

Verein deutscher Chemiker.

Sitzungsberichte der Bezirksvereine.

Bezirksverein Aachen.

Bericht über die Versammlung am 25. Oktober 1899. Vorsitzender: Dr. G. Fuchs. Schriftführer: Dr. H. Hof.

Der Vorsitzende Herr Dr. Fuchs gedachte bei der Eröffnung der Sitzung des verstorbenen Altmasters unserer Wissenschaft, Robert Bunsen. Die Versammlung erhob sich zu Ehren des Verbliebenen von ihren Sitzen.

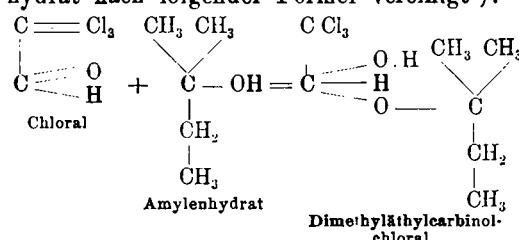
Als dann stellte derselbe an den Verein die Frage, ob das Vermögen der früheren chemischen Gesellschaft zu Aachen an den Verein deutscher Chemiker übergehen solle, oder ob dasselbe aus Anlass der Naturforscherversammlung, welche im Herbst 1900 in Aachen stattfinden wird, dem Bezirksverein als Reserve verbleiben müsse. — Die Entscheidung wurde vertagt.

Darauf hält Herr Dr. Fuchs seinen Vortrag über das von ihm entdeckte

Dormiol (Dimethyläthylcarbinolchloral).¹⁾

Physiologische Versuche mit dem p-Acetamidophenoxyacetamidchloral, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Koch in dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik Rhenania vornahm, veranlaasten uns, vergleichende Versuche über die hypnotische Wirkung der gebräuchlichen Schlafmittel, wie des Chloralhydrat, Amylenhydrat, Paraldehyd, Sulfonal, Trional u. s. w. auszuführen. Dieselben ergaben, dass das Chloralhydrat von allen Schlafmitteln am zuverlässigsten und schnellsten schlafmachend wirkt, zugleich aber konnten wir beobachten, dass es in zahlreichen Fällen und zwar bei verhältnissmäßig geringen Gaben bedenkliche Erscheinungen erzeugt und in Gaben von 0,8 bis 1,0 g bei Kaninchen vom Körpergewicht 1700 g unter Cyanose und starkem Temperaturabfall den Tod herbeiführt. Die Erwartungen, die ich auf das p-Acetamido-phenoxyacetamidchloral gesetzt hatte, bestätigten sich insofern nicht, als dasselbe zu geringe hypnotische Wirkung entfaltete und deshalb nur als Sedativum betrachtet werden konnte. Unter diesen Umständen legte ich mir die Frage vor, ob nicht ein Chloral-derivat geschaffen werden könnte, das unter möglichster Verminderung der giftigen Eigenschaften des Chloralhydrat trotzdem die volles schlafbringende Wirkung besitzen möchte. Diese Überlegung führte zu dem Gedanken, das Chloral mit einem der andern Schlaf-

mittel zu combiniren und unter Betrachtung der chemischen Beschaffenheit der vorher genannten Schlafmittel unter diesem Gesichtspunkte kam zunächst das Amylenhydrat in Betracht. Dieses als tertärer Amylalkohol konnte, wenn es, ohne zu zerfallen, überhaupt genügende Reactionsfähigkeit besass, entweder mit dem Chloral ein Alkoholat oder ein Acetal bilden. Schon der erste Versuch im Reagensglas zeigte, dass Chloral und Amylenhydrat unter Erwärmung aufeinander einwirken und die weiteren Untersuchungen einschliesslich der Analysenzahlen, ergaben, dass sich 1 Molecul Chloral mit einem Molecul Amylenhydrat nach folgender Formel vereinigt²⁾:



Die Analysenzahlen waren.

