

Die totale Contraction war  $\frac{e}{A} (A + p)$  ccm; das zurückgebliebene Gasgemenge sollte also

$$\frac{(A + p)(A + q)}{A} - e \frac{A + p}{A} = \\ \frac{A + p}{A} (A + q - e) \text{ ccm}$$

betrugen haben.

In f ccm dieses Gasgemenges wurde g ccm  $\text{CH}_4$  gefunden; der wirkliche  $\text{CH}_4$ -Gehalt ist also:

$$\frac{g}{f} \cdot \frac{A + p}{A} (A + q - e) \text{ Proc. . (2)}$$

Hinsichtlich der Grösse der genannten Correctionen sei bemerkt, dass dieselben bei einer bestimmten Zusammensetzung des Gases wie ersichtlich allein von p und q abhängen und mit diesen Werthen ansteigen resp. verschwinden. Es wird also vortheilhaft sein, p und q möglichst klein zu machen.

Wir wollen jetzt berechnen, wie gross die Correctionen bei Leuchtgas unter bestimmten Verhältnissen sein können.

Setzen wir folgende mögliche Werthe für p, q, A, e, f und g voraus:

$$\begin{array}{ll} p & = 2 \text{ ccm} \\ q & = 2 \\ A & = 87 \\ e & = 50 \\ f & = 10 \\ g & = 9 \end{array}$$

dann wird die Correction für den Wasserstoffgehalt

$$\frac{e \cdot p}{A} - \frac{p + q}{5} = \frac{100}{87} - \frac{4}{5} = 0,3 \text{ ccm}$$

betrugen.

Die Vernachlässigung dieser Correction würde also einem Fehler von 0,3 Proc. entsprechen.

Die Correction für den Methangehalt berechnet sich in diesem Falle zu

$$\frac{g}{f} \left\{ \frac{A + p}{A} (A + q - e) - (A - e) \right\} = \\ \frac{9}{10} \cdot 2,9 = 2,6 \text{ ccm.}$$

Vernachlässigt man diese Correction, so würde dieses zu einem Fehler von 2,6 Proc. führen.

Bezüglich des freien Volumens der  $\text{J}_2 \text{O}_5$ -Pipette sei schliesslich noch mitgetheilt, dass dieses durch die bei dem Versuch stattfindende Reaction fortwährend langsam zunimmt; infolge dessen ist es empfehlenswerth, das freie Volumen einzustellen einer Neubestimmung

## Bericht über die 72. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Aachen.

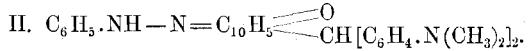
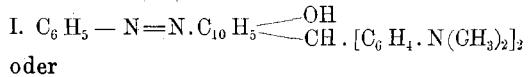
### II.

#### Abtheilung: Chemie.

I. Sitzung vom 17. September 1900, Nachmittags. Präsidium: Bredt. — R. Möhlau (Dresden) hält einen Vortrag

#### Zur Charakteristik der Oxy- und Amidoazokörper.

Auf Grund seiner Untersuchungen glaubt Redner den Schluss ziehen zu können, dass die Para-Oxyazokörper im freien Zustande Chinonhydrazone sind. Um Aufklärung über die Constitution genannter Körper zu erhalten, liess er Benzhydrole auf p-Oxyazoverbindungen einwirken und fand hierbei, dass Condensation eintritt. Beispielsweise wurde aus Benzol-azo- $\alpha$ -naphtol und Tetramethyldiamidobenzhydrol die Verbindung  $\text{C}_{33} \text{H}_{32} \text{N}_4 \text{O}$  gebildet, von welcher insbesondere folgende Strukturformeln angenommen werden können:

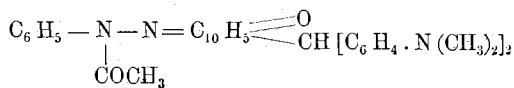


Die Betrachtung zweier noch möglichen Formeln fällt fort, da die Verbindung ein durch Säurereste vertretbares Wasserstoffatom enthält und bei der Reduction das Amidonaphtolderivat



liefert.

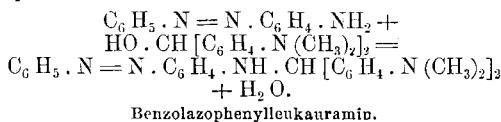
Zur Entscheidung zwischen den Formeln I und II hat die reducirende Spaltung des Acetylnderivates geführt. Durch dieselbe wurde ausschliesslich Acetanilid und obige Amidonaphtolverbindung erhalten. Somit kommt dem Acetat die Formel



und der in Rede stehenden Verbindung die Formel II zu, nach welcher sie als das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Naptochinontetramethyl-diamidodiphenylmethans erscheint. Durch den Versuch liess sich die Berechtigung dieser Auffassung bestätigen. Die Verbindung entsteht auch durch Condensation von  $\alpha$ -Naptochinontetramethyl-diamidodiphenylmethan mit Phenylhydrazin.

p-Amidoazoverbindungen geben mit Benzhydrolen Condensationsprodukte, woraus gefolgert werden könnte, dass die p-Amidoazokörper Parachinonimidacylhydrazone wären. Indessen lässt die Unbeständigkeit der gebildeten Produkte Säuren gegenüber keine

Deutung der Constitution im Sinne obiger Annahme zu. Wohl aber steht sie in völligem Einklang mit ihrer Auffassung als Leukauramine. Mit p-Amidoazobenzol erfolgt beispielsweise die Condensation nach folgender Gleichung, indem ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch den Rest des Hydrols substituiert wird:



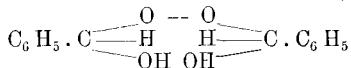
Der leichte Zerfall der Verbindung in die Componenten, im umgekehrten Sinne der Gleichung verlaufend, entspricht der Zerlegung des Leukauramins in Ammoniak und Tetramethyldiamidobenzhydrol. Ein wesentlicher Unterschied besteht nun hinsichtlich der Reactionsweise zwischen den Ortho- und Paraamidokörpern. Während diese unter allen Umständen lediglich „Leukauraminerivate“ entstehen lassen, bilden die Orthoverbindungen bis etwa 40° Leukauramine, bei höherer Temperatur aber Auramine.

Sodann spricht A. v. Baeyer (München)

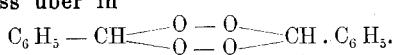
#### Ueber Derivate des Wasserstoffsuperoxyds.

Dieselben hat Redner erhalten durch Einwirkung von Caro'schem Reagens auf Ketone, Aldehyde und Säuren. Als Beispiel sei erwähnt für Ketone die aus Aceton entstandene Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}-\text{O}\cdot\text{OH}$ , welche eine Säure von unangenehm stechendem Geruch darstellt. Dieselbe wird nicht von kohlensauren Alkalien aufgenommen, wohl aber von Ätzalkalien und ist, was Stärke anbelangt, der Kohlensäure zu vergleichen.

