

gezeigt hat, ist eines der Stickstoffatome an das Alkyl der Isonitramine gebunden, während nach unserer Darlegung die, wenn auch geringe Evidenz zeigt, dass eines der Sauerstoffatome, nicht aber der Stickstoff, direct mit dem Sulfuryl verbunden ist. Ferner verbindet sich bei der Bildung der Nitrososulfate Stickstoffoxyd direct mit dem Salz, während bei den Isonitraminen es ein Salz mit mehr Metall vereinigt. Bei der Bildung von Nitrososulfaten mag die Gegenwart von Alkali, so wesentlich bei den Isonitraminen, auch unterbleiben, was Pelouze schon für das Ammoniumsals feststellte und wir noch überzeugender für das Kaliumsals dargethan haben.

Japan, Kaiserl. Universität, März 1895.

207. W. v. Miller und J. Plöchl: Zur Nicht-Existenz stereoisomerer Carbodiphenylimide.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 16. April)

Schall und Paschkowetzky¹⁾ haben sich vor mehreren Jahren mit dem Studium der schon von Weith²⁾ dargestellten, später von Laubenheimer³⁾ untersuchten Carbodiphenylimidverbindungen beschäftigt und kamen dabei zur Ansicht, dass diese Körper stickstoffisomer im Sinne der Werner-Hantzsch'schen Theorie seien. Diese Beobachtung war geeignet, Aufsehen zu erregen, da mit der Auffindung zweier stickstoffstereomeren Anilverbindungen die Ansichten V. Meyer's⁴⁾ über Stickstoffisomerien hinfällig werden mussten. Den Ausführungen der genannten Forscher konnten wir indess bald nachher entgegentreten⁵⁾ und durch Moleculargewichtsbestimmungen zeigen, dass die hochschmelzende Carbodiphenylimidmodification nicht stereoisomer, sondern, wie schon Laubenheimer (l. c.) vermuthete, polymer mit der anderen Modification sei.

Nach diesen Mittheilungen und einigen privaten Correspondenzen mit Hrn. Schall hielten wir den Gegenstand für erledigt. Schall konnte sich indess von den ihm lieb gewordenen Anschauungen nicht mehr trennen und hat dieselben in weiteren Abhandlungen auf Grund unzureichender Experimente und unzutreffender Annahmen in ihrem vollen Umfange aufrecht zu erhalten gesucht.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2880.

²⁾ Diese Berichte 7, 10 u. 1306.

³⁾ Diese Berichte 13, 2156.

⁴⁾ Diese Berichte 23, 2403.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1283.

Wir hätten am liebsten — gleich Victor Meyer¹⁾ — die Ausführungen Schall's auf sich beruhen lassen, wenn nicht in van't Hoff's Werkchen »Lagerung der Atome im Raum«, II. Aufl. S. 131 und in Bischoff's Buch »Stereochemie« S. 136 und 538 die besprochenen Anilverbindungen als stereomere Formen Aufnahme gefunden hätten.

Wir haben demnach die Versuche Schall's wiederholt und legen im Nachfolgenden unsere Resultate nieder. Vorher wollen wir indess die Ergebnisse Schall's kurz ins Gedächtniss zurückrufen.

Hr. Schall findet nicht nur zwei Carbodiimide, sondern sogar drei. Eine α -Modification, die bei gewöhnlicher Temperatur ein Oel ist, eine β -Modification, die ein weisses, bei 154—160° schmelzendes Pulver darstellt, eine γ -Modification als gelbliche amorphe Masse vom Schmp. 96—99°. Eine frühere δ -Modification wurde wieder aufgegeben. Hierzu kommt noch die sogen. Lapbenheimer'sche Modification vom Schmp. 154°, über deren Natur Schall zu keiner bestimmten Ansicht gekommen zu sein scheint.

α - und β -Modification sollen raumisomer, β - und γ -Modification physikalisch isomer sein.