		Analyse.
	ber.	gef.
C	30,57 Proc.	30,94 Proc.
H	5,52	5,73
Cl	45,22	45,32

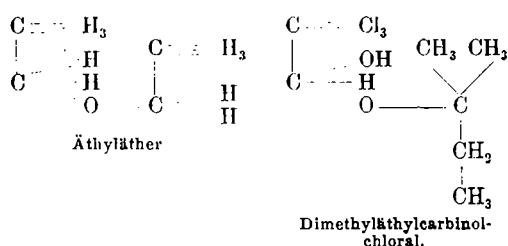
Vom physiologischen Gesichtspunkte aus, nahm ich an, dass diese Verbindung vom Organismus resorbiert und in der Blutbahn allmählich Molecul für Molecul gespalten, eine langsame und nachhaltend eintretende hypnotische, aber sehr viel geringere toxische Wirkung als das Chloralhydrat erzeugen müsse. Diese Anschauung hat sich bestätigt, wie das von Koch und mir durch zahlreiche Thierversuche, die wir in der Münch. med. Wochenschr. 1898, No. 37 p. 1173 beschrieben haben, und wie ich es Ihnen an diesen Thieren demonstriren werde. Auch die klinische Verwendung des Dormiol hat, wie das von Dr. Meltzer³⁾ in Colditz zuerst gezeigt worden ist, in jeder Richtung befriedigende Resultate geliefert.

Aber auch die chemische Beschaffenheit des Dimethyläthylcarbinolchloral verdient gewisses Interesse, indem dasselbe das erste Product ist, in dem ein tertärer Alkohol eine nach dem Typus des Äthers constituirte Verbindung eingeht.

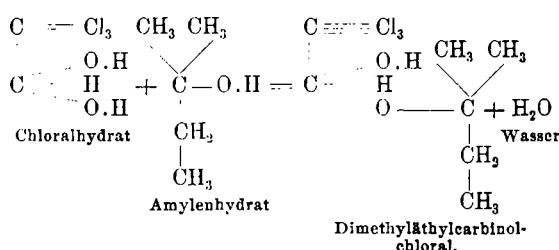
¹⁾ Das Dormiol wird fortan von der Firma Kalle & Co., Biebrich a. Rh., in den Handel gebracht.

²⁾ D.R.P. No. 99 469.

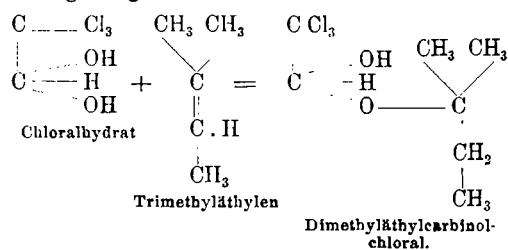
³⁾ Deutsch. med. Wochenschr. 1899 No. 18 p. 298.



Abgesehen nun von der Darstellung des Dormiol aus Chloral und Amylenhydrat, lässt sich dasselbe aber auch noch aus Chloralhydrat und Amylenhydrat unter Abspaltung eines Moleküls Wasser nach der Formel



gewinnen, und schliesslich gelingt es auch, wenn auch schwieriger, das Product aus Chloralhydrat und Trimethyläthylen (Amylen) unter Lösung der doppelten Bindung und Umlagerung des H-Atoms nach der Formel



herzustellen. Diese Reaction macht jedoch im Verhältniss zu den andern Darstellungsmethoden Schwierigkeiten, indem das durch Erwärmen gelöste Chloralhydrat beim Erkalten wieder aus dem Kohlenwasserstoffe auskrystallisiert und auch Erhitzen unter Druck nicht zu dem gewünschten Ziele führt. Es ist nämlich nötig, zur Einleitung der Reaction geringe Mengen Chlorwasserstoff-säure, Bromwasserstoff-säure u. a. zu der Lösung von Chloralhydrat in Amylen zuzusetzen. Es vollzieht sich dann bei längerer Einwirkungsdauer die Umlagerung mit guter Ausbeute.

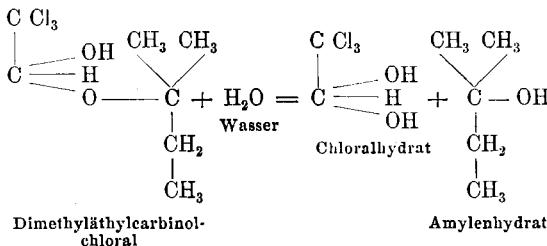
Das Dimethyläthylcarbinolchloral ist eine wasserhelle, stechend mentholartig riechende Flüssigkeit von kührend brennendem Geschmacke und dem spec. Gew. 1,24 bei 15° , welche sowohl unter normalem Drucke wie auch im Vacuum unter Zersetzung siedet. Es lässt sich mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, fetten und ätherischen Ölen in jedem Verhältniss mischen und zeigt ein

eigenartiges Verhalten gegen Wasser, wie es weiter unten beschrieben werden soll.