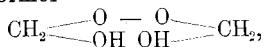
Von Aldehyden führte Redner den Benzaldehyd an, welcher die Verbindung



liefert; bei weiterer Behandlung mit Caro'schem Reagens geht dieselbe unter Ringschluss über in



Aus Formaldehyd entstand der Körper von der Formel

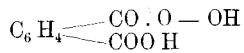


welcher schon von Engler bei der langsamem Verbrennung des Äthers beobachtet wurde. Hieraus den ringförmigen Körper zu erhalten, gelang nicht, selbst nicht als Ammoniumsulfat zugesetzt wurde. Allerdings fiel ein schön krystallinischer Körper aus, es war aber nicht der gewünschte,

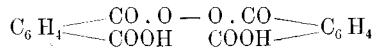
sonder ein stickstoffhaltiger von der wahrscheinlichen Constitution



Als Reactionsprodukte der Säuren mit Caro'schem Reagens sind folgende anzuführen, z. B. von der Benzoësäure, einerseits  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-\text{OH}$ , das Benzoylwasserstoffsuperoxyd, andererseits  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , das Benzoylsuperoxyd. Von der Phtalsäure wurden die Verbindungen



und



erhalten. Bezuglich der Nomenklatur dieser Klasse von Körpern herrscht noch keine Einheitlichkeit. Aus diesem Grunde macht der Vortragende schliesslich noch Vorschläge bez. Angaben, wie dieselben zweckmässig zu benennen sind. Dieser Vortrag rief eine lebhafte Discussion hervor.

Hierauf folgt der Vortrag von Adolf Jolles (Wien)

#### Ueber die Oxydation der Hippursäure zu Harnstoff.

Redner hat anlässlich seiner Oxydationsversuche an Harnsäure und Purinbasen festgestellt, dass, wenn bestimmte Bedingungen beobachtet werden, der Stickstoff, der in genannten Verbindungen enthalten ist, ganz oder theilweise in der Form von Harnstoff wiedergefunden wird. Dieses Oxydationsverfahren wurde nun auch bei der Hippursäure angewandt und hierbei folgende That-sachen constatirt. Glycocol widersteht fast vollständig der Oxydation, was Redner mit der ringförmigen Structur  $\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COO}$

begründet, indem dasselbe in saurer Lösung als inneres Salz, also als cyclischer Körper reagiert. Hippursäure hingegen wird beim Kochen mit saurer Chamäleonlösung unter bestimmten Bedingungen derart zerlegt, dass das im Momente seiner Bildung entstehende Glycocol oxydiert wird. Das Product dieser Oxydation ist nun Harnstoff, dessen Bildung quantitativ erfolgt. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Reaction nimmt Vortragender die intermediäre Bildung von Doppelmolekülen an, aus denen dann durch Abspaltung von Kohlenstoffatomen und Verschiebung der Amidogruppe Harnstoff entsteht. Dafür, dass eventuell der Harnstoff sich synthetisch aus Ammoniak und Kohlensäure im Entstehungs-moment bilde, liegen keine genügenden An-haltspunkte vor.

II. Sitzung am 18. September 1900  
Vormittags. Vorsitzender: v. Baeyer (München). — Lobry de Bruyn berichtet  
Ueber die Resultate eines vergleichenden Studiums  
der 3 Dinitrobenzole.

Durch seine Untersuchungen hat Redner festgestellt, dass die drei Isomeren gegen Salzsäure und die Halogene ein analoges Verhalten zeigen, insofern als bei allen drei die Nitrogruppe durch Cl (Br) ersetzt wird. Während das Paraproduct die Substitution nur einer Nitrogruppe durch Halogene gestattet, lässt das Orthoisomere die beiden Nitrogruppen sehr leicht ersetzen. Das Metaderivat liefert sowohl Chlornitrobenzol, als auch Dichlorbenzol. Wässrige und alkoholische Alkalien wirken auf das Ortho- und Paraisomere in gleicher Weise ein, indem bei beiden glatt eine Substitution einer der  $\text{NO}_2$ -Gruppen erfolgt. Metadinitrobenzol wird durch diese Agentien znr Azoxyverbindung reducirt. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht aus dem Orthoproduct schon bei niedriger Temperatur Nitranilin. Dasselbe wird beim Paradinitrobenzol viel schwieriger und erst gut bei höherer Temperatur gebildet, dann aber zugleich mit Paraniroanisol oder -phenetol. Von diesen Producten wird desto mehr erhalten, je geringer die Concentration des Ammoniak ist. Natriummono- und -disulfid haben beim Orthokörper Substitution zur Folge, ersteres liefert Orthonitrothiophenol bez. o. o.-Dinitrodiphenylsulfid, letzteres o. o.-Dinitrodiphenylsulfid. Die beiden anderen Isomeren werden durch Natriumsulfid und -disulfid reducirt und zwar die Metaverbindung zum Azoxyproduct, die Paraverbindung zum Azoderivat. Ammoniumsulfid reducirt und substituiert das Orthoproduct; überdies bildet der bei der Reduction entstehende Schwefel  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ , welches durch directe Substitution o. o.-Dinitrodiphenylsulfid bildet. Cyanalkalium übt in wässriger Lösung eine reducirende Wirkung aus und wird selbst zu Kaliumcyanat, das Kohlensäure und Ammoniak giebt. Keineswegs ist Cyanalkalium aber ein so glatt wirkendes sauerstoffentziehendes Mittel als Natriumdisulfid. Nur das Paraproduct liefert das Azoxyproduct in schön krystallinischer Beschaffenheit. Bei den zwei anderen Isomeren bilden sich braune, amorphe Substanzen, ausserdem beim Orthodinitrobenzol noch ziemlich viel Orthonitrophenol. Cyanalkalium in alkoholischer Lösung angewendet wirkt auf die Orthoverbindung nicht ein. Dem Paraderivat gegenüber verhält es sich, als ob seine Lösung freie Blausäure und Alkohol enthielte. Es entstehen auf diese Weise p-Nitroanisol und -phenetol.

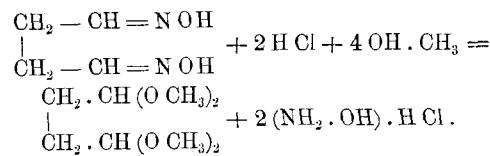
Das Reactionsproduct aus der Metasubstanz ist das Nitril der Nitromethyl- oder -äthylsalicylsäure.

Bezüglich der Substitutionsschnelligkeit der  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch Oxyethyl und -äthyl bemerkte Redner schliesslich noch, dass dieselbe beim p-Dinitrobenzol grösser ist wie beim Orthokörper.

