

geruch. Sehr leicht wirkt das Carbotrithiohexabromid auf Phenole ein. Beim Erwärmen mit Phenol, Kresol, Kreosol im Wasserbade entstehen tiefroth gefärbte Flüssigkeiten, welche sich auf Zusatz einer Säure entfärben. Der Methyläther des Phenols i. e. Anisol giebt dagegen keine derartig gefärbte Verbindung. Eine ätherische Lösung von Hydrochinon und Carbotrithiohexabromid färbt sich schon in der Kälte allmählich gelb und bald scheiden sich die schwarzgrünen, metallisch glänzenden Prismen des Chinhydrons aus.

Das Carbotrithiohexabromid wirkt daher, indem ihm Brom entzogen wird, wie ein schwaches Oxydationsmittel.

Schliesslich dürfte vielleicht noch die Thatsache einiges Interesse verdienen, dass das Carbotrithiohexabromid von englischer Schwefelsäure kaum angegriffen wird. Es löst sich beim Kochen mit derselben darin auf, krystallisirt aber nach dem Erkalten grösstentheils unverändert wieder heraus.

Stuttgart, April 1883. Chem. Laborat. der techn. Hochschule.

229. A. Ladenburg: Ueber die Imine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vergleicht man die Ammoniakderivate von Alkoholen und Säuren, so zeigt sich bekanntlich eine weitgehende Analogie. Freilich fehlen bei den letzteren einige Glieder, wie die den Ammoniumbasen und den Polydiaminen entsprechenden Verbindungen. Doch bleiben immerhin der Analogien genügend übrig, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$C_2H_5NH_2$	$C_2H_3ONH_2$
Aethylamin	Acetamid
$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_3O)_2NH$
Diäthylamin	Diacetamid
$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_3O)_3N$
Triäthylamin	Triacetamid
$C_2H_4(NH_2)_2$	$C_4H_4O_2(NH_2)_2$
Aethylendiamin	Succinamid
C_2H_4NH	$C_4H_4O_2NH$
?	Succinimid

Sehr bemerkenswerth erscheint es aber, dass ein der letzten Formel links entsprechender Körper noch nicht dargestellt ist¹⁾, und überhaupt von den Gliedern dieser Reihe nur wenige bekannt sind.

¹⁾ Das Spermin hat, wie es scheint, eine solche Zusammensetzung, aber wohl ein höheres Molekulargewicht.

Schon vor etwa 8 Jahren, als ich diese Ueberlegungen anstellte, machte ich Versuche zur Ausfüllung der Lücke und zwar dachte ich, naheliegenden Analogien folgend, es müsse sich die Verbindung C_2H_4NH aus dem Aethylendiamin durch Ammoniakentziehung, oder die damit homologe Verbindung C_4H_8NH durch Reduktion des Succinimids darstellen lassen. Da aber auf diesen Wegen zunächst keine Resultate erzielt wurden, so gab ich die Versuche nach einiger Zeit auf.

Als dann die schönen Untersuchungen von Pinner und Klein über die Imidoäther erschienen¹⁾ und die von Bell ausgeführte interessante Synthese des Pyrrols²⁾, wurde ich wieder an meinen früheren Gedankengang erinnert und nahm die Versuche zeitweilig auf, um sie ebenso resultatlos nach einiger Zeit wieder zu verlassen.

Erst vor einem Jahr etwa, als ich die nahen Beziehungen zwischen Tropin und Piperidin auffand, musste ich dieser alten Versuche gedenken. Denn offenbar gehört auch das Piperidin in die Klasse der von mir gesuchten Verbindungen, für welche der Name Imine durch die bestehende Nomenclatur angezeigt ist.³⁾

Zu einer Synthese des Tropins erschien eine einfache und möglichst durchsichtige Synthese des Piperidins fast nothwendige Vorbedingung und so nahm ich denn mit grösserer Energie die alten Versuche wieder auf.

Nach neuen vergeblichen Bemühungen Glutarimid (Schmelzpunkt 152—153°) zu reduciren, versuchte ich aus dem Trimethylencyanid ein Diamin zu gewinnen und diesem Ammoniak zu entziehen. Leider ist mir auch dies noch nicht vollständig gelungen und ich möchte durch diese vorläufige Mittheilung mir nur das Recht wahren, diese zeitraubenden Versuche ungestört zu Ende zu führen.

Ueber die Reduktion der Dicyanide zu Diaminen ist schon vor vielen Jahren von Fairley⁴⁾ eine vorläufige Notiz erschienen, wonach diese Umwandlung mit grösster Leichtigkeit und ganz glatt erfolgen soll. Obgleich diese Angabe in die meisten Lehrbücher übergegangen ist, so kann ich sie doch nicht für richtig halten. Wenigstens erfolgt nach meinen ziemlich ausgedehnten Erfahrungen diese Ueberführung niemals ohne Bildung von Ammoniak, welches sogar das Hauptprodukt der Reaktion ist. Die Schwierigkeit besteht eben gerade in der Trennung des gebildeten Diamins von dem Ammoniak. Erst nach vielen Versuchen habe ich eine solche Trennung durch Umwandlung des Diaminchlorhydrats in das Perjodid mittelst Jodjodkalium, welches

¹⁾ Diese Berichte X, 1890.

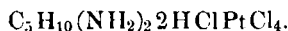
²⁾ Diese Berichte X, 1868 und XIII, 877.

