

cine paare Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die höheren Glieder der Fettsäurereihe ebenfalls einen abwechselnd steigenden und fallenden Schmelzpunkt besitzen.

Ob diesen Regelmässigkeiten ein allgemeineres Gesetz zu Grunde liegt, würde sich zunächst wohl am leichtesten durch das Studium der Schmelzpunkte der Amide und Anilide von normalen Fettsäuren ermitteln lassen, und es wäre daher sehr zu wünschen, dass Fachgenossen, welchen das nöthige Material zu Gebote steht, unsere Kenntnisse in dieser Beziehung erweitern wollten. Ein Gesetz, welches so lauten würde, dass in homologen Reihen von Verbindungen gleicher Constitution der Schmelzpunkt bei unpaarer Kohlenstoffzahl verhältnissmässig niedriger ist als bei paarer, würde unzweifelhaft für die Molekularphysik ein erhebliches Interesse haben und zu Untersuchungen auffordern, ob die Krystallform, Löslichkeit u. s. w. ebenfalls in Beziehung zu der Natur der Zahl steht, welche die Anzahl der Kohlenstoffatome ausdrückt.

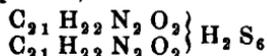
333. Ernst Schmidt: Ueber die Polysulphhydrate des Strychnins und Brucins.

(Eingegangen am 9. Juli.)

In dem vorletzten Hefte dieser Berichte macht Hr. A. W. Hofmann die interessante Mittheilung, dass dem durch Einwirkung von gelbem Schwefelammonium auf eine kalt gesättigte alkoholische Strychninlösung erhaltenen Polysulphhydrat dieser Base, nicht wie sich als einfachster Ausdruck der analytischen Daten ableitete, die Formel

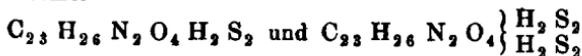


sondern wie sich durch die Zersetzung mit arseniger Säure und Bleiacetat ergab die complexere,



zukommt. Dieselbe Formel ergab sich auch, als Hr. Hofmann den von Wichelhaus und später von mir¹⁾ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Strychninlösung erhaltenen Körper der analogen Zersetzung unterwarf.

Bei dem Lesen dieser Mittheilungen musste sich mir sofort der Gedanke aufdrängen, die weiter von mir dargestellten Brucinpolysulphhydrate einer entsprechenden Reaction zu unterwerfen, um so zu entscheiden, ob sie Verbindungen des Wasserstoffdisulfids mit Brucin von der Formel



seien, wie sich als nächstliegender Ausdruck der analytischen Daten

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1267.

ergab, oder ob auch ihnen eine der Strychninverbindung entsprechende complicirtere Gestalt zukomme. Ich habe daher diese Verbindungen von Neuem dargestellt und es hat sich bei Anwendung der von Hrn. Hofmann benutzten Zerlegung dieser Verbindungen mit arseniger Säure in salzsaurer Lösung herausgestellt, dass auch hier nicht einfache Verbindungen des $H_2 S_2$, sondern des $H_2 S_6$ vorliegen.

Wurde die rothe Brucinverbindung in der von Hrn. Hofmann angegebenen Weise mit arseniger Säure behandelt und die gebildeten Mengen von Schwefelarsen und Schwefel gewogen, so ergaben sich für Präparate von drei verschiedenen Darstellungen folgende Versuchsprocente:

| | | | |
|-------|-------|-------|--------|
| I. | II. | III. | IV. |
| 31.28 | 31.23 | 31.64 | 31.38, |

wogegen der Theorie nach für $H_2 S_2$, entsprechend $As_2 S_6$, resp. $H_2 S_3$, entsprechend $As_2 S_9$ und $H_2 S_6$, entsprechend $As_2 S_{18}$ erhalten werden mussten:

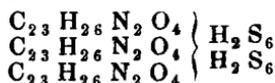
| | | |
|------------|------------|---------------|
| $As_2 S_6$ | $As_2 S_9$ | $As_2 S_{18}$ |
| 43.34 | 36.63 | 30.83. |

Der Schwefelgehalt von zwei dieser Niederschläge ergab sich als:

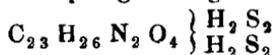
| | |
|-----------|--------|
| Gefunden. | |
| I. | II. |
| 78.89 | 79.29. |

Der Niederschlag $As_2 S_{18}$ würde 79.34 pCt. Schwefel verlangen.

