

tätigkeit Thebain, zur Zeit der verhältnismäßigen Ruhe aber die neue Base enthält. Nach dieser harten Lehre gelang es uns endlich, im Herbst 1912 das nötige Material zu beschaffen. Die Analyse führte zu  $C_{19}H_{21}NO_3$ . Die Base war also isomer mit dem Thebain und wurde daher Isothebain genannt. Wie Thebain enthält sie zwei Methoxyl- und eine Methylimidgruppe. Während aber das dritte Sauerstoffatom des Thebains ätherartig gebunden ist, fungiert es im Isothebain als Phenolhydroxylgruppe.

Diese Tatsachen im Verein mit der, daß die Pflanze bald nur Thebain, bald nur Isothebain, zu anderen Zeiten wieder ein Gemisch beider Alkalioide enthält, legten es nahe, an eine direkte genetische Beziehung zwischen beiden Alkaloiden zu denken, und zwar im Sinne der Formeln I und II; denn daß es sich bei dem Isothebain um ein dem Apomorphin verwandtes Alkaloid handeln mußte, lehrten den Kenner der Verhältnisse mancherlei Anzeichen, z. B. das Verhalten beim Acylieren. Da das Ausgangsmaterial sehr kostbar ist, wurde daher zunächst versucht, durch Methylierung des Isothebains und Morphothebains (Formel III) die Beziehungen zu erschließen; waren sie wie oben angenommen, so mußten die entstandenen Methyläther identisch sein, oder doch — da Isothebain rechts, Morphothebain links dreht — optische Antipoden bilden. Die etwas schwierig verlaufende Methylierung führte nun aber zu einander zwar recht ähnlichen, aber immerhin sicher verschiedenen Basen, wie in den Farbreaktionen und dem optischen Verhalten namentlich zum Ausdruck kam: Dem spezifischen Drehungsvermögen von  $-185^\circ$  beim Morphothebaindimethyläther steht ein solches von  $+234,5^\circ$  beim Isothebainmethyläther gegenüber.

Der Übergang des Thebains im Isothebain konnte nun auch in der Weise vor sich gegangen sein, daß der Äthersauerstoff nicht, wie oben angenommen, an 4, sondern an 5 als Hydroxyl haften bleibt, so daß also dem Isothebain die Formel IV zukäme.

Der Hofmannsche Abbau und die Oxydation des dabei erhältlichen stickstofffreien Körpers zu einer Phenanthrenkarbonsäure konnte dann zwar nicht zu derselben Säure wie der analoge Abbau des Morphothebains führen, aber aus beiden Säuren mußte durch Abspaltung von Carboxyl dasselbe Trimethoxyphenanthren entstehen, da ja im Phenanthren die 3,4-Stellung mit der 5,6-Stellung identisch ist.

Der Abbau verlief im wesentlichen, wie erwartet, gemäß den Formeln V—XIII.

Eine Abweichung trat nur beim Verkochen des Jodmethylats zur Methinbase auf, indem zwei verschiedene Methinbasen entstanden, von denen VII inaktiv, VIII aktiv war, und zwar drehte letztere im Gegensatz zum Ausgangsmaterial links, eine mit der Theorie gut zu vereinigende Tatsache. Das Endprodukt des Abbaues, ein Trimethoxyphenanthren, war nun nicht identisch mit dem von P sch o r r dargestellten 3, 4, 6-Trimethoxyphenanthren. Hingegen schmolz das Pikrat fast genau so wie das von V o n g e r i c h t e n aus dem Morphenol durch Schmelzen mit Kali und darauf folgende Methylierung dargestellte 3, 4, 5-Trimethoxyphenanthren. Es ist daher nicht mehr zweifelhaft, daß dem Isothebainmethyläther die Formel XIV zukommt.

Für das Isothebain selbst ist die Formel XV am wahrscheinlichsten. Mit absoluter Sicherheit läßt sie sich zunächst nicht beweisen. Wahrscheinlich wird sie gemacht durch das Verhalten bei der P e l l a g r i schen Reaktion, wobei es sich ähnlich wie Apomorphin, Bulbocapnin und Isocorydin verhält. Wir hofften, den Beweis durch Oxydation mit alkoholischer Jodlösung erbringen zu können. Bulbocapnin und Isocorydin, welche OH in 4-Stellung haben, liefern dabei gelb gefärbte Dehydrobasen nicht, wohl aber Corydin (OH in 3-Stellung) und Bulbocapninemethyläther (auch Corytuberindimethyläther). Gab nun das Isothebain mit Jodlösung oxydiert keine Dehydroverbindung, wohl aber der Methyläther, so konnte die Formel XV als bewiesen angesehen werden. Leider aber lieferten beide Körper keine gelbe Dehydrobase. Wegen der genetischen Beziehungen zu Thebain darf man ein  $OCH_3$  sicher in 3-Stellung annehmen, ob aber OH in 4- und das zweite  $OCH_3$  in 5-Stel-

lung sich befindet oder auch nach Formel XVI umgekehrt, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden.