Wenn man sieht, mit welcher Willkür Hr. Schall die Verbindungen bei gewissen Etappen ihrer Provenienz als reine chemische Individuen anspricht, dann darf man sich wundern, dass er uns nicht die Annahme von noch mehr Modificationen zumuthet. Den Beweis für seine Behauptungen erbringt er durch Moleculargewichtsbestimmungen, die er sowohl nach der Gefriermethode als auch nach der Siede- und Dampfdichte-Bestimmungsmethode durchgeführt hat. Die Zahlen, die er dabei gefunden, sind folgende²⁾: Für die β -Modification vom Schmp. 158—160° in geschmolzenem Naphtalin 233, 248, 228, 254. Für das einfache Moleculargewicht verlangt die Theorie die Zahl 194. Als Ursache für die zu hohen Werthe wird ein Gehalt an Carbanilid angenommen, obwohl nachgewiesenermaassen das hochschmelzende Diimid nur in Lösung und auch da erst in der Wärme und nur schwierig die Bestandtheile des Wassers aufnimmt und in Carbanilid übergeht. Die Dampfdichtebestimmungen sollen aus demselben Grunde zu niedrige Werthe ergeben haben.

In erstarrendem Benzol³⁾ werden Zahlen gefunden, welche zwischen dem einfachen und doppelten Moleculargewicht liegen, indess liefern später ausgeführte Moleculargewichtsbestimmungen Zahlen, welche besser auf das einfache Moleculargewicht 194 stimmen. Schall fand 200, 245, 306, 335, 350. Die Beweiskraft einiger guten Zahlen wird

¹⁾ Grundzüge der Stereochemie, Chem.-Ztg. 1893, S. 1869.

²⁾ Diese Berichte 25, 2889.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 148.

aber dadurch hinfällig, dass sie unter Anwendung zu verdünnter Lösungen gefunden wurden. Schall ist allerdings anderer Ansicht, denn er schreibt¹⁾: Bei hoher Verdünnung erhält man für organische Körper in organischen Lösungsmitteln die correctesten Resultate, und verweist auf die Autoren Beckmann und Auwers. Er wendet Lösungen an, die im Procentgehalt von 0.064—0.686 variiren. Nun berechnet sich aber z. B. bei 0.064 Substanz die Depression zu nur 0.017⁰, während der Versuchsfehler besonders bei höheren Moleculargewichten, wie im vorliegenden Falle, bis 0.02 gehen kann²⁾.

Schall hätte gut gethan, die weiteren Citate der genannten Autoren zu berücksichtigen, wo es sich um die Depression handelt. Auwers sagt: Nimmt man Benzol als Lösungsmittel, so soll die Depression etwa 0.5⁰ betragen (l. c. 707). Beckmann: »Die Concentration darf nicht unter ein bestimmtes Maass heruntersinken, da sonst die unvermeidlichen Versuchs- und Beobachtungsfehler das Resultat zu sehr beeinflussen (l. c. 718).

Was nun die Zahlen aus den Siedepunktsbestimmungen anlangt, aus denen er ebenfalls das einfache Moleculargewicht für die β -Modification ableitet, so können dieselben doch nur unter der Voraussetzung Beweiskraft haben, dass nicht durch die Methode selbst erst der einfache Körper heraus gebildet wird, d. h. dass nicht etwa der ursprünglich polymere Körper in Auflösung bei diesen Temperaturen dissociirt wurde, was gerade in vorliegendem Falle zutrifft und um so leichter möglich ist, als ja bekanntlich gewisse polymere Körper in Eisessiglösung schon in der Kälte dissociiren³⁾. Schall deutet indess seine so erhaltenen Zahlen des β -Diimides ohne Weiteres auf das einfache Moleculargewicht, ja er ist jeder Annahme einer Dissociation so abgeneigt, dass er sie sogar bei der Vergasung für unmöglich zu halten scheint. So schreibt er (diese Berichte 27, 2262): »Was schliesslich die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Carbodiphenyl- und -ditolylimide anbetrifft, die auf Polymerie deuten sollen, so fehlt bis jetzt vor allem die verschiedene Dampfdichte, als charakteristischer Unterschied zwischen dem monomolecularen Körper und seinem Polymeren.

Schall'sche Darstellungsmethoden der Carbodiimide.

α -Modification wird erhalten durch Destillation von frisch bereitetem Carbodiphenylimid bei vermindertem Druck und Ausziehen des Destillats mit reinem trockenem Lignoïn. In reinerem Zustande

¹⁾ Diese Berichte 27, 2261.

²⁾ Auwers, diese Berichte 21, 710 und 713, s. auch Traube, Physik. chem. Methoden, S. 76 und 77. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. II, 719.

