen. Indessen, uns hiermit nicht begnügend, haben wir ihre Zusammensetzung auch durch directe Analysen des Barytsalzes controlirt.

I. Das Barytsalz, von verschiedener Bereitung und über Schwefelsäure getrocknet, gab in fünf Versuchen Quantitäten von schwefelsaurem Baryt, welche im Mittel 45,31 Proc. Baryterde entsprechen. Das Maximum war 45,56, das Minimum 45,0. Die theoretische Zahl ist 44,57. Der gefundene kleine Überschuss hat unzweifelhaft in dem Umstand seinen Grund, dass bei der Bereitung des Barytsalzes stets etwas kohlensaurer Baryt entsteht, dessen vollständige Entfernung sich nicht verbürgen lässt. Dieser aber enthält über 77 Proc. Baryt.

II. 2,291 Grm. Barytsalz, mit Wasser gekocht, gaben 0,7345 Harnstoff  $= 15,01$  Stickstoff, und 1,2988 kohlensauren Baryt  $= 44,0$  Baryt. Diese Methode der Analyse gestattete keine absolute Genauigkeit, indessen nähern sich die Zahlen so sehr den theoretischen, dass sie als Bestätigung dienen können.

III. 0,797 Grm. Barytsalz, mit Natronkalk geglüht, gaben 1,993 Platinsalmiak  $= 15,875$  Stickstoff.

IV. 0,559 Grm. Barytsalz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,338 Kohlensäure.

V. 0,6297 Grm. Salz gaben 0,3054 C und 0,1076 H.

Die Analyse IV hat 13,8 Proc. Kohlenstoff und V hat 13,3 gegeben, statt der theoretischen Menge 14,01. Dieses Minus hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dass die Baryterde etwas Kohlensäure zurückgehalten hat.

Zusammengestellt, geben diese Analysen folgende Resultate:



		Berechnet nach	
		$\text{Ba} + \text{C}^4 \text{N}^2 \text{H}^3 \text{O}^5$ .	
Baryt	45,31	44,0	44,57
Kohlenstoff	13,80	13,3	14,01
Stickstoff	15,01	15,87	16,33
Wasserstoff	1,89		1,74
Sauerstoff	23,99		23,35

Das Aequivalentgewicht der Allophansäure ist 1188,04. Sie ist so zusammengesetzt, als wäre sie eine Verbindung von 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniak. Mit 1 Aeq. Wasser, das hinzutritt, bilden die beiden letzteren Harnstoff und die Kohlensäure tritt aus. Wir sind indessen weit entfernt uns vorzustellen, dass sie die Elemente wirklich so zusammengepaart enthalte.

Es versteht sich von selbst, dass der krystallisirte Körper, der sich durch Einwirkung von Cyansäure auf Holzalkohol bildet, die Methyl-Verbindung der Allophansäure ist.

## 2. Trigensäure.

Die Entstehungsweise der Allophansäure führte auf die Idee, die Einwirkung der Cyansäure auf Aldehyd zu untersuchen. Das Verhalten ist ganz merkwürdig, beide Körper bilden mit einander eine neue Säure, die wir *Trigensäure*<sup>1)</sup> nennen wollen. Ihre Zusammensetzung im krystallisirten Zustand wird durch die Formel:  $\text{H} + \text{C}^8 \text{N}^3 \text{H}^6 \text{O}^3$  ausgedrückt. Sie kann betrachtet werden als eine Verbindung von:

2 Aeq. Cyansäure	$\text{C}^4 \text{N}^2 \text{O}^2$
1 » Aldehyd	$\text{C}^4 \text{H}^3 \text{O}$
1 » Ammoniak	$\text{N H}^3$
<hr/>	
$\text{C}^8 \text{N}^3 \text{H}^6 \text{O}^3$	

Das basische Wasseratom mitgerechnet, enthält sie die Elemente von 1 At. Harnstoff und 1 At. cyansaurem Acetyloxyd (Aldehyd).

Sie entsteht aus 1 Aeq. Aldehyd ( $\text{C}^4 \text{H}^3 \text{O} + \text{H}$ ) und 3 Aeq. wasserhaltiger Cyansäure, indem sich die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure mit dem basi-

1) Weil sie aus 3 Verbindungen erzeugt betrachtet werden kann.



schen Wasser aller 3 Cyansäure-Aequivalente in Kohlensäure und Ammoniak verwandeln. Das Ammoniak geht in die entstehende Verbindung ein, die Kohlensäure tritt gasförmig aus. Das Wasseratom des Aldehyds wird das basische Wasser der Säure.