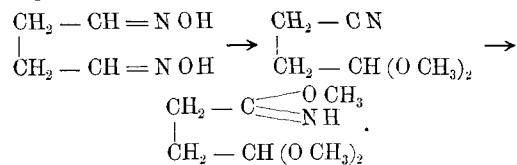
C. Harris (Berlin) berichtet

Ueber die Ueberführung von Pyrrol in Succindialdehydtetramethylacetal.

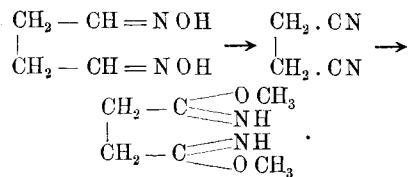
Hierzu wurde, da die Überführung von Furan in das Tetramethylacetal des Succindialdehyds grössere Schwierigkeit machte, als der Vortragende (vorher) gedacht hatte, ein anderes Verfahren benutzt, welches im Wesentlichen in Folgendem besteht. Succindialdoxim — erhalten nach den Angaben von Dennstedt und Ciamician durch Behandlung von Pyrrol mit Hydroxylamin — wird in ziemlich verdünnter methylalkoholischer Lösung, die ungefähr soviel Salzsäuregas enthält, wie zur Bildung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat ausreicht, längere Zeit, etwa 16 Stunden, in der Kälte stehen gelassen. Es geht alsdann Folgendes vor sich:



Die Abscheidung des Hydroxylaminchlorhydrats aus der hellbraunen Flüssigkeit geschieht durch Versetzen mit absolutem Äther. Dieselbe erfolgt fast quantitativ, das Product enthält aber noch Spuren von organischen Basen. Als dann wird der Äther aus der ätherischen Lösung durch Abdestilliren und die noch vorhandene Salzsäure durch Schütteln mit Silberoxyd entfernt. Das hiernach restirende Öl — in einer Ausbeute von etwa 40 bis 50 Proc. des angewandten Aldoxims — siedete bei einer Destillation im Vacuum zwischen 50 und  $160^\circ$  unter 10 mm Druck. Es enthält ziemlich viel Stickstoff und bildet ein Gemisch verschiedener Körper. Durch häufig wiederholte fractionirte Destillation im Vacuum liess sich aus den zwischen 50 und  $70^\circ$  siedenden Anteilen ein Product erhalten, das allem Anschein nach ein Imidoäther des Nitrils des Halbacetals der Bernsteinsäure ist. Die Bildung desselben erfolgte nach folgendem Schema:



Demzufolge waren in den höher siedenden Anteilen auch Äthylendinitril und Äthylen-diimidoäther enthalten:



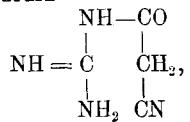
Unter den Reactionsproducten wurde ferner noch ein stickstofffreies Acetal gefunden. Dasselbe wurde zur Isolirung mit absolutem Äther versetzt und mit Salzsäure gesättigt. Hierdurch werden die basischen Anteile als weisse, krystallinische Chlorhydrate ausgeschieden. Im Äther hinterblieb ein Öl, das sich als Succintetramethylacetal  $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  erwies. Aus demselben  $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  gelang es, den freien Aldehyd, den Succindialdehyd, zu erhalten. Derselbe reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte sehr stark und gab beim Kochen mit Ammoniak und Essigsäure die bekannte Pyrrolreaction. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda liefert er das bekannte Dialdoxim.

An der sich an diesen Vortrag anschliessenden Discussion betheiligten sich die Herren Wohl, v. Baeyer, Claisen und Bredt.

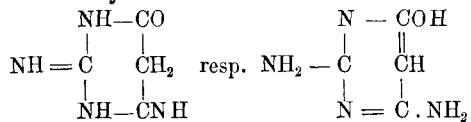
Sodann erhält das Wort **Wilhelm Traube** (Berlin) zu einem Vortrage

#### Ueber den Aufbau von Xanthinbasen und Harnsäure aus der Cyanessigsäure.

Redner hat nach seinen neuerdings gemachten Untersuchungen beispielsweise Guanin erhalten, indem er zunächst auf Guanidin Cyanessigester einwirken liess. Hierdurch entstand unter Austritt von Alkohol Cyanacetylguanidin

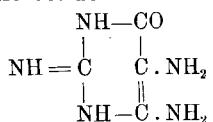


welches spontan unter Ringschluss in ein isomeres Pyrimidinderivat von der Formel



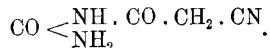
übergeht.

Hieraus erfolgte durch Einwirkung von salpetriger Säure Bildung der Isonitrosoverbindung, die bei der Reduction das Diamin

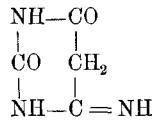


liefert. Dieses geht beim Behandeln mit Ameisensäure unter Austritt von 2 Mol. Wasser glatt über in Guanin.

Durch eine ganz entsprechende Reactionsfolge gelangte man, von Harnstoff und Cyanessigsäure ausgehend, auch zum Xanthin. Diese beiden Componenten treten bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht in Reaction, vielmehr muss man, um eine Einwirkung zu erzielen, Phosphoroxychlorid denselben zusetzen. Es entsteht alsdann Cyanacetylharnstoff

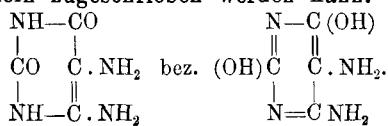


Durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte wird dieser in ein isomeres Pyrimidinderivat von der Zusammensetzung



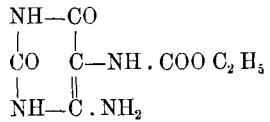
umgelagert.

Salpetrige Säure substituiert in der  $\text{CH}_2$ -Gruppe die beiden Wasserstoffatome durch die  $\text{NOH}$ -Gruppe. Durch Reduktion der so erhaltenen Verbindung entsteht eine neue Base, der eine der nachstehenden tautomeren Formeln zugeschrieben werden kann.



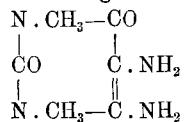
Beim Kochen mit Ameisensäure geht dieses Diamin in eine Formylverbindung über, die, indem sie in ihr Natriumsalz verwandelt und auf etwa  $200^\circ$  erhitzt wird, 1 Mol. Wasser abspaltet und glatt Xanthinnatrium bez. Xanthin bildet.

Genanntes Diamin kann aber auch zum Aufbau der Harnsäure dienen. Zu diesem Zwecke schüttelt man seine mit einem Mol. Alkali versetzte wässrige Lösung mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureester, wobei zunächst ein Urethan der Formel



gebildet wird. Wird dieses nun in Form seiner Natriumverbindung auf  $200^\circ$  erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Alkohol in das Natriumsalz der Harnsäure über.