³⁾ Anschütz, diese Berichte 22, 982.

durch möglichst rasche Entschweflung von Sulfocarbanilid und sofortige Benzolabdampfung event. Destillation.

β -Modification wird erhalten durch Auflösen des oben erwähnten Destillats in trockenem Benzol und langes Stehenlassen. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Pulver ab, das nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 158—160° schmilzt. Ausserdem noch, indem man ein unter vermindertem Druck destillirtes Product aus Cumol umkrystallisirt. Endlich aus einem schon länger liegenden Carbodiphenylimid durch Destillation unter vermindertem Druck, Umkrystallisiren des Destillats aus trockenem Benzol und Auswaschen mit absolutem Alkoholäther. Die alkohol-ätherischen Waschlösungen liefern beim Verdunsten den bei 158—160° schmelzenden Körper, während der unlösliche Theil identisch mit der Laubenheimer'schen Modification vom Schmelzpunkt 154° ist.

γ -Modification entsteht, wenn man die Dämpfe von β -Carbodiphenylimid direct in kaltes Wasser leitet, oder wenn man auf gewöhnliche Weise destillirt und die Condensation des Dampfes verlangsam.

Diesen Resultaten des Hrn. Schall stellen wir folgende von uns erhaltenen gegenüber:

Das Carbodiphenylimid existirt nur in 2 Formen, die aber nicht stereomer, sondern polymer zu einander sind.

Die α -Modification besitzt die einfache Formel, die β -Modification die dreifache. Die α -Modification ist ölig und zeigt die grösste Neigung, für sich sowohl, wie in Lösungen zu polymerisiren. Tritt dies in Auflösungen ein, so scheidet sich das β -Diimid sofort in krystallinischem Zustande ab. Condensirt sich aber das Oel für sich, so erstarrt es zu einer glasigen Masse, eine Erscheinung, die für den Chemiker nichts Befremdendes hat, weil andere bekannte Körper, wie Styrol, Zimmtsäureester u. s. w., das gleiche Verhalten zeigen. Die β -Form hat gewöhnlich den Schmelzpunkt von 158—160° — im Zustande vollster Reinheit aber 160—161°. Die γ -Form Schall's existirt so wenig, wie die von ihm früher angenommene δ -Form.

Die sogen. Laubenheimer'sche Form ist nichts anderes als β -Diimid mit Krystallbenzol.

Die Polymerie der β -Form zur α -Form ergiebt sich schon aus dem chemischen Verhalten. Die α -Form ist äusserst reactionsfähig, sie verbindet sich schon in der Kälte mit Begierde mit Blausäure unter Bildung des Laubenheimer'schen Hydrocyanocarbodiphenylimids. Mit hydrolytischen Agentien zusammengebracht, entsteht sofort Carbanilid, und Schwefelwasserstoff führt es ebenso leicht in Sulfocarbanilid über. Anilin erzeugt damit Triphenylguanidin (nebenbei bildet sich auch etwas β -Diimid¹⁾). Die trimoleculare

¹⁾ Diese Berichte 7, 13 und 27, 2698.

β -Verbindung ist dagegen den genannten Agentien gegenüber in der Kälte völlig indifferent; so z. B. verbindet sie sich in der Kälte oder bei Zimmertemperatur nicht mit Blausäure. Erst in sehr hoher Temperatur wirken wässrige Säuren hydrolytisch spaltend auf dasselbe ein. Die Bestandtheile von Schwefelwasserstoff vermag sie in der Kälte nicht zu fixiren und ebenso wenig verbindet sie sich mit Anilin.

Beim Erhitzen wird die β -Form, wie auch die Moleculargewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur gegenüber den in erstarrendem Benzol ausgeführten zeigen, in einfache Molekeln gespalten, die dann mit obigen Reagentien entsprechende Verbindungen bilden. So gelingt es z. B. nach einer Methode Schall's, ohne Schwierigkeit das Hydrocyancarbodiphenylimid Laubenheimer's durch lang andauerndes Einleiten von Blausäuredämpfen in die kochende essigätherische Lösung des β -Diimids in guten Ausbeuten zu gewinnen, was schon Schall vermuthete¹⁾. Es hinterbleibt nämlich nach dem Verdunsten des Essigäthers ein rothbraun gefärbtes Oel, das nach kurzem Stehen in Warzen zu krystallisiren beginnt. Dasselbe ist in Aether äusserst leicht löslich und kann durch Zusatz von Petroläther gereinigt werden. Wenn bei weiterem Zusatz von Petroläther keine Fällung mehr erfolgt, lässt man das Lösungsmittel verdunsten. Es hinterbleibt jetzt das Nitril als schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die man am besten aus Benzol umkrystallisirt. Es fällt daraus in kleinen glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Beim Erhitzen für sich entwickelt es lebhaft Blausäure.