Wie entsteht nun das Isothebain aus dem Thebain?  
— Direkt oder indirekt?

Bei direktem Übergang des Thebains in Isothebain könnte der Reaktionsverlauf gemäß XVII und XVIII sein.

Darauf müßte Isochinolinringschluß und Abspaltung von Formaldehyd in 6-Stellung eintreten, sowie Methylierung der OH-Gruppe in 5. So gut man eine derartige Umwandlung auch der Pflanze zutrauen könnte, entspricht sie doch sicher nicht den tatsächlichen Verhältnissen, denn das asymmetrische  $C_9$  bliebe dabei unberührt; es könnte sich daher nicht die Drehungsrichtung umkehren. Daß tatsächlich die Konfiguration antipodisch wäre, geht daraus hervor, daß Morphothebain wie Thebain linksdrehend ist, während Isothebain rechts dreht.

Daraus möchte ich zweierlei schließen.

1. Die Umwandlung des Thebains in Isothebain erfolgt indirekt.

2. Die Brückenformel für Thebain (und natürlich ebenso für Morphin und Kodein) entspricht nicht den zu stellenden Forderungen. Das 9-Kohlenstoffatom kann nicht gut die Haftstelle für den Stickstoff der Kette  $-N.CH_2.CH_2-$  sein. Die von Knorr mit Hilfe des Oxykodeins gegebene Beweisführung ist nicht bindend, da das Oxykodein bei einem sehr energischen Eingriff in das labile Gefüge der Base entsteht. Am wahrscheinlichsten ist mir als Haftstelle für den Stickstoff das Kohlenstoffatom 8, wie schon Freud und angenommen hat. Die Formel XIX des Kodeins weicht jedoch von der Freud'schen etwas ab.

Die sog. Wanderung von OH aus 6 in 8, wie sie beim Thebenin und Pseudokodeinon beobachtet worden ist, spricht nicht gegen  $C_8$  als Haftstelle für N, sondern dafür. Es handelt sich gewissermaßen um Wanderung einer intermediär entstehenden Doppelbindung nach einem Kohlenstoffatom, das einem tertiären vergleichbar ist, also um eine recht bekannte Erscheinung. Die Knorrische Brückenformel würde daraus leicht entstehen können, und aus ihr würde sich gut die Apomorphinbildung ableiten lassen. [A. 190.]

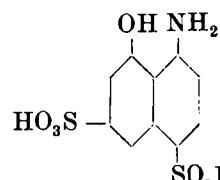
## Über mercurierte Naphthalinabkömmlinge.<sup>1)</sup>

Von J. GADAMER.

(Eingeg. 10./9. 1913.)

Während mercurierte Benzolderivate in großer Zahl hergestellt und studiert worden sind, sind von Quecksilberverbindungen des Naphthalins zurzeit nur wenige bekannt. Über die Einführung des Quecksilbers in Naphthalin berichtet D i m r o t h , in Naphthol B a m b e r g e r , in Naphtholmonosulfosäure das Patent 143 726. Es schien aber gerade von Wichtigkeit, festzustellen, inwieweit das Naphthalin und seine Derivate sich in der Mercurierbarkeit dem Benzol und seinen Derivaten an die Seite stellen würde. Ich habe daher mit den Herren R. B r i e g e r und W e r n e r S c h u l e m a n n die Bearbeitung des gekennzeichneten Gebietes unternommen. Wenn ich an dieser Stelle über einen Teil der Ergebnisse zu berichten mir erlaube, so liegt der Grund hierfür darin, daß zur Erklärung der Tatsachen die bisher übliche formale Valenzlehre nicht ausreicht.

Am stärksten kommt das zum Ausdruck bei der Mercurierung der 1-8-Amidonaphthol-4-6-disulfosäure (K-Säure) von der Formel:



welche uns zufällig mit zuerst beschäftigt hat und uns zwang, eingehender die bei mercurierten Naphthalinverbindungen herrschenden Regelmäßigkeiten zu studieren. Als nämlich die K-Säure in Form ihres sauren Natriumsalzes

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung zu Breslau am 17./9. 1913. Vgl. auch Angew. Chem. 26, I, 528 (1913).

mit Mercuriacetat unter geeigneten Bedingungen behandelt wurde, erhielten wir einen schön rot gefärbten quecksilberhaltigen Körper, dessen Charakterisierung nach der von D i m r o t h vorgeschlagenen Methode Schwierigkeiten bereitete. Nach D i m r o t h lassen sich nämlich alle Quecksilberverbindungen in 4 Klassen einteilen:

1. Salze, welche mit Hydroxylionen Quecksilberoxyd liefern.

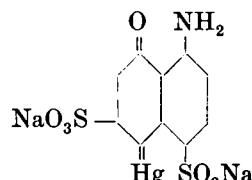
2. Komplexsalze (das Quecksilberatom gehört dem Anion an) und am Stickstoff mercurierte Verbindungen, welche mit Hydroxylionen nicht reagieren, wohl aber mit Schwefelammonium.