Wendet man nun zu den erwähnten Reactionen statt Harnstoff den symmetrischen Dimethylharnstoff an, so gelangt man zu einem Diamin von folgender Formulirung



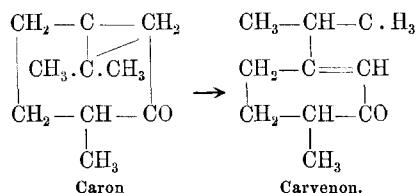
Durch Behandeln mit Ameisensäure einerseits, Chlorkohlensäureester andererseits, entsteht aus diesem ein Formylderivat bez. Urethan, von denen ersteres beim Erhitzen auf seinen Schmelzpunkt in 1,3 Dimethylxanthin übergeht, während das Urethan bei der gleichen Behandlung die 1,3 Dimethylharnsäure liefert.

Aus Monomethylharnstoff und Cyanessigsäure wurden mit Hülfe der erwähnten Reactionsfolgen einerseits 3 - Methylharnsäure, andererseits 3 - Methylxanthin erhalten.

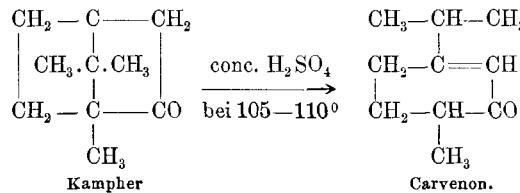
Als folgender Redner berichtet J. Bredt (Aachen)

#### Über Aufspaltung und Umlagerung des Camphoceanringes.

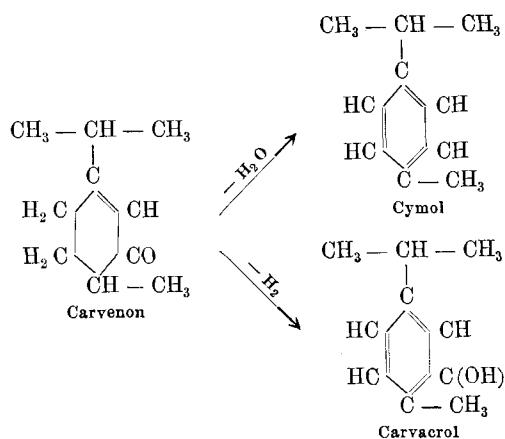
Das Caron geht leicht schon bei längerem Erhitzen in Carvenon über:



Redner hat in Gemeinschaft mit Rochussen gezeigt, dass dieselbe Umwandlung auch beim Kampher gelingt, wenn man conc. Schwefelsäure darauf einwirken lässt:

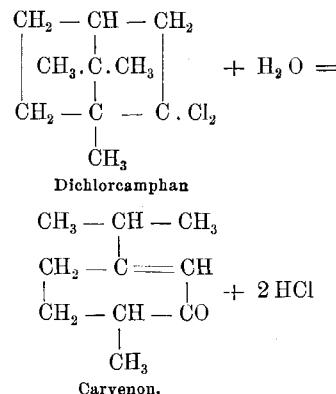


Dieses war übrigens bisher nicht erkannt worden, obgleich die Untersuchung der Einwirkungsproducte von conc. Schwefelsäure auf Kampher eines der ältesten Probleme der Kampherchemie gewesen ist, mit dem sich schon manche Forscher beschäftigt haben. Ihnen gelang die Reinigung des von ihnen erhaltenen „Camphrens“ nicht, da bei der Destillation stets unveränderter Kampher mit übersublimierte. Redner hat nun gefunden, dass sich dieses verhindern lässt, wenn man dem „Camphren“-Gemenge Phenol zusetzt, da ein äquimoleculares Gemisch von Kampher und Phenol eine constant siedende Molecularverbindung bildet, welche unter 14 mm Druck 18—20° niedriger siedet als das in einer Ausbeute von ca. 25 Proc. entstandene Carvenon. Erhitzt man Carvenon mit Phosphorsäureanhydrid im Ölbad, so entsteht unter Wasserabspaltung „Cymol“. Andererseits kann man dem Carvenon leicht durch Oxydation 2 Atome Wasserstoff entziehen und erhält so Carvacrol:



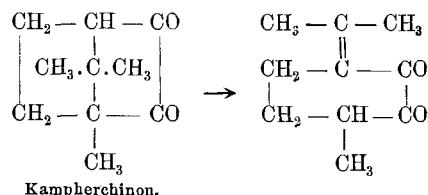
Daher ist anzunehmen, dass bei der ebenfalls zu Cymol führenden Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Kampher, und andererseits unter dem Einfluss solcher Reagentien, welche, wie Jod, dem Kampher Wasserstoff entziehen und Carvacrol erzeugen, die Carvenonbildung vorangeht.

Leichter als aus Kampher und in viel besserer Ausbeute entsteht aus Dichlorcamphan mittels Schwefelsäure Carvenon, weil hier die Reaction schon bei gew. Temperatur erfolgt:

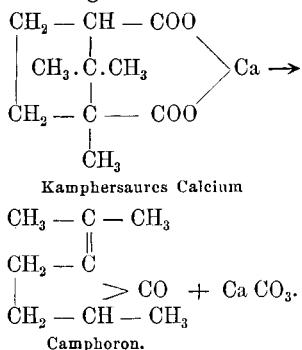


Durch die Feststellung der physikalischen Constanten und den genauen Vergleich der Derivate der zuerst von Marsh und Hartridge erhaltenen und als Carvenol bezeichneten Verbindung wurde der Beweis für die Identität mit Carvenon erbracht.

Redner hat gemeinschaftlich mit Herrn Dr. Monheim festgestellt, dass den eben besprochenen Reactionen auch die Umlagerung des Kampherchinons in eine isomere Verbindung an die Seite zu stellen ist:

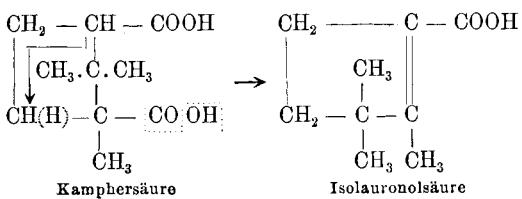
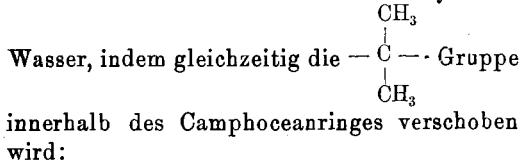


Dieselbe wurde zuerst von Manasse und Samuel erhalten, aber in der Weise interpretirt, dass das Chinon in die Enolformel übergehe. Redner führt ferner noch die Umwandlung der Kamfersäure in Camphoron an, welche ebenfalls unter Aufrichtung des Isopropyls erfolgt:



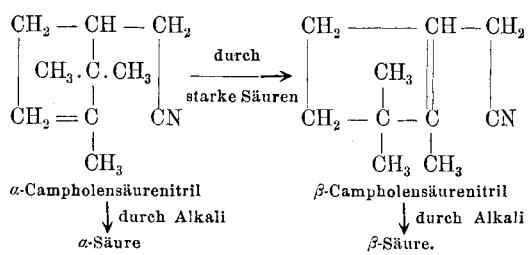
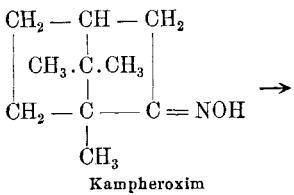
Mitunter geht die Umlagerung des Camphoceanringes der Kamfersäure in anderer Weise vor sich, als bei der Entstehung des Camphorons.