Analyse: Ber. für $[C(NC_6H_5)_2CNH]$.

Procente: C 76.02, H 4.93, N 19.02.

Gef. » » 76.25, » 5.24, » 18.96.

Auch gegenüber Solventien ist das Verhalten der beiden Carbo-diimide durchaus dem polymeren Verhältniss entsprechend. Während das einfache ölige Carbodiphenylimid in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn u. s. w. schon in der Kälte sehr leicht löslich ist, wird sein Polymeres, das β -Diimid, unter den gleichen Bedingungen von den genannten Lösungsmitteln schlecht oder garnicht aufgenommen.

Die Polymerie des β -Diimids gegenüber dem α -Diimid haben wir ferner durch zahlreiche Moleculargewichtsbestimmungen nach der Gefrierpunktmethode (in Benzol) nachweisen können. Sämmtliche Bestimmungen ergaben das 3fache Moleculargewicht. Die Zahlen, die wir gefunden haben, sind folgende: 541, 518, 542, 568; Theorie 582. Bei einem ganz reinen β -Diimid erhielten wir 585, 587, 615, 622. Bei diesem Diimid trat bei Concentrationen von über 1 pCt. in Benzol vor dessen Gefrieren im Gegensatz zu Schall's

¹⁾ Diese Berichte 27, 2262.

Behauptung keinerlei Trübung ein. Unsere früheren Befunde des Moleculargewichts, die unserer ersten Behauptung¹⁾ der Polymerie des β -Diimid zur Grundlage dienten, waren 572, 546, 588 und beziehen sich auf ganz reines β -Diimid, das aus Cumol umkrystallisirt war. Wie Hr. Schall zu der Behauptung kommen kann, wir hätten bei diesen Moleculargewichtsbestimmungen seine γ -Modification unter den Händen gehabt, da wir doch immer von der hochschmelzenden Modification sprechen, ist uns unerklärlich. Bei der Einfachheit der Ausführung dieser Bestimmungen kann jeder unserer Herren Fachgenossen unsere Zahlen sofort auf ihre Zuverlässigkeit prüfen.

Die Moleculargewichtsbestimmungen bei höherer Temperatur weisen — wie auch wir durch den Versuch uns überzeugen konnten und zwar aus bekannten Gründen — auf das einfache Moleculargewicht hin.

Die Nichtexistenz der γ -Verbindung und die wahre Natur der Laubenheimer'schen Modification wird sich aus dem Nachfolgenden ergeben.

Wiederholung der Schall'schen Darstellungsweisen.

α -Modification. Bezüglich ihrer Darstellungsweise haben wir den Angaben Schall's nichts hinzuzufügen.

β -Modification. Ihre Darstellung ist höchst einfach und bedarf es der von Schall angegebenen Cautelen keineswegs; sie ist nämlich die einzige Modification, in welche die α -Form unter allen Umständen spontan für sich oder in Auflösungen übergeht.

Die Darstellung geschieht durch Destillation des entschwefelten Sulfocarbanilids bei vermindertem Druck (20 mm Sdp. 212°) resp. des Syrups, welcher bleibt, wenn man den in Benzol gelösten Körper vom Benzol befreit hat (sogen. Weith'scher Syrup).

Das Destillat ist durch schwefelhaltige Körper verunreinigt und erstarrt zum Theil alsbald zu einem grünlich-gelb gefärbten Glas, das nichts anderes ist als das Gemisch, welches Schall als γ -Modification bezeichnet, zum anderen Theile bleibt es flüssig, wird aber dann zähe und erstarrt erst nach einigen Tagen zu einer gelblich-weißen Masse, die sich in Benzol ziemlich leicht löst. Aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein weißes Krystallpulver ab, das nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol bei 158—160° schmilzt und auch nach seinen sonstigen Eigenschaften mit dem β -Carbodiimid identisch erscheint. Die Moleculargewichtsbestimmungen dieses Körpers sind S. 1008 angegeben. Destillirt man ganz reines β -Carbodiphenylimid, so erhält man ein farbloses Oel, das alsbald zu einem schwach grünlich-gelben Glas erstarrt. In kaltem

¹⁾ Diese Berichte 27, 1283.