3. Verbindungen, in denen das Quecksilberatom mit einer Valenz an Kohlenstoff gebunden ist. Sie reagieren weder mit Hydroxylionen, noch mit Schwefelammonium, scheiden aber mit alkalischer Zinnchloridlösung Quecksilber ab.

4. Verbindungen, deren Quecksilberatom mit beiden Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist. Diese reagieren mit den bisher genannten drei Reagenzien gar nicht.

Nach der Darstellungsweise hätte der erhaltene Körper der dritten Klasse angehören sollen; da er aber mit Schwefelammonium geschwärzt wurde, mußte an eine Mercurierung am Stickstoff gedacht werden.

Gegeben diese Auffassung sprach aber Verschiedenes: Die rote Farbe des Präparates. Ein am Stickstoff mercuriertes Derivat müßte wie das Ausgangsmaterial farblos sein. Daß die Färbung nicht etwa auf ein durch Oxydation entstandenes Nebenprodukt zurückzuführen, sondern dem Körper selbst zu eigen war, konnte daraus geschlossen werden, daß die Farbe auf Zusatz von Natronlauge verschwand, um beim Ansäuern wieder aufzutreten. Da dieser Farbwechsel auch auf Zusatz von Chlornatrium eintrat unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxylionen wurde an eine chinonartige Verbindung gedacht, etwa von dem Typus:



Durch Anlagerung von Chlor an Quecksilber und von Natrium an Sauerstoff (wobei durch Hydrolyse ROH und NaOH entstehen) würde das Chinon zerstört und die Entfärbung bedingt werden. Wenn auch, wie wir noch sehen werden, teilweise chinonartige Bindung nicht ausgeschlossen ist, so konnte doch diese Mercuronformel nicht genügend gestützt werden.

Der Umstand, daß die entstehende Substanz nicht konstant zusammengesetzt ist, daß es gelingt, mehrere Atome Quecksilber dem Molekül der K-Säure einzuverleiben, ohne daß dadurch die Eigenschaften des Mercuripräparates wesentlich beeinflußt würden, führte dann zur Annahme, daß überhaupt keine Quecksilberverbindung vorliegen möchte, sondern daß die K-Säure die Fähigkeit besäße, Quecksilberhydroxyd (Oxyd) kolloidal in Lösung zu halten.

Wir konnten uns davon überzeugen, daß es möglich ist, farblose Quecksilberhydroxydhydrosole darzustellen, und wir zweifeln nicht daran, daß die durch Natronlauge entfärbte Lösung des Präparates in der Tat ein Quecksilberhydroxydhydrosol ist. Aber die durch Chlornatrium bewirkte Entfärbung steht damit nicht im Einklang. Noch viel weniger aber würde sich mit dieser Annahme erklären lassen, daß die mercurierte Substanz an sich und in schwach saurer Lösung rot, in stark essigsaurer aber immer noch gelb gefärbt ist.

Um nun den Schleier zu lüften, boten sich zwei Wege:

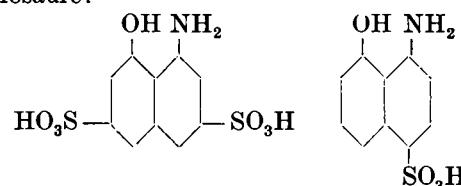
1. In der K-Säure wurden die für die Farbstoffbildung wichtigen Gruppen OH und NH<sub>2</sub> ganz oder teilweise unschädlich gemacht, und diese Derivate wurden dann auf ihre Mercurierbarkeit untersucht, oder

2. es wurden einfacher gebaute Naphthalinderivate, die außer der Sulfonsäuregruppe entweder nur OH oder nur NH<sub>2</sub> enthielten, auf ihr Verhalten geprüft.

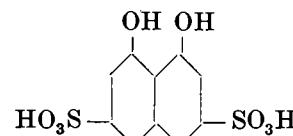
ad 1. wurde NH<sub>2</sub> und OH benzoiliert. Diese Dibenzoyl-K-Säure ließ sich in der Kälte nicht mercurieren. Wurde in der Wärme gearbeitet, so fand Verseifung der O-Benzoylgruppe statt, und es handelte sich dann um das Verhalten der Mono-N-Benzoylverbindung bei der Mercurierung. Analysenreine Mercuriderivate ließen sich auch aus ihr nicht darstellen. In mäßig verdünnten Lösungen muß aber die Existenz einer echten Mercuriverbindung angenommen werden, da Natronlauge eine gelbe Färbung der Flüssigkeit ohne Abscheidung von Quecksilberoxyd und Schwefelammonium keine Ausfällung von Quecksilbersulfid hervorrief. Die Gelbfärbung mit Natronlauge ist ohne Bedeutung, da die N-Benzoyl-K-Säure wegen des Überganges der Ketonimidform in die Enolform ebenfalls auf Natronlaugen-zusatz allein gelb wird.

Das nun herangezogene Benzylidenderivat ließ sich nicht mercurieren, da sofort Benzaldehyd abgespalten wurde, und ein Acridin entstand.