Der Übergang der Kamfersäure zur Isolauronolsäure erfolgt unter Abspaltung von Ameisensäure bez. von Kohlenoxyd und



Die gleiche Umlagerung innerhalb des Camphoceanringes erfolgt bei der Überführung des Kampheroxims in  $\beta$ -Campholensäure. Indem der Process sich hier schrittweise verfolgen und  $\alpha$ -Campholensäurenitril als Zwischenproduct der Reaction festhalten lässt, so ist der Mechanismus der Umlagerung vollkommen aufgeklärt.

Kampheroxim liefert mit verd. Mineralsäuren oder Acetylchlorid in der Kälte das Nitril der  $\alpha$ -Campholensäure, welches durch starke Säuren, insbesonders Jodwasserstoffsäure, in das Nitril der  $\beta$ -Campholensäure umgelagert wird:



$\alpha$ - und  $\beta$ -Nitril geben beim Verseifen mit Alkalien die zugehörigen Säuren.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. Heusch wurde festgestellt, dass  $\alpha$ -Campholensäure gegen Alkalien sehr beständig ist, dass Säuren dieselbe aber sehr leicht in  $\beta$ -Campholensäure, resp. deren Lacton, umlagern. Die  $\alpha$ -Campholensäure und ihre Derivate sind optisch activ, weil sie ein asymmetrisches C-Atom enthalten. Die  $\beta$ -Campholensäure und deren Derivate sind optisch inaktiv geworden, weil in Folge der Atomverschiebung das asymmetrische C-Atom der  $\alpha$ -Campholensäure verschwunden ist.

An der lebhaften Discussion, die diesem Vortrag folgt, betheiligen sich die Herren v. Baeyer, Lobry de Bruyn, van 't Hoff, Erlenmeyer, Rassow und Wohl.

Als letzter Redner der Sitzung berichtet J. Hundhausen (Zürich) über „Ein Beitrag zur Stereochemie“.

III. Sitzung. 18. September, Nachmittags. Vorsitzender van 't Hoff. (Es werden physiko-chemische Vorträge gehalten.)

IV. Sitzung. 20. September, Nachmittags. Vorsitzender Lobry de Bruyn. — Bredig (Leipzig) spricht: Über die fermentativen Eigenschaften des Platins und einiger anderen Metalle.

Sodann hält Lossen (Königsberg) einen Vortrag

#### Ueber die Addition von Brom an Acetylendicarbonsäure.

Derselbe hat mit A. Treibisch die denselben Gegenstand behandelnden Versuche von J. Wislicenus wiederholt und dabei dessen Angaben bestätigt gefunden. Als neu wurde beobachtet, dass umso mehr Kohlensäure gebildet wird, je mehr Wasser vorhanden ist. Nimmt man dagegen wenig Wasser, etwa 1 Theil Wasser auf 1 Theil Acetylendicarbonsäure, und lässt hierauf Brom in der Weise einwirken, dass dasselbe langsam gasförmig zu der Lösung tritt, so erfolgt fast ausschliesslich directe Addition des Broms unter Bildung von einem Gemisch der Säuren  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4$ , in dem bei weitem die Dibromfumarsäure vorherrscht. Redner schliesst daraus, dass unter diesen Umständen eine

direkte Addition von Brom stattfindet, dass dagegen bei Gegenwart von viel Wasser Oxydation der Acetylendicarbonsäure zu Kohlensäure erfolgt. Secundär addirt sich dann der gebildete Bromwasserstoff an einen anderen Theil der Acetylendicarbonsäure zu Monobromfumarsäure und Monobrommaleinsäure.

L.

**Abtheilung: Pharmacie und  
Pharmakognosie.**

**Herr G. Arends, Berlin,** sprach

**Ueber gereinigte Balata und Guttapercha.**

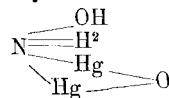
Der Vortragende hat den Versuch gemacht, an Stelle der Guttapercha die Balata und an Stelle des zur Reinigung der ersten angewendeten Chloroforms den Tetrachlorkohlenstoff zu setzen. Er fand ein Verfahren zur Reinigung von Balata, welches kurz darin besteht, dass die rohe Balata des Handels geschnitten, mit angesäuertem Wasser gekocht, ausgewaschen und getrocknet wird. Darauf löst man sie in einem Gemisch von gleichen Theilen Tetrachlorkohlenstoff und Petroleumäther, lässt die Lösung klar absitzen, giesst die klare Flüssigkeit in einen Destillationsapparat, welcher etwas Wasser enthält, und destillirt das Lösungsmittel ab. Die zurückbleibende Balata wird dann durch längeres Kochen von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit, gut malaxirt und ausgerollt. In derselben Weise lässt sich Guttapercha reinigen, doch finden sich auch Guttaperchasorten im Handel, bei denen eine Bleichung des Destillationsrückstandes durch Zusatz von Chlorlauge noch nothwendig erscheint. Schliesslich machte der Vortragende noch auf die Anwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffes im analytischen Laboratorium aufmerksam, woselbst derselbe das Chloroform mehrfach ersetzen kann.

**Herr A. Partheil, Bonn** macht Mittheilungen:

**Aus der Stickstoffreihe.**

Die Elemente der Stickstoffreihe zeigen in so vieler Beziehung die weitestgehenden Analogien, dass es nicht ohne Interesse erscheint, auf einige Reactionen hinzuweisen, welche charakteristische Unterschiede der einzelnen Glieder scharf hervortreten lassen. Überschüssiges Ammoniak liefert mit Quecksilberchloridlösung den unschmelzbaren weissen Präcipitat, das Amidoquecksilberchlorid  $\text{NH}_2 \cdot \text{Hg Cl}$ , das sich durch heisses Wasser in Chlorammonium und Oxydimercuriammoniumchlorid spaltet. Ein Quecksilbernitrid, wie es von Plantamour und von Hirzel aus Quecksilberoxyd und Ammoniak gewonnen sein soll, existiert nach Hofmann und Marburg ebenso wenig, wie die Verbin-

dung  $(\text{N Hg}_2)_2 \text{O}$ , welche Weyl beschrieb. Vielmehr entstehen je nach den Versuchsbedingungen Dihydroxymercuriammoniumhydroxyd  $(\text{HO Hg})_2 \text{NH}_2 \text{OH}$ , Oxydimercuriammoniumhydroxyd



oder der nicht mehr basische explosive Körper  $\text{N Hg}_2 \text{OH}$ .

