

	Procentige Lösung	Drehwinkel o	Spec. Gewicht der Lösung	Temperatur o
$\alpha$ -Imid . . . . .	10.27	29.43	0.9309	22
$\beta$ -Imid . . . . .	10.32	29.95	0.9319	22

Hiernach berechnet sich das Drehvermögen des  $\alpha$ -Imides auf 307.8°, das des  $\beta$ -Imides auf 311.6°. Die Unterschiede im Drehungsvermögen des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dicinnamylmethyltartrimid sind zwar nur gering, jedoch immerhin zu gross, um als Versuchsfehler betrachtet werden zu können.

Es ist somit ein neues Beispiel für die Existenz zweier optisch isomerer Imide gegeben, das seine Erklärung nur in der Annahme eines dreiwertigen asymmetrischen Stickstoffs findet.

#### 534. A. Ladenburg und W. Herz: Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung. II.

(Eingegangen am 13. December.)

Zu unserem grössten Bedauern gelangte eine Abhandlung von Rosdalsky<sup>1)</sup>: »Ueber Abkömmlinge des Piperazins« erst in unsere Hände, nachdem zwei Arbeiten von uns: »Ueber die Existenz condensirter Ringe mit Paraverkettung«<sup>2)</sup> und »Ueber einige Derivate des Piperazins«<sup>3)</sup> bereits erschienen waren. Während es dem Einen von uns (Herz) ebenso wenig wie früher A. W. Hofmann<sup>4)</sup> und nach neuester Mittheilung Feist<sup>5)</sup> gelungen war, Derivate des Piperazins resp. des 2-5-Dimethylpiperazins darzustellen, bei denen eine Verkettung der in Parastellung stehenden Stickstoffatome auftritt, giebt Rosdalsky an, eine solche Bindung im Methylenpiperazin erhalten zu haben. Durch Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf Piperazin erhielt der Eine von uns (Herz) eine Verbindung von der Formel  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2CH_2O$ ; dagegen entsteht, wie Rosdalsky angiebt, durch Einwirkung von überschüssigem Piperazin (am besten der doppelten Menge, wie wir beobachtet haben) auf Formaldehyd ein Körper, dem in der That die Zusammensetzung  $C_4H_8N_2:CH_2$  zukommt.

1) Journ. f. prakt. Chem. 53, 19.

2) A. Ladenburg, diese Berichte 30, 1586.

3) W. Herz, diese Berichte 30, 1584.

4) Unveröffentlichte Mittheilung; bei Harries, Ann. d. Chem. 294, 336.

5) Diese Berichte, 30, 1982.

Wenn bewiesen werden kann, dass dies eine einfach-molekulare Verbindung ist, so wäre dieselbe wirklich ein Beispiel eines condensirten Ringes mit Paraverkettung. Zu diesem Zwecke hat bereits Rosdalsky Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung in Phenol vorgenommen und giebt statt des berechneten Molekulargewichts 98 die gefundenen Werthe 80 und 84 an. Bei unserer Nachprüfung fanden wir auch einmal einen mit diesen Zahlen übereinstimmenden Werth 79.5; dagegen ergaben sich ausser dieser Zahl bei einer Reihe von Molekulargewichtsbestimmungen in  $\frac{1}{2}$  —  $1\frac{1}{2}$ -procentiger Lösung in Phenol ganz regellos die Zahlen 73.7, 66, 56 und 52. Daraus glauben wir schliessen zu müssen, dass das Methylenpiperazin sich in Phenol völlig zersetzt. Dem würde allerdings die Angabe Rosdalsky's entgegenstehen, der angiebt, dass es ihm gelungen sei, das Methylenpiperazin unverändert aus seiner Phenollösung wieder auszufällen. Wir können aber diese letzte Angabe nicht bestätigen. Zwar entsteht beim Versetzen der Phenollösung mit Natronlauge häufig eine Trübung, die sogar recht stark werden kann; dieselbe ist aber im Ueberschuss von Natronlauge und sogar von Wasser löslich, während das Methylenpiperazin in Wasser und Natronlauge völlig unlöslich ist; unter dem Mikroskop ist auch deutlich zu sehen, dass hier nicht ein fester Niederschlag, sondern eine Emulsion entstanden war, wie sie auch Phenol und ungenügende Natronlauge allein ergeben. Bei vorsichtigem Zusatz von etwas mehr, als der berechneten Menge 5-procentiger Natronlauge unter Eiskühlung blieb die Lösung sogar völlig klar. So glauben wir also sicher annehmen zu müssen, dass das Methylenpiperazin in Phenol völlig zersetzt ist, und der Beweis, dass hier eine einfach molekulare Verbindung vorliegt, ist nicht geführt. Im Gegentheil ist es höchst wahrscheinlich, dass hier ein polymolekularer Körper existirt, wie aus seiner amorphen Gestalt, seiner völligen Unlöslichkeit, seiner leichten Zersetzbarkeit gefolgert werden kann, wie ferner aus der Thatsache hervorgeht, dass das viel wahrscheinlichere Triäthylendiamin von A. W. Hofmann niemals erhalten werden konnte. Liegt aber eine polymolekulare Verbindung des Methylenpiperazins vor, so verschwindet die Schwierigkeit der Paraverkettung, da dann die zweiwerthige Gruppe  $\text{CH}_2$  je zwei Piperazinreste  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$  an einander kettet, wie es ähnlich auch bei dem von Rosdalsky beschriebenen trimolekularen Carbonylpiperazin und dem Triptylylpiperazin der Fall ist. Die Verbindungen aus  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CS}_2$  und Piperazin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CS}_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{CO}_2$  aber als Beispiele einer Paraverkettung zu schreiben, erscheint ebenfalls als nicht angängig, da diese Verbindungen dann einen fünfwerthigen Stickstoff enthalten, während es sich doch darum handelt, eine Paraverkettung bei dreiwerthigem Stickstoff nachzuweisen, und es besser erscheint, diese letztgenannten Verbindungen,