Analog der K-Säure verhielten sich die 1, 8-Amidonaphthol-3, 6-disulfosäure (H-Säure) und die 1, 8-Amidonaphthol-4-sulfosäure:

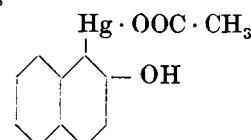


Daß die Amidogruppe für sich allein nicht die Ursache der Färbung der Quecksilberkörper ist, konnte aus dem Verhalten der 1, 2-Dioxynaphthalin-3, 6-disulfosäure (Chromotropsäure) geschlossen werden.

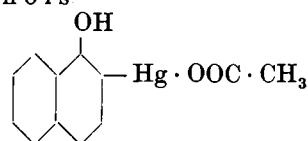


Sie gibt orangefarbene Quecksilberverbindungen, die a) in ihrer variablen Zusammensetzung ebenso wie b) in den Farbreaktionen sich ganz so wie die der K-Säure verhalten.

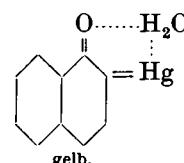
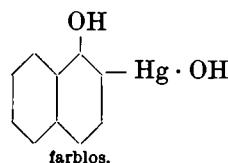
ad 2. Auch dieser Weg hat keine endgültige Entscheidung gegeben. Es wurden dargestellt: Derivate des  $\beta$ -Naphthols



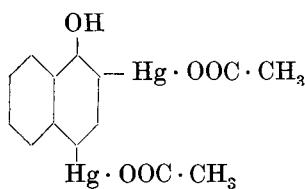
farblos, mit Schwefelammonium nicht reagierend.  
 $\alpha$ -Naphthol



farblos in saurer Lösung. Beim Waschen mit Wasser wird Essigsäure abgespalten, und es entsteht ein intensiv gelber Körper, der durch Essigsäure, aber auch durch Natronlauge entfärbt wird. Schwefelammonium wirkt nicht momentan ein; nach kurzer Zeit aber findet eine plötzliche Abscheidung von Mercurisulfid statt. Es findet also offenbar eine Umlagerung statt, wie sie folgende Formelbilder versinnbildlichen sollen.



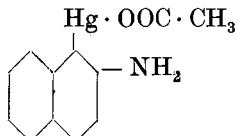
$\alpha$ -Naphthol liefert sehr leicht eine Diquecksilberverbindung:



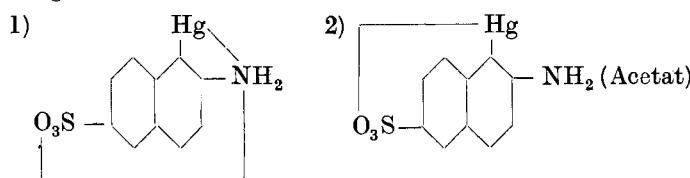
welche ebenfalls farblos ist und beim Waschen mit Wasser gelb wird. Gegen Schwefelammonium verhält sie sich wie die Monomercuriverbindung. Die Stellung des Quecksilbers ist bewiesen durch Kupplung mit Disazolösung, wobei ein Quecksilber ausgefällt wird, und ferner durch die Mercurierung der 1, 4- und 1, 5-Naphtholsulfosäure.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Aminoverbindungen:

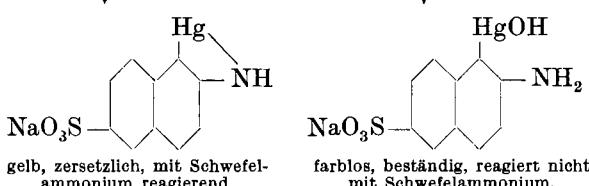
$\beta$ -Naphthylamin gibt nur ein Monomercuriderivat, das intensiv mit Schwefelammonium reagiert:



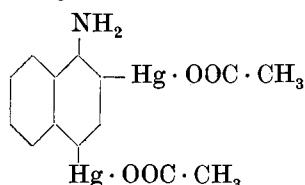
Aus  $\beta$ -Naphthylamin-6-sulfosäure entsteht unter geeigneten Bedingungen eine mit Natronlauge nicht, mit Schwefelammonium intensiv reagierende Monoverbindung, die in zwei tautomerer Formeln zu existieren scheint:



Auf Zusatz von Natronlauge gehen sie über in:



$\alpha$ -Naphthylamin gibt kein Mono-, sondern nur ein Diquecksilberderivat; es ist farblos. Natronlauge färbt es zunächst gelb, doch verschwindet die Gelbfärbung beim Verdünnen mit Wasser. Gegen Schwefelammonium ist die Verbindung beständig. Ihre Konstitution kann nur sein:



da die 4-Sulfosäure nur eine Mono-, die 5-Sulfosäure nur eine Diquecksilberverbindung liefert. Erstere ist farblos und ähnelt in ihrem Verhalten der entsprechenden  $\beta$ -Verbindung. Letztere ist gelb und beständig gegen Schwefelammonium.