Zur Unterscheidung des Dimethyläthylcarbinolchloral von seinen Ausgangsproducten dient sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure.

Schüttelt man nämlich je 10 cc Dimethyläthylcarbinolchloral, Chloral, Dimethyläthylcarbinol und Amylen (Trimethyläthylen) mit je 10 cc conc. Schwefelsäure, so bilden sich bei allen 4 Verbindungen zunächst 2 Schichten. Von diesen sind die des Dormiol beide dunkelroth bis rothbraun gefärbt, während beide Schichten des Chloral farblos bleiben, aber mit der Zeit getrübt erscheinen. Von den Schichten des Dimethyläthylcarbinol und des Trimethyläthylen bleiben die oberen farblos, dagegen wird die untere Schicht des Amylenhydrat gelb, die des Trimethyläthylen roth gefärbt. Vom Amylenhydrat unterscheidet sich das Dimethyläthylcarbinolchloral durch seine Fähigkeit Kaliumpermanganat zu reduciren, indem es die violette Farbe desselben verändert. Diese Reaction hat es gemeinsam mit dem Chloral und Amylen. Dagegen unterscheidet es sich durch diese Reaction ausserdem noch von der Chloralhydratlösung, die ebenfalls die violette Kaliumpermanganatlösung unverändert erhält.

Eigenartig ist, wie schon oben erwähnt, das Verhalten des Dimethyläthylcarbinolchloral gegen Wasser. Schüttelt man nämlich dasselbe mit Wasser, so wird zunächst auch nicht eine Spur desselben gelöst, sondern man kann in einem graduirten Cylinder beobachten, dass sich die beiden Flüssigkeiten nach dem specifischen Gewichte in den angewandten Mengenverhältnissen genau wie vorher wieder übereinander schichten. Lässt man dagegen das Dormiol mit der gleichen Menge Wasser längere Zeit überschichtet stehen, so bildet sich beim Umschütteln eine blanke Lösung. Versetzt man diese nun wieder mit dem 4 bis 5 fachen Volumen Wasser, so fällt die ganze Menge des Dimethyläthylcarbinolchlorals unverändert wieder aus, denn eine Analyse des Productes gibt, über geglühtem Kupfersulfat mehrere Tage getrocknet, wieder die für die Verbindung stimmenden Zahlen. Schliesslich kann man auch durch anhaltendes Schütteln oder durch längeres Stehenlassen des Products mit Wasser unter öfterem Umschütteln Lösung in jedem Mengenverhältnisse erzielen. Anfangs ist man geneigt, diesen eigenthümlichen Lösungsvorgang für einen Dissociationsprocess unter Aufnahme eines Moleküls Wasser zu halten, wie er durch die Formel



schematisch dargestellt wird. Untersucht man dagegen diesen Lösungsvorgang näher, so gelangt man zu dem Resultate, dass das Dormiol unzersetzt von Wasser aufgenommen wird. Zunächst lässt sich diese Annahme nicht mit dem Umstande in Einklang bringen, dass aus der concentrirten Lösung das Product durch Zusatz des 4 bis 5fachen Volumens Wasser wieder abgeschieden wird, und ferner steht die Spaltung des Dimethyläthylcarbinolchloral unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Chloralhydrat und Amylenhydrat genau im Gegensatze zur Darstellung desselben aus Chloralhydrat und Amylenhydrat unter Abspaltung eines Moleküls Wasser.