Die Trigensäure wird auf die Weise dargestellt, dass man den Dampf von Cyansäure in wasserfreien Aldehyd leitet. Das Gefäss, worin er enthalten ist, legt man in kaltes Wasser. Man darf nur wenige Grammen auf einmal anwenden, weil sonst leicht explosionsartige Aufkochungen entstehen, wodurch die Masse herausgeschleudert wird. Die Flüssigkeit erwärmt sich, und nach einiger Zeit tritt plötzlich ein Moment ein, wo sie durch Entwicklung von Kohlensäure in lebhaftes Sieden geräth und sich in einen, das ganze Gefäss ausfüllenden Schaum verwandelt. Dieser erstarrt zuletzt zu einer zähen, bläsigen Masse, ähnlich dem calcinirten Borax. Hat man den Aldehyd durch Eis abgekühlt, was wohl das Beste ist, so mischt er sich mit der Säure, ohne sogleich darauf zu wirken, und erst wenn das Gemisch die Lufttemperatur annimmt, beginnt darin die Kohlensäureentwicklung, die dann wie in einer gährenden Flüssigkeit Stunden und Tage lang anhalten kann. Das Product bildet entweder eine zähe, halb erstarrte Masse, oder eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, in der sich allmählig Krystallrinden bilden. Ausser der Trigensäure enthält sie Cyamelid, Aldehydammoniak und vielleicht noch andere Nebenproducte.

Man löst sie in mässig starker Salzsäure auf, hält sie so lange im Sieden, als noch Aldehyddampf weggeht, und filtrirt sie heiss. Beim Erkalten krystallisirt die meiste Trigensäure in kleinen Prismen heraus; jedoch dauert es stets Tage lang, bis die Abscheidung vollendet ist. Durch Concentriren der Mutterlauge erhält man noch mehr. Gewöhnlich ist sie etwas gelblich und dann auch warzenförmig, undeutlich krystallisirt; durch Auflösen in siedendem Wasser und Behandeln mit wenig Thierkohle ist sie leicht vollkommen farblos zu erhalten.

Die Trigensäure krystallisirt in kleinen, meist sternförmig vereinigten Prismen. Sie reagirt und schmeckt schwach sauer und ist in Wasser schwer löslich, in Wasser kaum löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, zersetzt und verkohlt sich aber hierbei, indem sie einen Dampf entwickelt, der stark nach



*Chinolin* riecht und alkalisch reagirt. Dieses Verhalten ist sehr charakteristisch und als neue Bildungsweise des Chinolins von besonderer Merkwürdigkeit. Wir haben uns überzeugt, dass es wirklich Chinolin (Leukol) ist, was hier gebildet wird, so sehr klein auch die Menge von Säure war, die wir zu dem Versuche anwenden konnten. Sie wurde aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei anfangs ein zu einer weichen, gelblichen Masse erstarrendes Destillat erhalten wurde, welches in hohem Grade nach Chinolin roch, scharf schmeckte und alkalisch reagirte. Zuletzt kam Dampf von Cyansäure. Das erste Destillat wurde mit verdünnter Kalilauge umdestillirt, wobei sogleich mit dem Wasser Chinolin in farblosen, ölähnlichen Tropfen überzugehen anfang. Bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure lösten sie sich sogleich auf und der starke Geruch verschwand gänzlich. Mit Platinchlorid gab diese Lösung ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz, welches mit kaustischem Kali sogleich wieder den Geruch des Chinolins entwickelte. — Die Kalilösung, von der das Chinolin abdestillirt war, setzte nach dem Sättigen mit Salzsäure eine Menge kleiner Krystalle ab, die Cyanursäure waren. Wahrscheinlich entsteht diese in einer gewissen Periode der Zersetzung aus Cyansäure und Ammoniak, d. h. aus Harnstoff, der möglicherweise ebenfalls in den Destillationsproducten enthalten sein könnte, gleich wie er unter denen der Harnsäure entsteht.