Um endlich den Einfluß der Sulfosäuregruppe festzustellen, wurden auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure untersucht. Aus ihnen entstehen bei der Mercurierung zunächst nur Quecksilbersalze, die natürlich mit Natronlauge und Schwefelammonium sofort reagieren. Durch Erwärmen findet teilweise Mercurierung statt; jedoch neigt die Mercuri-naphthalinsulfosäure zur Rückbildung von Mercurisalz.

Dieses Tatsachenmaterial läßt folgende Folgerungen zu:

1. Steht OH oder NH<sub>2</sub> in  $\beta$ -Stellung, so ist die feste Einführung von Quecksilber in den Kern erschwert und nur für ein Quecksilberatom in o-Stellung möglich.

2. Steht OH oder NH<sub>2</sub> in  $\alpha$ -Stellung, so können zwei Quecksilberatome in o- und p-Stellung zu ihnen eintreten.

Die Verbindungen als solche sind gegen Schwefelammonium beständig; jedoch neigen sie dazu, unter dem Einfluß entsäuernder Mittel gefärbte chinonartige Verbindungen zu bilden, die dann leicht mit Schwefelammonium reagieren.

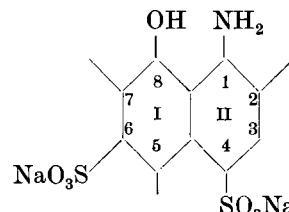
3. Versucht man, in die nach 1 oder 2 dargestellten Verbindungen noch mehr Quecksilber einzuführen, so muß unterschieden werden zwischen Naphthol und Naphthylaminlderivaten.

a) Die Naphtholsulfosäurederivate scheiden mit Natronlauge das noch hinzugefügte überschüssige Quecksilber als Oxyd wieder aus.

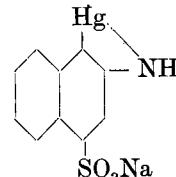
b) Die Naphthylaminlderivate geben auf Zusatz von Quecksilberacetat gelbe Lösungen, die mit Natronlauge tief rot werden, ohne daß Quecksilberoxyd ausfällt. Weiterer Zusatz von Natronlauge entfärbt nicht. Schwefelammonium fällt Schwefelquecksilber aus.

4. Der Eintritt von Sulfosäuregruppen macht die Mercuriverbindungen unbeständiger.

Will man nun die so gewonnenen Erfahrungen auf die K-Säure übertragen, so sieht man, daß



in den Kern I zwei Quecksilberatome eintreten können, in 5- und 7-Stellung und in den Kern II ein Quecksilber in 2-Stellung. Für Kern I würden dann die Verhältnisse der vom  $\alpha$ -Naphthol abgeleiteten Diquecksilberverbindung zutreffend sein. Diese ist zwar farblos, wird aber beim Waschen mit Wasser gelb. Schwefelammonium fällt nicht sofort, sondern erst nach erfolgter Umlagerung zu einem Mercuron. Für die K-Säure wird die Zersetzung wegen der Sulfosäuregruppe in 6-Stellung noch größer angenommen werden müssen. Kern II entspricht der  $\alpha$ -Naphthylamin-4-sulfosäure. Das allein existierende Monoquecksilberderivat neigt zur Bildung chinonartiger, leicht zersetlicher Abkömmlinge:



Außer der theoretisch möglichen Anzahl von Quecksilberatomen befähigt die NH<sub>2</sub>-Gruppe zur lockeren Bindung weiterer Quecksilbermengen. Da sich nun in der K-Säure die färbenden Ursachen kumulieren, ist die intensive Färbung verständlich. Die leichte Zersetzung ist zum Teil auf den Einfluß der Sulfosäuregruppen zurückzuführen.

Die tatsächlichen Verhältnisse haben damit eine Erklärung gefunden. Es bleibt nun noch übrig, nach den Gründen zu fragen, nach welchen das Quecksilber in den einzelnen Verbindungen verschieden leicht durch Schwefelammonium abgespalten werden kann. Nach der rein formalen Valenzlehre läßt sich eine Deutung hierfür kaum erbringen. Es kommt aber noch eines hinzu, worauf bisher noch nicht aufmerksam gemacht worden ist, nämlich, daß eine mercurierte Verbindung, die beständig gegen Schwefelammonium ist, sofort unbeständig dagegen wird, wenn man den elektronegativen Rest am Quecksilber in bestimmter Weise modifiziert, ohne daß dadurch an den Valenzverhältnissen auch nur das geringste verändert würde.