Benzol löst sich dieses vollständig und nach einigem Stehen scheidet sich das β -Diimid in Kryställchen aus, die nach Entfernung des mechanisch anhaftenden Benzols bei 160—161° schmelzen. Alle diese Bestimmungen mit β -Diimid verschiedener Herkunft weisen auf das 3fache Moleculargewicht hin, wenn man sie in erstarrendem Benzol nach Raoult ausgeführt hat.

γ -Modification. Vergleicht man die Vorschriften Schall's zur Darstellung dieser amorphen Verbindung mit denen zur Darstellung der öligen α -Verbindung, so ergibt eine kurze Betrachtung sofort, was von dieser letzteren Modification zu halten ist.

Das Experiment bestätigt denn auch die Vermuthung, dass die γ -Verbindung nichts anderes ist als ein Gemisch von α - und β -Modification in verschiedenen Verhältnissen, je nachdem die Condensation bezw. Polymerisation zur β -Verbindung mehr oder weniger weit vorgeschritten ist.

Zur Darstellung dieser γ -Verbindung muss man nach Schall¹⁾ die Dämpfe von β -Carbodiphenylimid direct in kaltes Wasser leiten oder auf gewöhnliche Art destilliren oder die Condensation des Dampfes dabei verlangsamen. Als wir nun dieses Destillat mit kaltem Ligroïn extrahirten, erhielten wir die α -Modification in Lösung, während die β -Verbindung vom Schmp. 158—160° zurückblieb. Behandelt man die Destillate, welche die γ -Modification enthalten sollen, mit Blausäure, so nimmt die α -Modification die Blausäure auf und bildet das Laubenheimer'sche Hydrocyan carbodiphenylimid, während die β -Modification unverändert bleibt. Das Nitril der α -Form ist in Säure löslich und lässt sich so von der unveränderten β -Verbindung trennen.

Diese γ -Verbindung — nicht aber die β -Verbindung — soll nach Schall²⁾ in erstarrendem Benzol das dreifache Moleculargewicht zeigen! Also der bei 93—96° resp. 96—99° schmelzende Körper soll höher molecular sein als der bei 158—160° schmelzende! Bei der Vergasung dieser γ -Verbindung erhält nun Schall (wie leicht einzusehen) die Dichten für das einfache Molekül und aus diesem Grunde(!) hält Schall sie nicht für polymer, sondern für physikalisch isomer mit der β -Verbindung! Es drängt sich hier unwillkürlich die Frage auf, was denn Hr. Schall unter physikalisch-isomer versteht? Diese merkwürdige, allen gewöhnlichen Gesetzen Hohn sprechende γ -Verbindung ist ausserdem so empfindlich, dass sie nach Schall³⁾ nicht einmal die Berührung mit Alkoholdampf verträgt, sondern hierbei schon in die β -Modification übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 27, 2699.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 149 und diese Berichte 27, 2260.

³⁾ Diese Berichte 27, 2697.

Die Laubenheimer'sche Modification vom Schmp. 154°.

Ueber die Natur dieser Verbindung ist Hr. Schall, wie es scheint, noch zu keiner positiven Ansicht gekommen. Einmal vermuthet er die Identität derselben mit seiner β -Modification vom Schmp. 158—160° zu einer Zeit, als er diese Modification immer als mit Carbanilid verunreinigt betrachtete.

Es heisst dort¹⁾: Das bei 158—160° schmelzende Diimid sei im Grunde nichts weiter als die mit einer geringen Menge von Diphenylharnstoff verunreinigte Laubenheimer'sche Modification.◀

Später ist er aber offenbar wieder davon abgekommen, da er sein Diimid vom Schmp. 158—160° für rein hält, während er über die Laubenheimer'sche Modification keine weiteren Angaben mehr macht. Um nun Aufschluss über diese bei 154° schmelzende Modification zu erhalten, stellten wir folgende Versuche an:

Das Sulfocarbanilid wurde nach den Angaben von Weith entschweifelt und das Benzol bei einer Temperatur von 80—90° nur zum Theil abgetrieben. Es hinterblieb eine gelb gefärbte Lösung, aus welcher sich nach einigen Tagen eine beträchtliche Menge prismatischer Krystalle ausschieden, die von der Mutterlauge befreit an der Luft zu einem weissen Krystallpulver zerfielen, welches bei 154° schmilzt, bei 100° schon zu sintern beginnt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz enthält beträchtliche Mengen (über $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes) Benzol. Zur Entfernung desselben wurde die Substanz im Liebig'schen Trockenrohr im Wasserstoffstrom erst bei einer Temperatur von 70—78°, schliesslich bei 120—130° getrocknet.