Von den Salzen der Trigensäure haben wir bis jetzt nur das Silbersalz untersucht. Eine Lösung der Säure wird nicht durch neutrales salpetersaures Silberoxyd gefällt. Mischt man aber dann allmählig verdünntes Ammoniak hinzu, so scheidet sich trigensaures Silber als ein weisser, pulveriger Niederschlag ab. Es enthält kein Ammoniak; am Lichte wird es violett. Unter dem Mikroskop betrachtet, sieht man, dass es aus durchsichtigen, kugelförmigen Krystallaggregaten besteht. In heissem Wasser ist es löslich und setzt sich beim Erkalten wieder eben so pulverförmig ab. Zwischen 120 und 130° verliert es Wasser und wird rein hellbraun. Etwas über 160° schmilzt es, indem es augenblicklich schwarz wird und einen dicken Dampf ausstösst, der stark nach Chinolin riecht.

0,717 Grm. Silbersalz, bei 160° getrocknet, gaben 0,327 Silber = 48,984 Proc. Silberoxyd.

0,1085 Grm. gaben 0,049 Silber = 48,47 Proc. Oxyd.



0,306 Grm. Trigensäure gaben 1,576 Platinsalmiak = 32,24 Proc. Stickstoff.

Bei zwei qualitativen Stickstoffbestimmungen wurden Kohlenstoff und Stickstoff in dem Verhältniss von 8 : 3 gefunden.

I. 0,2826 Grm. Säure gaben 0,3911 C u. 0,148 H.

II. 0,2612 » » » 0,3664 » » 0,1398 »

III. 0,3072 » » » 0,4327 » » 0,168 »

Diese Data geben für die krystallisirte Säure folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	37,78	38,26	38,42
Stickstoff	32,24		
Wasserstoff	5,81	5,94	6,07
Sauerstoff	24,17		

Berechnet nach  $\text{H} + \text{C}^8\text{N}^3\text{H}^6\text{O}^3$ :

8 Aeq. Kohlenstoff	37,24
3 » Stickstoff	32,54
6 » Wasserstoff	5,41
4 » Sauerstoff	24,81.

Das im Silbersalz durch 1 Aeq. Silberoxyd vertretene Wasseratom abgezogen, gibt 1501,02 Atomgewicht und setzt im Silbersalz 49,12 Proc. Silberoxyd voraus.

Eine ganz ähnliche Wirkung wie auf Alkohol und Aldehyd, scheint die Cyansäure auf Aceton auszuüben. Den Vorgang hierbei gedenken wir noch näher zu studiren.

### 3. Thialdin.

Wir wollen mit diesem Namen <sup>1)</sup> einen Körper bezeichnen, welcher aus der wechselseitigen Einwirkung von Aldehydammoniak und Schwefelwasserstoff entspringt und merkwürdigerweise eine sauerstofffreie organische Base ist, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss wie in der Essigsäure und ausserdem Schwefel und die Elemente von Schwefelammonium enthält

1) Zusammengezogen aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ON}$  und Aldehyd.



Die Darstellung des Thialdins ist sehr einfach. Man löst einen Theil äther- und alkoholfreies Aldehydammoniak in ungefähr 12 Th. Wassers, mischt auf jede Unze des ersteren 10 — 15 Tropfen kaustisches Ammoniak hinzu und leitet langsam einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch diese Lösung. Schon nach einer halben Stunde trübt sich die Flüssigkeit und es scheiden sich allmählig eine Menge von farblosen, campherähnlichen Krystallen aus. Nach 4 — 5 Stunden wird die Flüssigkeit klar und die Operation ist beendigt. Man schüttet die Krystalle auf einen Trichter, befreit sie durch Waschen mit reinem Wasser von allem Schwefelammonium und entfernt das Wasser durch Pressen derselben zwischen Löschpapier. Die so getrockneten Krystalle löst man hierauf in Äther, mischt dieser Lösung  $\frac{1}{3}$  ihres Volumens Alkohol hinzu und lässt sie bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten. Nach kurzer Zeit scheiden sich daraus regelmässige rhombische Tafeln ab, welche, wenn die Verdunstung des Lösungsmittels nicht zu rasch stattfand, bis zu einen halben Zoll grosse Flächen bekommen.