Durchaus einleuchtend wird diese nach der formalen Valenzlehre unverständliche Tatsache, wenn man, wie es ja schon die Koordinationstheorie von Werner fordert, eine Teilbarkeit der Affinität in kleinere Einheiten annimmt, als sie von den eigentlich nur eine Zahl bedeutenden „Valenzen“ geboten wird. Es ist dabei zweckmäßig, die Affinität eines Atomes in Affinitätsstrahlen zu zerlegen, die etwa den H. Kauffmannschen „Valenzlinien“ entsprechen

würden. Man kommt dann ungezwungen zu dem Ergebnis, daß die Affinität gleichwertiger Elemente oder Komplexe durchaus nicht gleich groß zu sein braucht. Sie wird vielmehr verschieden groß nicht nur sein können, sondern sogar sein müssen. Nach dieser Festsetzung wird ein System R — Hg — Ac, worin R den aromatischen Rest und Ac den Säurerest bedeutet, verschiedene Möglichkeiten zulassen:

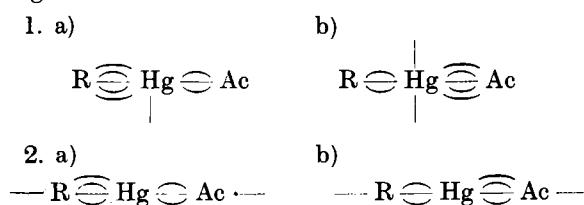
1. Die Affinität von  $R + Ac$  ist kleiner als die von  $Hg$ ; dann wird an  $Hg$  noch ein freier Affinitätsrest vorhanden sein müssen.

2. Die Affinität von R + Ac ist größer als die von Hg; dann wird an R und Ac je ein noch nicht abgesättigter Affinitätsrest übrig sein müssen. Und endlich

3. die Affinität von R + Ac ist gleich der Affinität von Hg.

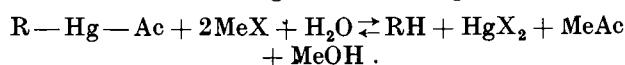
Für jeden der drei Fälle kommen dann noch zwei Möglichkeiten in Betracht, da entweder die Affinität von R größer als die von Ac und umgekehrt die von Ac größer als die von R sein kann. Von der dritten Möglichkeit, daß die Affinität von R gleich der von Ac ist, wird man als höchstens unwahrscheinlich absehen dürfen, ebenso wie auch Fall 3 sehr unwahrscheinlich ist.

Danach kommen hauptsächlich nur folgende Formeln in Frage:

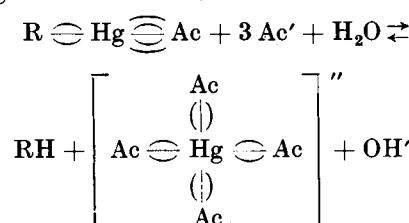


Von diesen Fällen dürfte wieder für die vorliegenden Verbindungen der erste ausscheiden, da dann stets eine Einwirkung von Schwefelammonium zu erwarten sein würde. Da dies nicht der Fall ist, bleiben nur noch die Möglichkeiten 2 a und b. 2 a wird bei gleichbleibendem Ac dann am beständigen sein, wenn die Spannung der Affinitätsstrahlen möglichst gering ist. Deswegen sind die Derivate der  $\alpha$ -Verbindungen beständiger als die der  $\beta$ -Verbindungen, da in letzteren, wie wir gleich sehen werden, größere Spannung vorhanden ist (etwa entsprechend der einer Doppelbindung).

Nehmen wir aber nun an, daß R unverändert bleibt, die Affinität von Ac aber zunimmt, so kommen wir durch einen Gleichgewichtspunkt zu dem Fall 2 b. Diese Änderung hat zur Folge, daß eine starke Spannung zwischen Hg und Ac eintritt. Die weitere Folge aber ist die leichte Angreifbarkeit der Verbindung durch Schwefelammonium. So liegen die Verhältnisse z. B. beim  $\alpha$ -Naphthylamin-diquecksilberacetat. Setzt man Chlornatrium hinzu, so ändert sich hier die Beständigkeit der Verbindung in der Kälte noch nicht. Bromnatrium macht das Umsetzungsprodukt bereits empfindlich gegen Schwefelammonium; die Reaktion bleibt jedoch neutral. Jodnatrium endlich bewirkte außer der Empfindlichkeit gegen Schwefelammonium das Auftreten alkalischer Reaktion. Bei anderen Mercuriverbindungen wirkt das Bromid bereits wie Jodid, wieder bei anderen das Chlorid. Das Auftreten der alkalischen Reaktion kann durch folgende Gleichung erklärt werden:

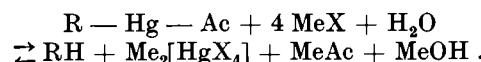


Schon die obigen Beispiele beweisen, daß die zersetzen-  
de Wirkung des X wächst mit der steigenden Fähigkeit des  
X zur Komplexbildung. Diese muß daher bei der Reaktion  
von Einfluß sein. Wir haben uns daher den Reaktions-  
verlauf folgendermaßen vorzustellen:



Diese Komplexbildung ist nun so aufzufassen, daß wegen der starken zwischen Hg und Ac herrschenden Spannung andere Ac mit ihren Affinitätsstrahlen in den Wirkungsbereich der Spannung kommen und sich addieren. In demselben Maße muß natürlich R allmählich vom Hg losgelöst werden.

