Zeitschrift: Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern

Herausgeber: Naturforschende Gesellschaft Bern

Band: - (1855)

Heft: 331-333

Artikel: Versuche über Thimethaldin und Thiæthaldin, zwei künstliche, dem Thialdin homologe Basen

Autor: Flückiger, F.A.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-318443

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

wie ich wohl zu bemerken bitte, meine Periode sich nur auf die mittlern Erscheinungen bezieht, und ich bei ihrer Aufstellung ausdrücklich bemerkt habe, dass in der wirklichen Erscheinung, analog wie bei den Veränderlichen, kleine Verschiebungen eintreten können.

F. A. Flückiger, Versuche über Thimethaldin und Thiæthaldin, zwei künstliche, dem Thialdin homologe Basen.

(Vorgetragen am 6. Januar 1855.)

Es sei vergönnt, hier auch einmal über einige Versuche zu berichten, die, wenn man will, misslungen sind, mir aber immerhin noch Interesse zu gewähren scheinen, oder vielleicht andern Arbeitern nicht unwillkommen sein dürften.

Durch die Arbeiten von Wurtz in Paris und Hoffmann in London ist eine fast unabsehbare Menge von flüchtigen (künstlichen) Alkaloïden entdeckt worden, welche dieses Kapitel zu einem der reichhaltigsten der ganzen Chemie, und die Förderung unserer Kenntnisse darüber zur dankbarsten Arbeit gemacht haben. Der Gewinn in theoretischer und praktischer Beziehung, der sich hieraus ergeben muss, lässt sich zwar zur Stunde noch nicht ermessen, wird aber jedenfalls ganz ausserordentlich bedeutend sein. Ich erinnere beispielsweise nur an die bereits gewonnenen ganz neuen Ansichten über die Constitution der Alkaloïde überhaupt, woran wir jetzt schon mit grösster Wahrscheinlichkeit die Hoffnung knüpfen dürfen, die künstliche Darstellung der für die leidende Menschheit theilweise so wichtigen natürlichen Alkaloïde (Chinin, Morphin, Strychnin etc.) eines Tages verwirklicht zu sehen, —

wenn auch die Erreichung dieses Zieles wohl eher dem glücklichen Zufalle als der direkten wissenschaftlichen Combination vorbehalten sein mag.

Eine der genialsten Entdeckungen in diesem Gebiete war die der zusammengesetzten Ammoniake von Wurtz. Es gelang bekanntlich diesem Chemiker, aus dem Ammoniak (NH^3) Wasserstoff zu eliminiren und durch gewisse organische Radikale: Methyl (C^2H^3), Aethyl (C^4H^5), Butyl (C^8H^9), Amyl ($C^{10}H^{11}$) zu ersetzen. Er erhielt so das Methylamin (oder Methyliak), Aethylamin u. s. w., entschieden organische Basen, welche die sprechendste Aehnlichkeit mit dem sonst als anorganisch betrachteten Ammoniak zeigen. Die theoretische Chemie hat wohl kaum glänzendere Beispiele aufzuweisen für die Lehre von der Homologie, indem diese sogenannten zusammengesetzten Ammoniake einerseits im allgemeinen Verhalten die vollständigste Analogie mit dem Typus Ammoniak darbieten, und sich anderseits mit der wachsenden Verschiedenheit der Zusammensetzung stufenweise im Einzelnen charakteristische Unterschiede mehr und mehr geltend machen. So sind diese Basen z. B. reichlich in Wasser löslich, gasförmig, stark ätzend, während die Chlorhydrate in Weingeist löslich und äusserst zerfliesslich sind. Der Geruch, obwohl dem des Ammoniaks ähnlich, verräth doch die specifische Verschiedenheit.

Das Ammoniak vermittelt gewöhnlich die Einführung des Stickstoffes bei der Bildung künstlicher Alkaloïde, und so erhielten auch Wöhler und Liebig 1847 die Basis Thialdin ($C^{12}H^{10}S^4 + NH^3$) (und Selenaldin) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd-Ammoniak. — Es schien mir nun von Interesse, zu untersuchen, ob sich die Wurtz'schen Basen in dieser Beziehung gleich dem Ammoniak verhalten oder nicht.