Ist von der Lösung nur noch so viel vorhanden, als nöthig ist, um die gebildeten Krystalle zu bedecken, so giesst man die Mutterlauge ab und trocknet die Krystalle, indem man sie zwischen Lagen von weichem Löschpapier eine Zeit lang liegen lässt. Aus der Mutterlauge erhält man bei weiterem Verdunsten noch mehr Thialdin; indessen sind die zuletzt gebildeten Krystalle etwas gelblich gefärbt.

Zuweilen ist es der Fall, dass man beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Aldehydammoniaks keinen krystallinischen Körper, sondern ein schweres, farbloses Öl von stinkendem Geruch bekommt. Es ist diess ein Gemenge von zwei Substanzen, von denen die grösste Menge aus Thialdin besteht, dessen Schmelzpunkt durch Beimischung eines flüssigen Körpers bis zu der Lufttemperatur erniedrigt ist<sup>1)</sup>. Um reines Thialdin daraus zu gewinnen, lässt man dieses Öl sich klar absetzen, entfernt die überstehende wässrige Lösung, so weit diess möglich ist, und schüttelt den Rückstand, nämlich das Gemenge von Öl und Wasserlösung, mit seinem halben Volumen

1) Lässt man krystallisirtes Thialdin mit Ammoniumsulfhydrat längere Zeit in Berührung, so zergeht es gänzlich zu einem schweren, mit Wasser nicht mischbaren Öl, das noch nicht näher untersucht ist.



Äther, welcher das Öl augenblicklich auflöst. Diese Ätherlösung lässt sich nun leicht von der unteren Wasserlösung trennen. Man bringt sie in ein verschliessbares Gefäss, mischt ein wenig concentrirte Salzsäure hinzu und schüttelt gut durcheinander. Meistens gesteht das Gemenge zu einer krystallinischen Masse von feinen Nadeln, die man auf einem Filtrum durch Waschen mit Äther von dem beigemengten Öl befreit. Man hat auf diese Weise das salzsaure Salz des Thialdins, aus dem man das reine Thialdin erhält, wenn man es in trockenem Zustand mit concentrirtem Ammoniak benetzt und dieser Masse alsdann Äther zumischt, der das abgeschiedene Thialdin bei gelindem Erwärmen sogleich auflöst. Aus dieser Lösung erhält man durch Verdunsten an der Luft Krystalle von reinem Thialdin. Fügt man dem Äther etwas Alkohol hinzu, so geht die Krystallisation minder rasch von statten, die Krystalle werden dann grösser, regelmässiger und vollkommen durchsichtig.

Das Thialdin bildet grosse, farblose, glänzende Krystalle von der Form des Gypses. Es bricht stark das Licht, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch, 1,191 spec. Gewicht bei  $+ 18^{\circ}$ , schmilzt bei  $43^{\circ}$ , erstarrt wieder bei  $42^{\circ}$  krystallinisch und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand. Mit Wasser destillirt es ohne Zersetzung über; aber für sich der Destillation unterworfen, wird es zersetzt, es geht ein sehr übelriechendes Öl über, von dem nur ein Theil und erst nach längerer Zeit erstarrt, und es bleibt ein dicker, brauner, schwefelhaltiger Rückstand. In dieser Beziehung verhält sich das Thialdin ähnlich wie das Aldehydammoniak, welches, obwohl an sich flüchtig, nicht ohne Zersetzung einer höheren Temperatur ausgesetzt werden kann. Lässt man einen Thialdinkrystall einen Tag lang in einer Luft, die Säuredämpfe enthält, z. B. in einem Laboratorium, offen liegen, so entsteht um den Krystall, und zwar in einer gewissen Entfernung von seinen Flächen, eine weisse Hülle von feinen Nadeln, die allmähig den Krystall ganz einschliessen. In Wasser ist es sehr wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, in Äther sehr leicht löslich. In Pulverform zerfliesst es bei gewöhnlicher Temperatur in Ätherdampf oder in ätherhaltiger Luft.

Eine Lösung von Thialdin in Alkohol zeigt folgende Reactionen: Mit essigsaurem Bleioxyd entsteht sogleich kein Niederschlag, nach kurzer Zeit aber bildet sich ein gelber, der dann roth, zuletzt schwarz wird. Mit salpeter-



saurem Silberoxyd gibt sie einen weissen, dann gelb, zuletzt schwarz werdenden Niederschlag; mit Quecksilberchlorid einen weissen, dann gelb werdenden; mit Platinchlorid erst nach einiger Zeit einen schmutzig gelben Niederschlag.