Die erste Gleichung für die Zersetzungreaktion wäre daher zu ändern in:



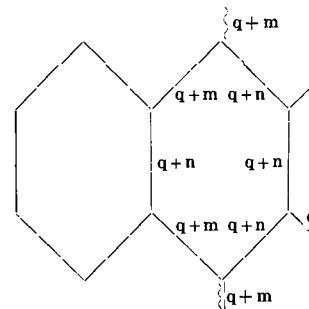
Man hat nun die Möglichkeit, durch Messen des entstandenen Alkalies den zersetzen- den Einfluß verschiedener Anionen zahlenmäßig festzustellen. Dabei gelangen wir zu derselben Reihe, welche B e r s c h bei der Einwirkung von Salzen auf Quecksilberoxyd und S a n d bei eben dieser auf aliphatische Quecksilberverbindungen erhalten hat, nämlich zu:



wobei Cl am wenigsten, J am stärksten einwirkt, wie ja auch J am meisten zur Komplexbildung neigt.

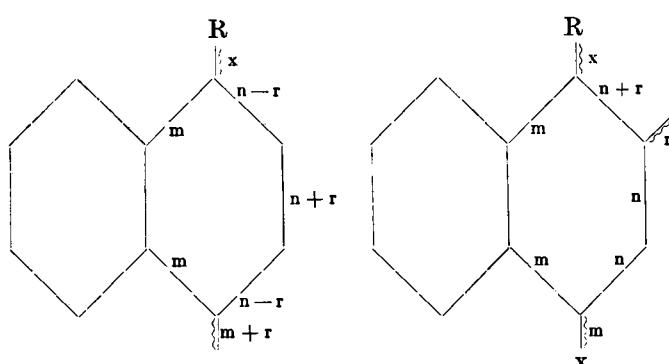
Zum Schluß soll noch bewiesen werden, daß die Spannung zwischen dem Kern und Hg bei den  $\beta$ -Derivaten größer als bei den  $\alpha$ -Derivaten sein muß, und daß durch den Eintritt einer Sulfosäuregruppe in den betreffenden Kern diese Spannung noch vermehrt wird.

Bemüht man den Affinitätsbetrag des Kohlenstoffs in Anlehnung an seine 4-Wertigkeit auf  $4q$ , so ergibt sich für das Naphthalinmodell folgendes Schema:



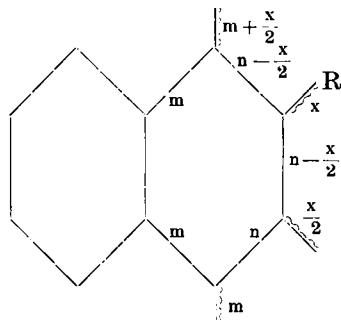
wobei  $2n$  maximal =  $q$  und  $4m$  minimal =  $q$  sein muß (K. G e b h a r d t:  $n = \frac{1}{2}q$ ;  $m = \frac{1}{4}q$ ). Unter Weglassung von  $q$  zeigt dann das Bild, daß in  $\alpha$ -Stellung die Substitution am leichtesten stattfinden muß, was ja auch den Tatsachen entspricht.

Wir lassen nun in  $\alpha$ -Stellung einen Substituenten eintragen, der mehr als q-Affinität beansprucht ( $\text{OH}$  oder  $\text{NH}_2$ ), nämlich  $q + x$ ,  $x = m + r$ . Die Bindung  $C_1 - C_2$  ist dann nicht mehr n, sondern  $(n - r)$ , folglich  $C_2 - C_3$ , dann  $(n + r)$  und  $C_3 - C_4$  wieder  $n - r$ .  $C_4$  muß dann  $q + m + r$ -Affinität frei verfügbar haben; es ist hierdurch zur Substitution bevorzugt. Hat diese durch einen Substituenten stattgefunden, der die gesamtverfügbare Affinität nicht verbraucht, so wird dieser Überschuß in  $C_2$  wirksam.



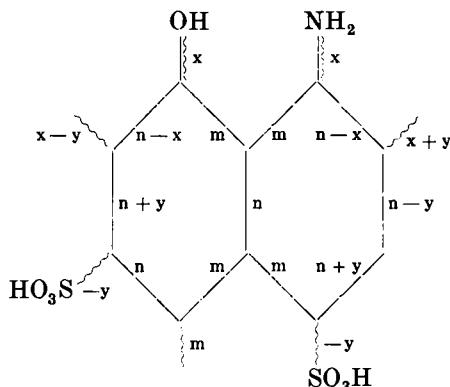
Wir haben also Diquecksilberverbindungen mit einer deutigeren Festlegung von Quecksilber.

Ist der Substituent in  $\beta$  eingetreten, so haben wir das Bild



Die in  $C_3$  und  $C_4$  auftretenden Affinitätsbeträge werden sich zum Teil gegenseitig absättigen, so daß Substitution nur in  $C_1$  stattfinden wird, und zwar wird das Quecksilberatom einen großen Affinitätsbetrag zur Verfügung vorfinden. Die Bindung ist wegen der Spannung daher eine lockere. In  $C_3$  oder  $C_4$  auftretende Affinitätsreste werden das ihrige dazu beitragen, die eindeutige Festlegung des Quecksilbers zu erschweren.