wie die anderen Salze des Piperazins, als Additionsproducte zu formuliren.

So glauben wir also erklären zu dürfen, dass die von Einem von uns (Ladenburg) vor Kurzem aufgestellte Behauptung, dass ein einwandsfreies Beispiel eines condensirten Ringes mit Paraverkettung nicht existirt, in vollem Umfange aufrecht zu erhalten ist.

### 535. A. Wróblewski: Zur Classification der Proteinstoffe.

(Eingegangen am 7. December.)

Das Gebiet der Proteinstoffe ist so umfangreich, dass es mit einem Blicke nicht leicht zu überschauen ist. Zur allgemeinen Orientirung in diesem Bereiche ist, wie für die Forschung, so auch für den Unterricht, eine Eintheilung nothwendig. Allerdings ist jede solche Eintheilung, jede Classification, eine künstliche und demnach unvollkommen; wenn sie aber gute Dienste leistet, wenn sie ein gutes Hilfsmittel bietet, so entspricht sie denjenigen Erfordernissen, welche wir an eine Classification stellen können.

Den ersten Versuch, eine solche Eintheilung der Proteinstoffe einzuführen, hat Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> gemacht. Er hat aber nur die thierischen Eiweissstoffe berücksichtigt und die Gerüst-Substanzen und die leimgebenden Substanzen ganz getrennt von den Eiweissstoffen besprochen.

Drechsel<sup>2)</sup> führte in die Eintheilung die eiweissähnlichen Substanzen ein. Er sprach sich auch für die Berücksichtigung der Pflanzeneiweissstoffe aus. Diese Drechsel'sche Classification wurde von Hammarsten vervollkommenet und in seinem werthvollen Buche angegeben. Sie hat auch eine allgemeine Anerkennung gefunden. Nach dieser Eintheilung zerfällt die Gruppe der thierischen Proteinstoffe in drei Klassen: die einfachen Eiweisskörper, die zusammengesetzten Eiweisskörper und die albumoiden Substanzen. Was die Einzelheiten dieser Systematisirung anbetrifft, so muss ich, um hier den Platz zu sparen, auf das Hammarsten'sche<sup>3)</sup> Werk hinweisen.

Neumeister<sup>4)</sup> hat neulich eine etwas davon abweichende Classification angegeben, die sich dadurch auszeichnet, dass Albumosen und

<sup>1)</sup> Physiologische Chemie, Band I (1881).

<sup>2)</sup> Eiweissstoffe, Ladenburg's Wörterbuch, Band 3, S. 549.

<sup>3)</sup> Lehrbuch der physiologischen Chemie 1891.

<sup>4)</sup> Lehrbuch der physiologischen Chemie 1893.