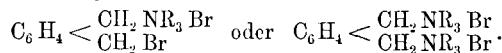
Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ , liefert in mit vielem Wasserstoff verdünntem Zustand den Rose'schen Körper  $(\text{P Hg}_2 \text{Cl Hg Cl}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , den man wohl als  $2 \text{P}(\text{Hg Cl})_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$  auffassen kann. Concentrirter Phosphorwasserstoff scheint mit concentrirter alkoholischer Sublimatlösung ebenfalls den Rose'schen Körper zu bilden. In verdünnter Lösung entsteht nicht Quecksilberphosphid, sondern ein Sauerstoff enthaltender Körper.

Bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Quecksilberchlorid lassen sich die drei Chlorquecksilberarsine,  $\text{As H}_2 \text{Hg Cl}$ ;  $\text{As H Hg Cl}_2$  und  $\text{As}(\text{Hg Cl})_3$  fassen; im Überschuss angewendet, erzeugt der Arsenwasserstoff Quecksilberarsid,  $\text{As}_2 \text{Hg}_3$ .

Antimonwasserstoff fällt aus Quecksilberchloridlösung ein Gemisch von Antimonoxyd und Quecksilberchlorür, trockenes Quecksilberchlorid mit trockenem Antimonwasserstoff liefert Quecksilberantimonid,  $\text{Sb}_2 \text{Hg}_3$ .

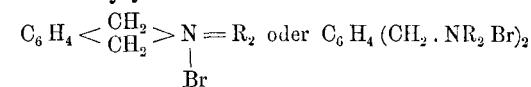
Quecksilberphosphid, aus Phosphorjodür und Quecksilber dargestellt, liefert mit Jodalkyl quaternäre Phosphoniumverbindungen. Quecksilberarsid reagirt unter Bildung von hexaalkylierten Diarsoniumverbindungen und das Quecksilberantimonid endlich stellt sich in seinem Verhalten gegen Jodalkyl dem Phosphid an die Seite, indem ebenfalls quaternäre Stiboniumverbindungen entstehen.

Tertiäre aliphatische Monamine liefern mit o-Xylylenbromid entweder

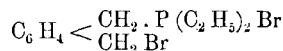


Trimethylphosphin reagirt im letzteren Sinne unter Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_4 [\text{CH}_2 \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$ .

Secundäre aliphatische Amine vermögen mit o-Xylylenbromid entweder



zu bilden. Die Einwirkung von Diäthylphosphin auf o-Xylylenbromid scheint zur Bildung von



geföhrt zu haben. Primäre aliphatische Amine reagiren mit o-Xylylenbromid unter Bildung von am Stickstoff alkylirten Deri-

vaten des Xylylenimins oder Dihydroisoindols



Die Einwirkung von Äthylphosphin erfolgt nicht im gleichen Sinne, vielmehr scheinen durch Beteiligung des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols Derivate des Diäthylphosphins entstanden zu sein. Die Mittheilungen sind nur als vorläufige zu betrachten und sollen baldmöglichst ergänzt werden. Dann soll auch über die Reactionen zwischen den Phosphenen und  $\gamma$ -Pentylbromid, sowie über die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Phtalalkohol berichtet werden, welche im Verein mit Herrn Gronover bearbeitet werden.

Eine Anfrage des Herrn Schaeer beantwortet der Vortragende dahin, dass bei dem Nachweis des Arsenwasserstoffs mittels Quecksilberchloridpapier der gelbe Fleck von Zwei-fach-Chlorquecksilberarsin entsteht, wenn das Quecksilbersalz im Überschuss vorhanden ist. Ist der Arsenwasserstoff im Überschuss vorhanden, so entsteht ein schwarzer Fleck von Quecksilberarsid. Andere Quecksilbersalze als das Chlorid hat er nicht in den Bereich seiner Untersuchungen gezogen.

Herr Prof. Dr. Schaeer (Strassburg) hält seinen Vortrag

#### Ueber Aloinroth und Guajacblau.

Der Vortragende bespricht die theoretische Bedeutung dieser beiden Farbstoffe für die Lehre der Oxydationsvorgänge und erörtert, unter Hinweis auf seine im diesjährigen Archiv der Pharmacie enthaltene Publication, sowie auf eine in Bälde erscheinende, bereits abgeschlossene Dissertationsarbeit E. Paetzold's in Strassburg, sowohl die verschiedenen Bildungs- und Darstellungswaisen, als auch die physikalisch-chemischen Eigenschaften der genannten beiden Verbindungen, welche als labile, beweglich thätigen Sauerstoff führende Oxydationsprodukte einerseits des Aloins und anderseits des Guajaconsäure des Guajacharzes anzusehen sind.

Das Aloinroth entsteht als ein dunkel himbeerrother, leicht ins Violette spielender Farbstoff durch Einwirkung sehr verschiedener oxydierender Substanzen oder Substanzgemenge auf gelöstes Aloin bez. Barbaloïn, so namentlich bei Vermischung wässriger oder wässrig-alkoholischer Aloinlösungen mit Jod, mit metallischen Superoxyden, ferner mit Wasserstoffsuperoxyd und colloidalem Platin oder Fermenten, namentlich aber mit Kupfersalzen nebst kleinen Mengen von anorganischen und organischen Cyan- und Rhodanverbindungen oder auch Haloidsalzen. Das Aloinroth ist leicht löslich in

verschiedenen Alkoholen, besonders auch in concentrirter Chloralhydratlösung (70- bis 80-proc.), schwerlöslich in reinem Wasser, fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, relativ stabil gegen einzelne Säuren, wenig stabil gegen Alkalien, leicht reducirbar durch fast alle diejenigen Substanzen, welche auch das Guajacblau reduciren bez. entfärben. In wässrigen Lösungen findet unter Entfärbung, d. h. Gelbfärbung und starke Trübung, eine spontane Veränderung des Aloinrothes statt, in Folge dessen unter festerer Anlagerung des vorher locker gebundenen Sauerstoffes an das Aloinmoleköl im Wesentlichen der Körper gebildet wird, der von Oesterle durch intensive directe Oxydation des Aloins mit starker wirkenden oxydirenden Agentien (z. B. Cr O<sub>3</sub>) erhalten und als „Alochrysin“ beschrieben worden ist.