³⁾ Vergl. Tscherniak und Nestor, diese Berichte XVI, 345.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 371.

das Chlorammonium nicht fällt, und durch lange fortgesetztes Auswaschen bis zum Verschwinden der Nessler'schen Reaktion, gefunden.

Die Reduktion des Dicyanids habe ich in ätherischer Lösung durch Zink und Salzsäure ausgeführt. Die entstandenen Chlorhydrate wurden durch Natron zerlegt und die Basen durch überhitzten Wasserdampf aus einer Kupferblase übergetrieben. Das Destillat wurde durch Salzsäure neutralisirt und durch Jodjodkalium gefällt. Schliesslich wurde das Perjodid durch Behandlung mit Silber und Chlorsilber in das Chlorhydrat übergeführt. Dieses wird so als farblose, in Prismen krystallisierende, wenig hygroskopische Masse erhalten. Das entsprechende Goldsalz ist leicht löslich und bildet hellgelbe Krystalle. Das Platindoppelsalz ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, bildet beim raschen Verdampfen trübe Nadeln, bei langsamer Verdunstung oder beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser goldgelbe lange Prismen. Die Analysen dieses Salzes stimmen auf die Formel:



	Gefunden		Berechnet
C	12.2	12.16	11.74 pCt.
H	3.5	3.17	3.1 »
N	5.97	—	5.48 »
Pt	38.03	37.75	38.0 »

Der Bildungsweise nach muss die Base als Pentamethyldiamin angesehen werden. Dieselbe besitzt eine ausserordentliche Beständigkeit, selbst nach dem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° wird sie grösstentheils unverändert wiedergewonnen. Auch beim Erhitzen des Chlorhydrats derselben mit Wasser auf 200° tritt keine wesentliche Zersetzung ein, erst bei 220° lassen sich kleine Mengen von Chlorammonium nachweisen. Eine wesentliche Veränderung erleidet die Base erst, wenn man sie mit überschüssigem Natron auf 250—270° erhitzt. Es wird dann viel Ammoniak abgespalten und daneben, wie es scheint, eine Base von der Zusammensetzung des Piperidins gebildet. Leider habe ich diese bisher in zu kleiner Menge erhalten, um sie von noch vorhandenem Pentamethyldiamin zu trennen. Die für das Platinsalz erhaltenen Zahlen liegen zwischen denen für Piperidin- und Pentamethyldiaminsalz berechneten.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_2\text{PtCl}_6\text{H}_2$	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_4\text{PtCl}_6\text{H}_2$
Pt	35.3	33.6	38.0 pCt.

Ich kann daher einstweilen mich noch nicht darüber aussprechen, ob die so gewonnene Base identisch oder nur isomer mit Piperidin ist. Im Geruch steht sie dem letzteren jedenfalls sehr nahe. Zweifel an der Identität sind mir aber dadurch aufgestiegen, dass ich bei der Reduktion des Trimethylencyanürs neben Pentamethyldiamin eine

Base von der Zusammensetzung des Piperidins erhalten habe, die ich aber trotzdem einstweilen mit diesem nicht für identisch halten kann. Das Goldsalz dieser Base scheint nämlich löslicher, das Platinsalz schwerer löslich als die entsprechenden Piperidinverbindungen.

Die Analyse des Platinsalzes, das in gelben glänzenden Blättchen krystallisirt, gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{11}N)_2PtCl_6H_2$
C	20.2	20.7 pCt.
H	4.8	4.2 »
Pt	34.03	33.6 »

Diese letztere Base könnte allerdings auch das doppelte Molekulargewicht besitzen und ein Dipentamethylendiamin sein, was ich von der oben erwähnten Base, ihrer leichten Flüchtigkeit wegen, nicht glaube.

230. A. Poehl: Zur Lehre vom Pepton.

(Eingegangen am 7. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine vorläufige Mittheilung (diese Berichte XIV, 1355) hat einen Theil meiner Arbeit über Pepton gebracht und eingehend habe ich dieselbe in einer Inauguralschrift¹⁾ kürzlich veröffentlicht. Nachstehend will ich in Kurzem den Bericht über diese Untersuchungen abstellen. In Hinsicht der Eigenschaften des Peptons erwiesen sich alle Angaben von Eichwald²⁾ über Pepton, welches er durch künstliche Verdauung von Hühnereiweiss erhalten und von ihm in Colloidsäcken gefunden mit dem von mir dargestellten Serum- und Fibrin-Pepton übereinstimmend. Somit können wir die Existenz nur eines Peptons anerkennen.

Mit Alkohol gefällt ist das Pepton ein weisser, zartflockiger Niederschlag; im Wasserbade eingetrocknet, eine gelbliche, brüchige, sehr hygroskopische Masse, die sich in wenig Wasser ausserordentlich leicht und in der Kälte zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit auflöst. Diese Lösung wird durch Kochen nicht verändert. Säure und Ferrocyankalium rufen keine Fällung hervor. Maly (Handbuch der Physiologie von L. Hermann, 1880. V. Band, I. Th., 102) stimmt dieser Reaktion nicht völlig bei, er sagt: »Gelbes Blutlaugen-

¹⁾ A. Poehl. Ueber das Vorkommen und die Bildung des Peptons, ausserhalb des Verdauungsapparates und über die Rückverwandlung des Peptons in Eiweiss. St. Petersburg, 1882.

²⁾ Eichwald. Die Colloidartung der Eierstöcke. Würzburg 1865, 57.