Das Thialdin ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben. In allen Säuren ist es leicht löslich und verbindet sich damit zu krystallisirbaren Salzen. Das salzsaure und salpetersaure Salz sind ausgezeichnet durch ihre leichte Krystallisations-Fähigkeit und durch die Schönheit ihrer Krystalle.

Das Thialdin so wie seine Salze werden beim Erwärmen mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt; es entsteht Schwefelsilber und es entwickelt sich ein leicht anzündbares Gas, welches den Geruch und die anderen Eigenschaften des Aldehyds besitzt. In der Flüssigkeit findet man salpetersaures Ammoniak.

Zu Cyanquecksilber verhält sich das Thialdin auf eigenthümliche Weise. Es bildet in der Auflösung desselben einen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen in schwarzes, amorphes Schwefelquecksilber verwandelt. Nimmt man den Versuch in einer Retorte vor, so sieht man den oberen Theil und den Hals derselben sich mit feinen Krystallnadeln bedecken, welche sehr flüchtig, in Wasser unlöslich, in Äther und Alkohol leicht löslich sind. Die Quantität, die man von diesem Körper erhält, in dem ein Theil oder aller Schwefel gegen Cyan ausgewechselt zu sein scheint, ist so gering, dass wir seine Untersuchung vorläufig verschieben mussten.

Was die Analyse des Thialdins betrifft, so war es schwierig, dasselbe mit Kupferoxyd vollständig zu verbrennen, da die grosse Menge Schwefel, die es enthält, durch die Bildung von Schwefelkupfer an den Berührungspunkten zwischen den Thialdin- und Kupferoxyd-Theilchen, die Oxydation des Kohlenstoffs hindert.

Bei der Verbrennung des Thialdin's mit Kupferoxyd erhält man, nach Wegnahme der schwefligen Säure durch Bleisuperoxyd, ein Gasgemenge, welches auf 1 Vol. Stickgas 12 Vol. Kohlensäuregas enthält. Das Aldehydammoniak, aus welchem das Thialdin entsteht, enthält auf 1 Aeq. Stickstoff 4 Aeq. Kohlenstoff; es ist klar, dass bei der Bildung des Thialdin's durch Schwefelwasserstoff  $\frac{2}{3}$  vom Stickstoff, der im Aldehydammoniak enthalten war, ausgetreten sind.



Es wurde erwähnt, dass der Schwefel des Thialdin's beim Erwärmen des letzteren mit salpetersaurem Silberoxyd an das Silber tritt und damit Schwefelsilber bildet. Diese Zersetzungsweise wurde zur Bestimmung des Schwefels benutzt. Der Stickstoff des Thialdins, der in Form von Ammoniak in der Flüssigkeit bleibt, konnte durch Platinchlorid auf gewöhnliche Weise als Platinsalmiak ausgefällt und bestimmt werden.

0,3633 Grm. Thialdin gaben 0,5845 C u. 0,267 H.

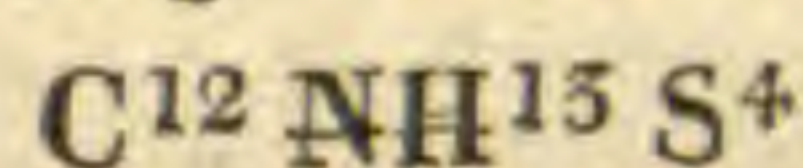
0,5090 » » » 0,8160 C u. 0,372 H.

0,4508 » » » 0,566 Platinsalmiak.

0,6430 » » » 1,923 Schwefelsilber.

0,3140 » » » 0,842 Silber.