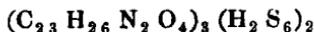
Es ergibt sich somit als Formel der rothen Brucinverbindung:



welche von der von mir ursprünglich angenommenen



in dem Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel nur so wenig differirt, dass bei der leichten Zersetzbarkeit derselben die Analyse keinen directen Aufschluss hierüber zuliess. Die Formel



erfordert 52.73 pCt. C, 5.22 pCt. H., 24.45 pCt. S, während die Formel



verlangt 52.47 pCt. C, 5.70 pCt. H, 24.33 pCt. S. Es wurde gefunden im Mittel bei 12 Analysen¹⁾ 51.86 pCt. C, 5.52 pCt. H, 24.56 pCt. S.

Aehnlich gestalten sich die Verhältnisse bei der gelben Brucinverbindung.

Es wurden gefunden an Schwefelarsen und Schwefel aus Präparaten vier verschiedener Darstellungen in Procenten:

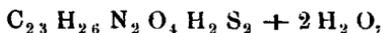
| | | | |
|-------|-------|-------|--------|
| I. | II. | III. | IV. |
| 17.42 | 16.90 | 16.83 | 17.42, |

¹⁾ Annal. d. Chemie 180, 299.

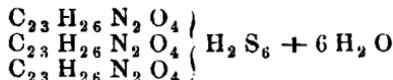
wogegen der Theorie nach gefunden werden mussten (unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Verbindung) für:

| | | |
|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| $\text{As}_2 \text{S}_6$ | $\text{As}_2 \text{S}_9$ | $\text{As}_2 \text{S}_{12}$ |
| 23.05 | 19.70 | 16.31. |

Es ist also diese Verbindung ebenfalls nicht als ein Abkömmling des $\text{H}_2 \text{S}_2$, sondern des $\text{H}_2 \text{S}_6$ zu betrachten und kommt ihr somit nicht die Formel

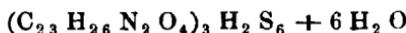


sondern



zu, und sind daher die aus beiden Verbindungen durch Uebergiessen mit Säuren erhaltenen öligen Tropfen nicht als Wasserstoffdisulfid $\text{H}_2 \text{S}_2$, sondern als Wasserstoffhexasulfid $\text{H}_2 \text{S}_6$ zu betrachten.

Die Formel



erfordert 55.79 pCt. C, 6.20 pCt. H, 12.93 pCt. S, die Formel



55.65 pCt. C, 6.45 pCt. H, 12.90 pCt. S, wogegen im Mittel gefunden wurden 55.84 pCt. C, 6.29 pCt. H, 13.40 pCt. S.

Die mannigfachen Uebereinstimmungen der von Hrn. Hofmann erhaltenen Strychninverbindung mit der von mir durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff isolirten liessen mich früher¹⁾ die Identität derselben vermuthen, jedoch war es später, abgesehen von den kleinen Unterschieden in der Färbung und der Form der Abscheidung, welche auf die Verschiedenartigkeit der Lösungsmittel zurückgeführt werden könnte, das verschiedene Verhalten beider Körper beim Aufbewahren, welches mich zu einer anderen Ansicht führte. Während nämlich die von Hrn. Hofmann bereitete Verbindung sich längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren liess, spaltete die von mir isolirte Verbindung schon nach Verlauf von 1—2 Tagen Schwefelwasserstoff ab. Dieser Umstand, sowie weiter die entsprechenden Brucinverbindungen, welche nach den analytischen Daten ihre einfachste Erklärung in Abkömmlingen des $\text{H}_2 \text{S}_2$ fanden, gaben der Vermuthung Raum, dass auch in der von mir dargestellten Strychninverbindung ebenfalls ein derartiger Körper vorliege und sich die Verschiedenheiten dadurch erklärten, dass der eine eine Verbindung des $\text{H}_2 \text{S}_2$, der andere des $\text{H}_2 \text{S}_3$ sei, ohne dass, wie ich ausdrücklich bemerkte, es jedoch möglich war, dies durch die Analyse der Verbindung selbst, oder der durch Säuren abgeschiedenen öligen Tropfen zu constatiren. Die Analogie der Strychninverbindung mit den Brucinverbindungen ist, wie vorstehende

¹⁾ Diese Berichte VII, 1525.

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,