

wurde die von mir kürzlich hergestellte reine *d*-Base vom Drehungswinkel  $15.47^{\circ}$  verwendet.

Von beiden wurde nun die Löslichkeit in Wasser bei  $19.5^{\circ}$  bestimmt. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Basen mit ungenügenden Wassermengen wiederholt geschüttelt und dann längere Zeit bei gleichmässiger Temperatur stehen gelassen wurden. Alsdann wurde rasch in gewogene Gefässe filtrirt und so die Menge Lösung bestimmt. Diese wurde mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, eingedampft, bei  $100^{\circ}$  getrocknet und gewogen. So ergab sich die Löslichkeit in 100 Th. Wasser für

*d*-Coniin zu 1.80 Th.

*r*-Coniin zu 1.93 Th.

also nahezu gleich.

Schliesslich wurden die Brechungsexponenten für die *D*-Linie mittels des Abbe'schen Refractometers bei  $15^{\circ}$  bestimmt. Dabei ergab sich für

*d*-Coniin: 1.4548

*r*-Coniin: 1.4581

d. h. wesentlich verschieden.

Was die früher erwähnte allgemeine Methode zur Unterscheidung von *r*-Verbindungen und *e*-Gemengen betrifft, so bleibt diese im Princip bestehen, doch liefert sie die Entscheidung zunächst nur für die Stoffe, welche zur Trennung benutzt werden.

Herrn D. Mugdan, der mich bei den Versuchen unterstützte, sage ich besten Dank.

#### 43. A. Michaelis und K. Luxembourg: Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Derivate der aliphatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 1. Februar.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin machte der Eine von uns (M) die Beobachtung, dass sich Einfach-Chlorschwefel glatt mit der genannten Base unter Abscheidung von salzsaurem Salz zu einer schön krystallisirenden Verbindung umsetzt, welche die Zusammensetzung  $(C_5H_{10}N)_2S_2$  besass. Da das Piperidin sich ähnlich wie die secundären aliphatischen Amine verhält, so haben wir die gleiche Reaction mit einigen derselben an gestellt und in der That gefunden, dass die von uns bis jetzt untersuchten Amine, das Dimethyl- und Diäthylamin sich glatt mit Chlorschwefel unter Bildung wohlcharakterisirter Verbindungen umsetzen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Zur Ausführung werden 4 Mol. des Amins in stark abgekühltem trockenem Aethyläther gelöst und 1 Mol. gleichfalls mit trockenem Aether verdünnter reiner Einfach-Chlorschwefel tropfenweise hinzugefügt. Die Reaction vollzieht sich unter Zischen und starker Erwärmung. Nach Beendigung derselben wird filtrirt, das salzsaure Salz mit Aether gut ausgewaschen und vom klaren, schwach gelb gefärbten Filtrat der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird alsdann unter stark vermindertem Druck destillirt, wobei die erhaltenen Verbindungen, die wir vorläufig als Dithiodiamine bezeichnen wollen, constant und rein übergehen.

Das Dithiodimethylamin  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{S}_2$  bildet eine röthlichgelbe, durchdringend riechende (zugleich an Chlorkalk und an Chlorschwefel erinnernde) Flüssigkeit, die unter einem Druck von 22 mm bei  $82-83^\circ$ , bei gewöhnlichem Luftdruck nicht ganz unzersetzt bei  $170-180^\circ$ , siedet und auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Von Säuren wird die Verbindung unter Bildung von Dimethylaminsalz, Schwefel und schwefeliger Säure zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: S 42.10.  
Gef. » » 42.12.

Das Dithiodiäthylamin  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_2\text{S}_2$  ist eine lichtgelbe, bei  $137-138^\circ$  unter 29 mm Druck siedende Flüssigkeit, von ähnlichem, jedoch etwas schwächerem Geruch wie die Methylverbindung. Sie zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck unter Bildung von Diäthylamin, Schwefel und harzigen Producten, ist aber mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig. Von Säuren wird sie wie die Methylverbindung zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: S 30.77, N 13.46.  
Gef. » » 30.23, 30.30, » 13.59.

Das Dithiodipiperidin  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2$ , welches Hr. Schramm später näher beschreiben wird, ist eine feste, aus Alkohol sehr leicht und schön in weissen Blättchen krystallisirende Verbindung von durchdringendem Geruch.

Analyse: Ber. Procente: S 27.59, N 12.07.  
Gef. » » 27.49, » 12.51.

Die Verbindung schmilzt bei  $64^\circ$  und wird von Wasser auch beim Kochen nicht verändert, von Säure dagegen in ähnlicher Weise wie die Methyl- und Aethylverbindung zersetzt.

Nach diesen Resultaten ist es sehr wahrscheinlich, dass sich in allen secundären aliphatischen Aminen das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom leicht durch Schwefel ersetzen lässt, indem flüchtige, wohlcharakterisirte Verbindungen entstehen.

Durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf primäre Amine scheint ebenfalls eine einfache Ersetzung des Wasserstoffs durch Schwefel stattzufinden. Bei einem Versuch setzten sich 3 Mol. Aethylamin mit 1 Mol.  $S_2Cl_2$  in ätherischer Lösung glatt um, indem beim Verdunsten des ätherischen Filtrats eine dicke, röthlich-gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch hinterblieb, die sich auch beim Erhitzen im luftverdünnten Raum unter Gasentwicklung und Abscheidung von Schwefel zersetzte, mit Wasserdämpfen dagegen, wenn auch langsam, flüchtig war. In derselben liegt vielleicht ein Repräsentant der geschwefelten Nitroverbindungen  $C_2H_5NS_2$  vor.

Mit der näheren Untersuchung des skizzirten Gebietes sind wir beschäftigt.

Rostock, den 30. Januar 1895.

---

#### 44. E. Winterstein: Ueber die Spaltungsproducte der Pilzcellulose.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Wie vor Kurzem in diesen Berichten<sup>1)</sup> von mir mitgetheilt ist, liefern die aus *Boletus edulis*, *Agaricus campestris* und *Morchella esculenta* nach den Methoden von Fr. Schulze und W. Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate beim Erhitzen mit Salzsäure salzsaures Glucosamin. Die beiden erst genannten Pilze gehören zu den Agaricinen, der letzte zu den Helvellaceen. Es erschien nun angezeigt, Repräsentanten einiger anderen Pilzgruppen in der gleichen Richtung zu prüfen; ich wählte dazu die zu den Pezizaceen gehörende Conidienform *Botrytis cinerea* und den Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis*). Die daraus nach der Methode von Hoffmeister dargestellten Pilzcellulosepräparate gaben beim Erhitzen mit Salzsäure gleichfalls salzsaures Glucosamin. Dasselbe wurde identificirt durch seine Reactionen, sowie durch die Chlorbestimmungen.

Um aus den Membranen der Pilze salzsaures Glucosamin zu gewinnen, kann man übrigens statt der nach den oben genannten Methoden dargestellten Pilzcellulosepräparate auch die Rückstände verwenden, die beim Kochen der entfetteten Pilze mit verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge übrig bleiben. So lieferten z. B. die in solcher Weise aus *Agaricus campestris* und *Boletus edulis*

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3113.