Mit Zugrundelegung des durch die Analyse des salzsauren und salpetersauren Salzes ausgemittelten Atomgewichts ist das Thialdin nach der Formel:



zusammengesetzt, nach welcher es in 100 Theilen enthält:

			Gefunden im Mittel
12 Aeq. Kohlenstoff	44,17		43,80
1 » Stickstoff	8,58		8,5 1)
13 » Wasserstoff	7,98		8,04
4 » Schwefel	39,26		39,14

*Salzsaures Thialdin.* Wenn man Thialdin in verdünnte Salzsäure einträgt, so löst es sich sogleich und in Menge auf; die gesättigte Auflösung reagirt sauer und liefert, beim Verdunsten an der Luft oder nach der Concentration im Wasserbade und Abkühlung, grosse, regelmässige, farblose, klare Prismen von grossem Glanz und oft von Zoll Grösse. Die salzsaure Auflösung des rohen Thialdins besitzt durch einen beigemischten fremden Körper einen stinkenden Geruch; beim Schütteln derselben mit Äther wird der Geruch sogleich weggenommen und die Flüssigkeit, wenn sie trübe war, wird vollkommen klar. Das salzsaure Thialdin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, in beiden um so viel mehr in der Wärme, dass man durch Abkühlung schöne und vollkommen regelmässige Krystalle daraus erhalten kann. In Äther ist es nicht löslich. Im trocknen Zustande erhitzt,

1) Berechnet nach dem Verhältniss von 12 C auf 1 N.



zerlegt sich das salzsaure Salz, ohne zu schmelzen, indem es braun wird und sich Salmiak unter Entwicklung eines äusserst stinkenden, mit trüber, leuchtender Flamme brennenden Gases sublimirt. Mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, bildet die Auflösung des salzsauren Thialdins einen gelben Niederschlag, der bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von Aldehyd schwarz wird. Er ist dann ein Gemenge von Schwefelsilber und Chlorsilber. In der Flüssigkeit bleibt aller Stickstoff als Ammoniak zurück.

0,4577 Grm. salzsaures Thialdin gaben 0,5933 C u. 0,285 H.

0,726 » » » » 0,789 Platinsalmiak.

0,7735 » » » » 0,8225 »

0,7798 » » » » 1,890 Schwefelsilber.

0,7735 » » » » 1,915 »

0,7598 » » » » 0,5283 Chlorsilber.

0,7735 » » » » 0,5405 »

0,776 » » » » 1,912 Schwefelsilber.

und 0,551 Chlorsilber.

0,441 » » » » 0,32 »

Diese Zahlen geben folgende Procentmengen der Elemente:

Kohlenstoff = 35,35

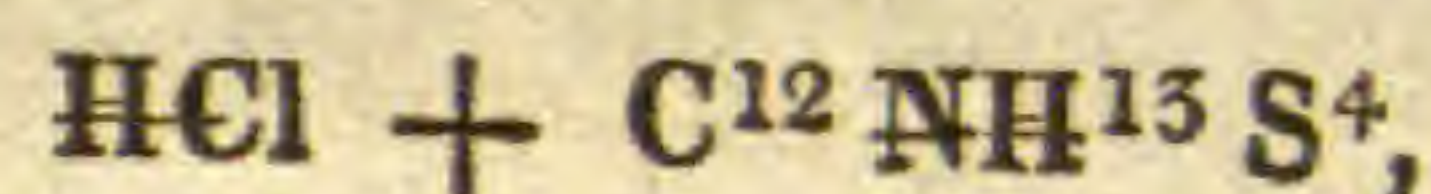
Wasserstoff = 6,92

Stickstoff = 6,79

Schwefel = 32,09      31,92      31,903.

Chlor = 17,14      17,24      17,551      17,94.

Hieraus ergibt sich für das salzsaure Thialdin die Formel:



welche in 100 Theilen entspricht:

			Gefunden im Mittel
12 Aeq.	Kohlenstoff	36,10	35,35
1 »	Stickstoff	7,02	6,79
14 »	Wasserstoff	7,02	6,92
4 »	Schwefel	32,09	31,97
1 »	Chlor	17,77	17,47
		<hr/> 100,00	



*Salpetersaures Thialdin.* Man kann dieses Salz direct mit Thialdin und verdünnter Salpetersäure darstellen; allein es ist bequemer, ungereinigt das Thialdin in Äther zu lösen und mit mässig starker Salpetersäure zu schütteln, wobei die Flüssigkeit zu einem Krystallmagma geseht, das man mit Äther auswäscht, dann in Wasser löst und durch Verdunsten und Abkühlen zum Krystallisiren bringt. Das salpetersaure Thialdin bildet feine weisse Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, beim Erhitzen schmelzbar und sich zersetzend.