Zu dem Ende bereitete ich eine grössere Quantität salzsaures Aethylamin nach der bekannten Methode (Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit cyansaurem Kali, Zersetzen des übergegangenen cyansauren und cyanursauren Aethyloxyds mit Kali, Einleiten in Salzsäure), entband daraus durch Kalk eine reichliche Menge Aethylamin, welches ich unter sehr starker Abkühlung und bei Ausschluss von Wasser mit reinem Aldehyd zusammentreten liess. Das Aethylamin wird in Menge vom Aldehyd absorbirt, jedoch entsteht keine feste Verbindung, sondern man erhält nur einen klebrigen Syrup. Dieses Aldehyd-Aethylamin wurde in 14 Theilen Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, welcher unter merklicher Temperaturerhöhung aufgenommen wird. Die Flüssigkeit trübt sich und setzt ein Oel ab, welches somit die dem Thialdin correspondirende Verbindung Thiæthaldin ist. Dasselbe löst sich leicht in Aether, bleibt jedoch nach dessen Verdunsten ebenfalls als ölige Flüssigkeit zurück, welche weder im Vacuum noch in grosser Kälte fest wird. Das Thiæthaldin verbindet sich begierig mit Salzsäure, obwohl es nicht alkalisch reagirt; aber das salzsaure Salz kann auch auf keine Weise fest erhalten werden. Ammoniak füllt daraus die Base als schmierige, in Wasser unlösliche Masse, welche sich zu Aether verhält wie oben angegeben. Das salzsaure Thiæthaldin gibt mit Platinchlorid einen in Weingeist löslichen Niederschlag, der sich aber beim sorgfältigsten Trocknen zersetzt und beim Glühen einen höchst widrigen Geruch entwickelt. Behandelt man das Thiæthaldin mit Kali, so entsteht Aethylamin (?); aber als hauptsächlichstes Zersetzungsprodukt tritt ein flüchtiger, nach Bittermandelöl riechender Körper auf, vielleicht Chinolin ($C^{18}NH^{8}$).

Diese Verhältnisse, sowohl des Thiæthaldins selbst,

als seines Chlorhydrates und Chloroplatinates, eigneten sich durchaus nicht zur Feststellung seiner Zusammensetzung, welche der Theorie nach $= C^{16}H^{17}NS^4$ sein muss, nämlich $C^{12}H^{10}S^4 + N\left\{\begin{matrix}H\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right.$, d. h. Thialdin, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Aethyl vertreten ist. — Die entsprechenden Verbindungen des Thialdins und Selenaldins krystallisiren und sind beständig, so dass die Analogie des Aethylamins mit dem Ammoniak nach dieser Richtung trotz der Homologie sehr bald ihre Grenze erreicht.

Die Vermuthung lag nahe, dass das dem Ammoniak näher stehende Methylamin $N\left\{\begin{matrix}H\\C^2H^3\\H\end{matrix}\right.$ weniger leicht zersetzbare und namentlich krystallisirte Verbindungen liefern dürfte. Ich stellte aus methylschwefelsaurem und cyansaurem Kali Methylamin dar, welches unter den oben angeführten Cautelen in Aldehyd geleitet wurde. Allein auch hier erhielt ich keine feste Verbindung, sondern blos einen Syrup. Behandelt man dieses Aldehyd-Methylamin mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein stinkendes gelbes Oel, das nach einiger Zeit Schwefel absetzt, und nebenbei bildeten sich einige prismatische Krystalle, die ich für das gesuchte Thimethaldin hielt. Bei der äusserst geringen Menge, die davon zu Gebote stand, durfte ich blos an die Analyse des Platindoppelsalzes denken, welche sich jedoch ganz unausführbar zeigte, weil sich dieses Salz schon beim Trocknen an der Luft in gewöhnlicher Temperatur zersetzte und schwärzte. — Ich machte mich an die Darstellung einer grösseren Quantität des Thimethaldins, konnte jedoch durchaus keine Krystalle mehr erhalten, sondern nur eine schmierige Masse, die sich ganz so verhält wie das Thi*œth*aldin. Ein nochmaliger, mit aller Sorgfalt angestellter Versuch gab dasselbe negative Resultat.

Somit darf wohl behauptet werden, dass die dem Ammoniak so nahe stehenden Alkaloïde Methylamin und Aethylamin zwar wohl auch dem Thialdin homologe, jedoch nicht krystallisirbare Basen liefern, deren Salzen (ich versuchte auch andere Säuren als Salzsäure) diese Fähigkeit ebenfalls abgeht. Es zeigt dies recht augenfällig, wie grosse Abweichungen homologe, sich nahe stehende Substanzen doch in ihren Verbindungen darbieten können.

Eine Wiederaufnahme dieser unglaublich mühsamen und zeitraubenden Versuche, die auch bei der Arbeit im Grossen ausserordentlich wenig Material liefern, ist mir leider gegenwärtig versagt, so sehr wünschbar es auch wäre, irgend eine gut charakterisirte krystallisirte Verbindung dieser interessanten Basen zu bereiten und deren Zusammensetzung analytisch zu verificiren.

Der Zweck dieser Notiz wäre daher erreicht, wenn ein glücklicherer Forscher sich zur Fortsetzung dieser Untersuchung entschlösse.

C. Brunner, über quantitative Bestimmung der Schwefelsäure.

(Vorgetragen den 6. Januar 1854.)

Eine der am häufigsten vorkommenden Arbeiten in der chemischen Analyse ist wohl die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure. Abgesehen von dem Umstande, dass diese Säure in so vielen Kunst- und Naturprodukten vorkommt, beruht, wie man hinlänglich weiss, auf ihrer Bestimmung fast ausschliesslich diejenige des Schwefels, die selten nach andern Methoden ausgeführt wird, als durch Ueberführen dieses Körpers durch oxydirende Substanzen in Schwefelsäure und nachherige Bestimmung dieser letztern. In der fast absoluten Unauflöslichkeit des