Hinsichtlich des Guajacblau, das aus der Guajaconsäure unter den gleichen sehr verschiedenen Bedingungen gebildet wird, unter denen aus Aloin das Aloinroth entsteht, wurde mitgetheilt, dass sich dasselbe in reiner Form am besten durch Oxydation einer Chloroformlösung reiner Guajaconsäure mit reinen metallischen Superoxyden (Pb O<sub>2</sub>, Mn O<sub>2</sub>) und nachherige Ausfällung mit Äther, Auswaschung mit Äther und Trocknen bei niedriger Temperatur als dunkelblaues Pulver erhalten lässt, dessen Chloroformlösungen durch besondere Haltbarkeit ausgezeichnet sind. Das Guajacblau ist namentlich in alkoholischer Lösung ganz besonders empfindlich, nicht allein auf sämmtliche Alkalien, sondern auch auf selbst sehr kleine Mengen der stärkeren Säuren (besonders Halogenwasserstoffsäuren), während eigenthümlicherweise die Essigsäure nur in concentrirtester Form merklich zerstörend auf das Guajacblau einwirkt.

Wie bereits in früheren Publicationen des Vortragenden über Aloinroth und über Guajacblau bemerkt worden ist, lässt sich die Bildung dieser beiden stark färbenden Verbindungen wegen der ganz ungewöhnlichen Empfindlichkeit der betreffenden Reactionen bei Anwendung der nöthigen Sorgfalt und Vorsicht in vortrefflicher Weise zur Erkennung selbst sehr kleiner Mengen von Aloin oder Guajacharz, ferner von Cyanwasserstoff und anderen Cyanverbindungen, von Haloid-salzen, von Kupfersalzen, von Blutfarbstoff und anderen fermentartig wirkenden Substanzen, ja selbst von Ammoniak (wegen der intensiv bläuenden Wirkung von Kupferoxyd-Ammoniaklösungen auf Guajacharz) benützen.

Herr Dr. Katz besprach einen  
Sicherheitskühler für die Destillation  
von Äther und ähnlichen leichtflüchtigen  
und feuergefährlichen Stoffen.

Wohl eine der häufigsten Operationen sowohl bei präparativen als auch bei organisch analytischen Arbeiten ist die Destillation von Äther, Petroläther und ähnlichen Stoffen, und nach Inkrafttreten der IV. Auflage des Deutschen Arzneibuches werden derartige Arbeiten auch im Apotheken - Laboratorium bei der Untersuchung der narkotischen Extracte und Tincturen, die ja bekanntlich auf ihren Alkaloidgehalt geprüft werden sollen, häufiger auszuführen sein.

Vortragender hat einen Kübler construirt, bei dessen Anwendung die Möglichkeit einer Äther-Explosion völlig ausgeschlossen ist und der ausserdem noch eine nahezu vollständige Wiedergewinnung des betreffenden leichtflüchtigen Lösungsmittels ermöglicht.

Das Princip des Küblers beruht darauf, dass das Destillirgefäß, der Kübler und die Vorlage luftdicht miteinander verbunden sind und die Communication der im Apparat befindlichen mehr oder weniger mit Dämpfen der Destillationsflüssigkeit geschwängerten Luft mit der Aussenluft nur durch ein kleines Röhrchen und auch erst nach zweimaligem Passiren des Küblers möglich ist.



Fig. 2.

Der Kübler (Fig. 2) besteht aus zwei Theilen, dem eigentlichen Kühlgefäß, das nach Art des Liebig'schen Küblers gebaut ist und einem äusseren Luftpantel, der mittels durchbohrten Korkes, in dem auch das kleine Glasrörchen eingefügt ist, an das Kühlgefäß angesetzt wird. Bei dem Kühlgefäß geschieht aus leicht ersichtlichen Gründen die Zuleitung des Kühlwassers durch ein langes, oben eingeschmolzenes, bis an das untere Ende des Kühlwasserbehälters reichendes Rohr. Das innere Kühlrohr ist ebenfalls eingeschmolzen, da es ja mit den Ätherdämpfen in direkte Berührung kommt und Kork oder Kautschukstopfen durch die betreffenden Lösungsmittel sehr bald angegriffen und undicht werden würden. Das Mantelrohr, welches die aus der Vorlage kommenden Dämpfe aufnimmt, besitzt an seinem unteren Theile drei nach innen vorspringende Zapfen um das Kühlrohr in centraler Lage zu erhalten. Die aus den Destillirkolben entweichenden Dämpfe passiren zuerst das innere Kühlrohr, wo sie zum grössten Theil condensirt werden, und gelangen von hier aus in die Vorlage. Der

Dampf, der dann in der Vorlage noch als solcher vorhanden ist, steigt in den Raum zwischen innerem Kühler und Mantel, schlägt sich an dem kalten inneren Kühler nieder und tropft zurück. Bei richtigem Gang der Destillation ist nur das untere Drittel oder höchstens die untere Hälfte des Kühlmantels mit Dämpfen gefüllt, so dass ein Entweichen der Dämpfe, was übrigens, wie schon erwähnt, nur durch das kleine Glasrörchen möglich wäre, vollständig ausgeschlossen ist.

Um nun die Wirkungsweise des Küblers zu erproben, hat Redner einige vergleichende Versuche mit demselben und mit einem gewöhnlichen Liebig'schen Kübler von genau den gleichen Dimensionen unter ganz gleichen sonstigen Bedingungen angestellt. Die Länge des inneren Kühlrohres betrug bei beiden Kühlern 60 cm, der innere Durchmesser 6 mm. Der vom Kühlwasser bespülte Theil des Kühlrohres war 48 cm lang, woraus sich eine Kühlfläche von 90,4 qcm berechnet. Zu allen Versuchen wurde natürlich derselbe Destillationskolben und dieselbe Vorlage benutzt. Es wurden nun Destillationen ausgeführt, bei denen jedesmal 200 g Äther in eine tarire Vorlage abdestillirt wurde und welche so geleitet wurden, dass bei den Vergleichsversuchen eine genau gleiche Zeit erforderlich war vom Beginn bis zum Ende des Versuches, d. h. bis gerade der letzte Tropfen Äther im Destillationsgefäß verdampft war. Die grössten Differenzen, die hierbei auftraten, betrugen 10 Secunden. Der Apparat wurde darauf nach 2 Minuten auseinander genommen, nachdem aller noch im Kübler befindliche Äther in die Vorlage getropft war, Vorlage und Destillationskolben sofort mit Korken verschlossen, unter der Wasserleitung gekühlt, abgetrocknet und gewogen. Hierbei zeigte es sich, dass im Destillationskolben stets ziemlich genau 2 g (1,9 bis 2,2) Äther in Dampfform zurückblieben, die sich natürlich beim Abkühlen wieder verdichteten. Während des Versuchs wurde dann noch die Temperatur des Kühlwassers vor dem Eintritt in und nach dem Austritt aus dem Kübler, sowie die Menge des innerhalb einer Minute verbrauchten Kühlwassers gemessen, um so auch die Ökonomie der Kübler kennen zu lernen.