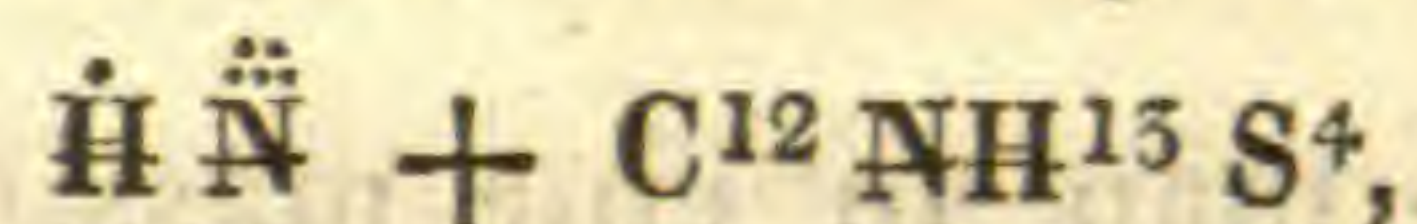
Durch die Verbrennung dieses Salzes mit chromsaurem Bleioxyd wurden, was den Kohlenstoff und Wasserstoff betrifft, schärfere Resultate erhalten, als bei dem Thialdin für sich und dem salzsauren Salz, was sich aus der Mitwirkung des Sauerstoffs der Salpetersäure leicht erklärt.

0,357 Grm. Salz gaben 0,4155 C und 0,2045 H.

0,514 „ „ „ 1,116 Schwefelsilber.

0,6696 „ „ „ , mit Kalihydrat und Salpeter verbrannt,  
1,4063 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergibt sich für das salpetersaure Thialdin die Formel:



oder in 100 Theilen:

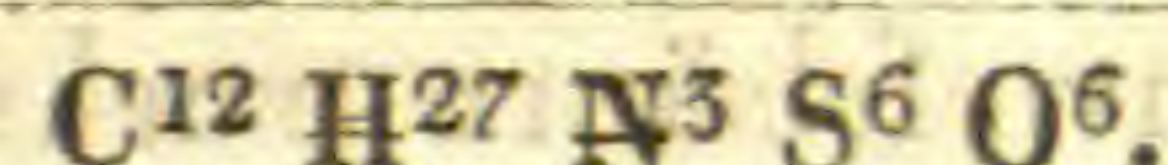
		Berechnet	Gefunden
12 Aeq.	Kohlenstoff	31,80	31,75
2 „	Stickstoff	„	„
14 „	Wasserstoff	6,19	6,36
4 „	Schwefel	28,34	28,40
6 „	Sauerstoff	„	„

Die Bildung des Thialdins ist leicht erklärbar; summarisch genommen besteht der Vorgang darin, dass sich 3 Aequivalente Aldehydammoniak mit 6 Aeq. Schwefelwasserstoff, zusammen =  $\text{C}^{12}\text{H}^{27}\text{N}^3\text{S}^6\text{O}^6$ , umsetzen zu:

1 Aeq. Thialdin  $\text{C}^{12}\text{H}^{13}\text{N}\text{S}^4$

6 „ Wasser  $\text{H}^6\text{O}^6$

2 „ Schwefelammonium  $\text{H}^8\text{N}^2\text{S}^2$





Was aber die wahre Zusammensetzungsweise dieses Körpers betrifft, so muss darauf dieselbe Ansicht angewendet werden, welche für die eigentliche Constitution der organischen Basen im Allgemeinen gilt. Wir halten hier die zuerst von Berzelius entwickelte und bestimmt ausgesprochene Ansicht, dass sie gepaarte Ammoniak-Verbindungen sind, für die mit den bis jetzt gemachten Erfahrungen allein in vollem Einklang stehende und richtige. Demnach muss das Thialdin betrachtet werden als Ammoniak gepaart mit einem organischen Sulfuretum  $= \text{NH}^3 + \text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{S}^4$ . Dieses Sulfuretum repräsentirt merkwürdigerweise 2 Atome vom Bisulfuretum des Allyls, des Radicals im Knoblauchöl, oder des Radicals, welches in Verbindung mit 1 Aeq. Rhodan ( $\text{C}^2\text{N}\text{S}^2$ ) das Senföl constituiert.