Die benzolfreie Substanz ist reines β -Carbodiimid vom Schmp. 158—160°.

Analyse: Ber. für $C(C_6H_5N)_2$.

Procante: C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » » 80.14, » 5.51, » 14.59.

Die Moleculargewichtsbestimmungen in erstarrendem Benzol ausgeführt ergaben die Werthe: 615, 550, 554, 640, 637, die auf das dreifache Moleculargewicht (582) hinweisen.

Somit ist die nach Laubenheimer dargestellte Modification nichts weiter als β -Carbodiimid mit Krystallbenzol, das in Blättchen krystallisirt, während das einmal vom Benzol befreite Diimid wiederum in kaltem Benzol gelöst daraus in Nadeln fällt, die nun kein Krystallbenzol mehr enthalten. Bei längerem Kochen der benzolischen Lösung erfolgt zum Theil wieder Aufnahme von Krystallbenzol. Bei schnellem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt neben einem alsbald fest werdenden Körper ein gelbes Oel (α -Modification), das erst nach einigen Tagen erstarrt. Es hat hier offenbar Dissociation stattgefunden.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2889.

Auf die abfälligen Bemerkungen des Hrn. Schall¹⁾ über die von uns²⁾ vor einigen Jahren zur bequemen Erkennung von Stickstoff-Stereomerie angegebene Blausäurereaction wiederholen wir Folgendes: Die Blausäure lagert sich nicht an Stickstoff-Stereomere an.

Bis heute hat diese Reaction nie versagt, und gerade sie war es, die uns die Irrthümer des Hrn. Schall zuerst erkennen liess. Als wir nämlich von den stereomeren Carbodiimiden Hrn. Schall's und Paschkowetzky's hörten, versuchten wir bei diesen Körpern, deren erste Proben wir obigen Herren verdanken, sofort die Blausäureanlagerung. Als nun die α -Modification anlagerte, die β - nicht, wussten wir (und theilten dies auch Hrn. Schall mit), dass diese Verbindungen nicht im Verhältniss der Stereoisomerie zu einander stehen können. Die Bestätigung dieser Annahme auf anderem Wege, auf Grund von Versuchen, wie wir sie in Vorstehendem beschrieben haben, geben eine neue Stütze für die Zuverlässigkeit der Blausäure-Reaction und die Behauptung des Hrn. Schall, dass seine Verbindungen gegen die Brauchbarkeit derselben sprächen, ist deshalb hinfällig. Auch die isomeren Oxime des Acet- und Propionaldehyds und die vermutheten des Isobutylaldehyds sprechen jetzt so wenig wie früher dagegen, da ihre Erkenntniss inzwischen um nichts Wesentliches gefördert wurde; wohl aber haben wir in der Zwischenzeit die Reaction noch oft mit Erfolg erprobt, zuletzt an den beiden Zimmtaldoximen Bamberger's und Goldschmidt's³⁾, deren Stereoisomerie auch durch ihr Verhalten zu Blausäure (Nichtanlagerung) bestätigt werden konnte.

Hrn. Dr. Münch, der uns auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sprechen wir unseren verbindlichsten Dank aus.

208. A. Michaelis: Ueber die Einwirkung anorganischer Chloride auf Piperidin und aliphatische Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 2. Mai.)

In Heft 2 dieser Berichte (S. 165) habe ich in Gemeinschaft mit K. Luxembourg mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Einfach-Chlorschwefel auf aliphatische Amine und auf Piperidin Dithioverbindungen dieser Basen entstehen. Es lag danach nichts näher, als auch die Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel, S_2Cl_2 , auf dieselben Substanzen zu untersuchen. In der That haben wir diese

¹⁾ Diese Berichte 27, 2262.

²⁾ Diese Berichte 25, 2020.

³⁾ Diese Berichte 27, 3428.