Man kann aber auch durch bestimmte Reactionen den positiven Beweis führen, dass das Dormiol bei der Auflösung in Wasser nicht gespalten wird. Zu diesem Zwecke wurden 8,3 g Chloralhydrat in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst, 4,4 g Amylenhydrat dieser Lösung zugemischt und die entstandene Lösung auf 127 g mit Wasser ergänzt, so dass eine Lösung 1:10 erzielt wurde, in der Chloralhydrat und Amylenhydrat in dem Verhältniss, wie dieselben Dormiol bilden, enthalten waren. Versetzt man nun 10 cc einer Dormiollösung 1:10 mit 3 bis 5 cc conc. Schwefelsäure, so tritt Rothbraunfärbung ein, entsprechend der Reaction mit reinem Dormiol, während bei gleicher Behandlung der oben beschriebenen Chloralhydrat-Amylenhydratlösung 1:10 nur eine geringe Gelbfärbung zu beobachten ist. Noch auffälliger ist das Verhalten gegen Kaliumpermanganatlösung, indem die Chloralhydrat-Amylenhydratlösung die violette Farbe der Kaliumpermanganatlösung unverändert lässt, dagegen die violette Farbe der Kaliumpermanganatlösung von der Dormiollösung sofort entfärbt bez. verändert wird. Diese Reaction ist empfindlich genug, um noch in einer Verdünnung 1:10000 unverkennbar hervorzutreten. Eine Dissociation in Chloralhydrat und Amylenhydrat ist somit ausgeschlossen, es könnte sich also nur noch um eine

Abspaltung von Chloral und Amylen handeln, da aber nur Chloral und Amylen Kaliumpermanganatlösung reduciren, eine Abspaltung von reinem Chloral in wässriger Lösung aber unmöglich ist, und andererseits Amylen von Chloralhydratlösung nicht aufgenommen wird, so kann auch eine Dissociation in Chloral und Amylen nicht stattgefunden haben, und es muss deshalb das Dormiol als solches gelöst worden sein. Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass Chloralhydrat in wässriger Lösung Silbernitratlösung beim Erhitzen unter Spiegelbildung reducirt, was die Dormiollösung nicht vermag, so dass auch hierdurch die Abwesenheit von Chloralhydrat dargethan wird.

Fasse ich alle Resultate zusammen, so ist das Dimethyläthylcarbinolchloral für sich charakterisiert dadurch, dass es weder unter normalem Drucke, noch im Vacuum unzersetzt destillirt werden kann, ferner durch sein eigenartiges Verhalten gegen Wasser und durch die Dunkelrothfärbung mittels concentrirter Schwefelsäure. Ferner erachte ich es durch das Verhalten der Dormiollösung gegen conc. Schwefelsäure, Kaliumpermanganat- und Silbernitratlösung für erwiesen, dass dasselbe unzersetzt von Wasser aufgenommen wird.

Am Schlusse der Sitzung ergreift Herr Director Hasenclever jun. das Wort und spricht Herrn Dr. Fuchs, welcher durch Stellungswechsel den Vorsitz nicht weiterführen kann, für sein reges Interesse und unermüdliches Streben für den Verein den wohlverdienten Dank aus, dem die ganze Versammlung lebhaft beistimmt.

Dr. H. Hof, Schriftführer.

Hannoverscher Bezirksverein.

In der Sitzung des hiesigen Bezirksvereins am 1. d. M. wurden bereits die Vorstandswahlen für das Jahr 1900 vorgenommen und haben ergeben:

Vorsitzender: Dr. Otto Jordan, Fabrikdirector in Linden.

Stellvertreter desselben: Dr. F. Schwarz, Director des Städt. Untersuchungsamts, Hannover.

Kassirer und stellvertretender Schriftführer: Dr. R. Hase, Hannover, Am Taubengelde 21a. Schriftführer: G. Strumper, Hannover, Stadtstrasse 15.

Hülfsschriftführer: Dr. R. Ernst, Hannover, Bahnhofstr. 5.

Für den Vorstandsrath: Dir. F. J. Weineck, Nienburg a. W.

Stellvertreter desselben: Dir. Dr. E. Preissler, Ricklingen bei Hannover.

Die Herren Mitglieder werden gebeten, für die Folge den Jahresbeitrag, sowie alle sonstigen Zahlungen für die Vereinskasse an den

Geschäftsführer Director Fritz Lüty, Trotha bei Halle

einzusenden.

Der Vorstand.

Verantwortl. f. d. wissensch.-techn. Theil: Prof. Dr. Ferd. Fischer-Göttingen, f. d. wirthsch. Theil: Dr. L. Wenghöffer-Berlin; für die Sitzungsberichte der Bezirksvereine und die Vereins-Angelegenheiten: Director Fritz Lüty-Trotha bei Halle a. S.

Verlag von Julius Springer in Berlin N. — Druck von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.