#### 4. Selenaldin.

Die Existenz und Bildungsweise des Thialdins musste natürlicherweise auf die Idee führen, eine analoge Selen-Verbindung, ein *Selenaldin*, hervorzubringen. Diess gelang vollkommen, allein es zeigte sich, dass das Selenaldin so leicht veränderlich ist, dass wir es bis jetzt nicht einer ausführlicheren Untersuchung unterwerfen konnten.

Das Selenaldin entsteht, wenn man in eine mässig concentrirte Lösung von Aldehydammoniak Selenwasserstoffgas leitet. Letzteres wurde aus Einfach-Seleneisen und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, in der Art, dass zuvor, zur Verhütung des zersetzenden Einflusses der Luft, diese aus dem ganzen Apparat durch Wasserstoffgas ausgetrieben wurde. Der nicht absorbirte Überschuss des giftigen Selenwasserstoffs wurde in einem Kaliapparat condensirt.

Nach einiger Zeit tritt in dem Aldehydammoniak eine Trübung ein und nun beginnt die Absetzung von Selenaldin in Krystallen. Wenn es sich nicht weiter vermehrt, treibt man durch Wasserstoffgas das in dem Apparat noch zurückgebliebene Selenwasserstoffgas aus, nimmt denselben aus einander und verdrängt die über den Krystallen gebildete Lösung von Selenammonium, die an der Luft sogleich roth zu werden und Selen abzusetzen anfängt, durch einen durch die Gasröhre einfließenden Strom von luftfreiem, kaltem Wasser, worauf man die Krystalle auf ein Filtrum bringt, zwischen Löschpapier auspresst und über Schwefelsäure trocknet.



Das Selenaldin, so wie es sich bei der Entstehung aus der Flüssigkeit absetzt, bildet kleine, farblose Krystalle, ohne Zweifel isomorph mit dem Thialdin. An der Luft wird es sogleich gelb. Es riecht schwach, aber unangenehm und ist in Wasser etwas löslich, daher es auch nicht zu lange ausgewaschen werden darf. Diese Lösung, also auch das letzte Waschwasser, trübt sich sogleich an der Luft und setzt einen orangegelben Körper ab. Eben so verhält sich seine Lösung in Alkohol und Äther, in denen es leicht löslich ist. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit gelang es durchaus nicht, dasselbe aus den letzteren Lösungen krystallisirt zu erhalten. Im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, verflüchtigt sich der grösste Theil des Selenaldins, aber ebenfalls zersetzt in den gelben Körper und in Aldehydammoniak, daher sich die Schwefelsäure schwärzt und ammoniakhaltig wird. Eben so leicht zersetzbar ist es beim Erhitzen für sich unter Entwicklung sehr stinkender Producte. Es hat die Eigenschaften einer Basis, denn es wird von verdünnter Salzsäure leicht aufgelöst und durch Ammoniak daraus wieder weiss und krystallinisch gefällt. Aber diese salzsaure Lösung fängt ebenfalls sogleich an sich zu zersetzen, indem sie durch eine gelbe Substanz trübe wird und einen stinkenden Geruch annimmt. Auf gleiche Weise zersetzt es sich beim Kochen mit Wasser. Der gelbe Körper, der sich hier überall bildet, wie es scheint, stets unter gleichzeitiger Abscheidung von Aldehydammoniak, ist, wenn er sich angesammelt hat, orangegelb, amorph, in Alkohol und Äther unlöslich, und schmilzt unter siedendem Wasser zu einer rothgelben Masse, die nachher lange weich bleibt. Für sich erhitzt, verkohlt er sich und entwickelt ein höchst stinkendes selenhaltiges Öl.

Der Versuch, ein *Telluraldin* hervorzubringen gab anfangs kein entscheidendes Resultat, weil das zur Entwicklung des Tellurwasserstoffs angewandte Tellur unerwarteter Weise so reich an Selen war, dass sich zunächst Selenaldin bildete und die rothe Lösung, wie es schien, nur Tellurammonium enthielt. Ein zweiter Versuch mit selenfreiem Tellurwasserstoff zeigte, dass es mit dem Aldehydammoniak Tellurammonium und freien Aldehyd bildet.



# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen](#)

Jahr/Year: 1845-1847

Band/Volume: [3](#)

Autor(en)/Author(s): Liebig Justus von, Wöhler Friedrich

Artikel/Article: [Über einige neue organische Verbindungen 99-115](#)