Der besseren Übersicht halber sind die Versuche in einer Tabelle zusammengestellt (siehe nebenstehend):

Wie hieraus ersichtlich, ist es mit Hülfe des neuen Küblers möglich, innerhalb einer Stunde ca. 800 bis 1000 g Äther bei einem Verbrauch von ca. 6 l Kühlwasser und mit einem Verlust von nur wenigen Grammen Äther überzudestilliren, während mit einem

Nummer der Versuche	Angewandter Kühler	Dauer der Destillation in Minuten	In einer Minute verbrauchtes Kühlwasser	Verbrauch an Kühlwasser im Ganzen	Erwärmung des Kühlwassers	Angewandte Menge Aether	Wieder-gewonnener Aether	Verlust an Aether
1	Sicherheitskühler	14	100 ccm	1400 ccm	8—9°	200,0	197,7	2,3
2	"	14	60 "	840 "	9°	200,0	181,2	18,8
3	"	16	60 "	960 "	9°	200,0	184,2	15,8
4	"	22 1/2	60 "	1350 "	8—9°	200,0	195,8	4,2
5	Einfacher Kühler	14	100 "	1400 "	6—7°	200,0	153,7	46,3
6	" "	14	60 "	840 "	6—7°	200,0	128,7	71,3
7	" "	14	250 "	3500 "	3°	200,0	186,0	14,0

gewöhnlichen Liebig'schen Kühler selbst bei Verbrauch der doppelten bis dreifachen Menge Kühlwasser ein immerhin beträchtlicher Ätherverlust stattfindet.

Schliesslich bemerkt Dr. Katz noch, dass der Kühler von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen ist, und dass er dieser Firma als D.R.G.M. geschützt ist.

Dr. Katz (Leipzig) macht einige vorläufige Mittheilungen über

#### Die Alkaloide des Delphinium Staphysagria.

Obgleich das Delphinium bereits seit 1819 bekannt ist, so ist seine Erforschung doch noch sehr lückenhaft. So z. B. sollen sich zwei Alkaloide, die Stojanow in den Samen auffand, nur durch ein Wasserstoffatom und die Krystallform unterscheiden. Es gelang nun dem Vortragenden, die Identität dieser beiden Basen zu beweisen, indem er die nadelförmigen Delphiniumkrystalle in solche von Tafelform durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol verwandeln konnte, und er nimmt daher vorläufig nur die Existenz des Delphiniums und des von F. B. Ahrens entdeckten Staphysagroins in dem Samen an, während er das Delphinioïdin und Staphysagrin der anderen Forscher für Zersetzungspoducte hält.

Die Vorversuche, welche angestellt wurden, um die ungefähre Menge der in den Samen enthaltenen Alkaloide zu bestimmen, zeigten, dass hierzu die Keller'sche Methode nicht brauchbar war, da beim Entfetten der Samen mit Äther wie mit Petroläther der grösste Theil der Alkaloide in die Ätherfettlösung ging und aus derselben durch Ausschütteln mit Salzsäure wegen eintretender Emulsionsbildung nicht wieder zu isoliren war. Es wurde weiter sogar gefunden, dass durch Extrahiren mit Aether und darauf mit Alkohol die Samen vollständig von Alkaloid befreit werden konnten und es wurden daher 50 kg Samen in dieser Weise verarbeitet. Es resultirten 15 kg dunkelgrunes fettes Öl und 1,5 kg spirituöses Extract. Da der Vortragende sich vorläufig nur mit dem Delphinin beschäftigen wollte und sich das spirituöse Extract frei von dieser Base erwies, so wurde bislang nur das ätherische Extract auf Delphinin verarbeitet, theilweise durch Fällen der Ätherfettlösung mit ätherischer Oxalsäurelösung zum grössten Theil jedoch durch Ausschütteln der Ätherfettlösung mit Weinsäure, welche mit dem Fett keine Emulsionen bildete.

Das aus der Weinsäurelösung auf gewöhnliche Weise (durch Äther und Ammoniak) dargestellte Alkaloid war durch Ausschütteln der sauren Lösung weder mit Äther noch mit Petroläther von der anhaftenden grünen Farbe zu befreien, während das Alkaloidsalz im Chloroform mitsammt der grünen Farbe hineinging, und es wurde daher das Alkaloid auf folgendem Wege gereinigt: Die weinsaure Lösung wurde mit Rhodannatrium gefällt, die farblose, den grössten Theil des Alkaloids enthaltende Flüssigkeit mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt, wobei das Delphinin nach dem Abdestilliren des Äthers und Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden farblosen Krystallen erhalten wurde. Die Reste des im Rhodanniederschlag enthaltenen Alkaloids wurden gewogen, indem der Niederschlag in Aceton gelöst, sodann mit Ammoniak und Äther ausgeschüttelt und mit diesem nunmehr wieder freien Alkaloid die obige Procedur mehrmals wiederholt wurde. Die Ausbeute aus 50 kg Samen betrug 30 g Delphinin.

Das reine Alkaloid diente bereits zu mehreren Versuchen, Verbrennungen, Stickstoffbestimmungen und Herstellung von Salzen. Das Sulfat, Chlorid, Bromid, Acetat und Oxalat sind in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich und bislang nicht krystallisirbar. Das Platindoppelsalz ist in Wasser, Alkohol und Chloroform, aus welch letzterem es in gelben Nadeln krystallisirt, leicht löslich und wurde dargestellt durch Vermischen von ätherischer Platinchlorid- und Delphininlösung. Es enthält ca. 18,5 Proc. Platin. Nach Zeisel ausgeführte Methoxylbestimmungen ergaben 20,7 Proc.  $OCH_3 = 4$  Moleküle  $OCH_3$ , wenn man das durch Titration mit Jodeosin zu ca. 600 gefundene Molekulargewicht zu Grunde legt. Das Goldsalz wird, weil es in Wasser schwer löslich ist, auf gewöhnliche Weise dargestellt und aus Chloroform umkrystallisirt.

Spaltungsversuche zeigten, dass verdünnte Schwefelsäure selbst bei Siedehitze nicht spaltend wirkt, während sowohl durch Kochen mit alkoholischem Barytwasser als auch mit Bromwasserstoff-säure beide Male je 20 Proc. Benzoësäure, die durch den Schmelzpunkt von 120° und durch Titration identificirt wurde, abgespalten werden konnten. Das andere Spaltungsproduct konnte bislang nicht erhalten werden. Auf Grund dieser Resultate und der Löslichkeit der Salze in Chloroform hält es der Vortragende für wahrscheinlich, dass das Delphinin eine esterartige Verbindung darstellt. S.