Da die Sulfosäuregruppe weniger ( $-y$ ) als  $q$  zur Substitution beansprucht, bedingt der Eintritt das Freiwerden eines weiteren Affinitätsrestes. In der K-Säure speziell wird daher in Kern II an  $C_2$  ein großer Affinitätsbetrag disponibel sein und ebenso in Kern I an  $C_5$  und  $C_6$ :



Der Eintritt von Hg wird dadurch sehr gefördert; wegen der starken Spannung ist es aber nicht nur der Einwirkung von Schwefelammonium zugänglich, sondern überhaupt äußerst reaktionsfähig.

An  $C_2$  eintretendes Quecksilber wird mit der Amido-gruppe ein Mercuronimid, mit der 4-Sulfosäuregruppe ein inneres Salz bilden können.

Die an  $C_5$  und  $C_6$  eintretenden Quecksilberatome können zur p- resp. o-Mercuronbildung und zur Salzbildung mit der 6-Sulfosäuregruppe neigen.

Die Folge dieser Verhältnisse ist, daß die entstehenden Verbindungen äußerst labil sind, daß das zugeführte Quecksilber überhaupt nicht eindeutig festgelegt wird und durchaus wechselnde Mengen von Quecksilber aufgenommen werden können. Die Grenze zwischen chemischer Bindung und Adsorption kann als verwischt angesehen werden.

In Übereinstimmung mit diesen Erwägungen steht auch die Tatsache, daß ganzorganische Mercuriverbindungen in der Naphthalinreihe nicht zu existieren scheinen.

[A. 191.]

## Der Begriff der gewerblichen Verwertbarkeit in § 1 des Patentgesetzes.<sup>1)</sup>

Von Patentanwalt Dr. W. KARSTEN, Berlin.

(Eingeg. 26./9. 1913.)

Zweck der nachstehenden Ausführungen ist nicht, eine tiefgründige wissenschaftliche Untersuchung über die Be-

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten am 17. September 1913 in der Fachgruppe für gewerblichen Rechtsschutz auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Breslau. Vgl. auch Angew. Chem. 26, I, 525 [1913].

deutung des Begriffs der gewerblichen Verwertbarkeit in § 1 des deutschen Patentgesetzes anzustellen. Vielmehr soll nur eine Anregung zu einer Diskussion darüber gegeben werden, ob es mit Rücksicht auf die Auslegung, die dieser Begriff in der Praxis erfahren hat, erwünscht ist, daß er unverändert in das neue Patentgesetz übergeht, wie es nach dem der Öffentlichkeit unterbreiteten Entwurf eines neuen Patentgesetzes der Fall sein soll, in welchem der erste Satz des § 1 unverändert lautet:

„Patente werden erteilt für neue Erfindungen, welche eine gewerbliche Verwertung gestatten.“

Es wird zunächst festzustellen sein, welche Interpretation der Begriff der gewerblichen Verwertung oder Verwertbarkeit in der Praxis gefunden hat, und es wird alsdann untersucht werden müssen, einmal, ob diese Interpretation die einzige mögliche ist, und zweitens, ob sie dem öffentlichen Interesse und demjenigen der Erfinder entspricht.

### I.

Schance gibt in seinem „Recht der Erfindungen und Muster“, Seite 269 folgende Definition:

„Gewerblich verwertbare Erfindungen sind solche, welche eine Verwertung auf dem Gebiete der mechanischen und chemischen Bearbeitung und Verarbeitung von Rohstoffen gestatten.“

Mit einigen Einschränkungen hat diese Definition im allgemeinen Eingang in die Praxis gefunden. Allerdings hat man auch solche Erfindungen zur Patentierung zugelassen, die auf dem Gebiet dessen liegen, was Schance als Urproduktion bezeichnet, also z. B. landwirtschaftliche Kulturverfahren, bei denen man kaum noch würde von einer Bearbeitung oder Verarbeitung von Rohstoffen sprechen können. Im großen und ganzen aber geht die Praxis jedenfalls dahin, daß nur solche Erfindungen als „gewerblich“ verwertbar angesehen werden, die auf dem Gebiete dessen liegen, was im allgemeinen als Industrie oder Technik, wenn auch in recht weitem Sinne, bezeichnet wird.

### II.

Es wirft sich zunächst die Frage auf, ob diese Auslegung des Begriffs der gewerblichen Verwertbarkeit die einzige ist, die der Wortlaut des Gesetzes zuläßt.

Schance führt selbst aus, daß die Ausdrücke „Gewerbe“ und „gewerblich“ doppeldeutig seien, indem sie einmal eine Tätigkeit bezeichnen, die in der Bearbeitung und Verarbeitung von Rohstoffen besteht, zweitens aber auch eine Tätigkeit, die berufsmäßig zum Zwecke des Vermögenserwerbs ausgeübt wird. Im ersten Falle handele es sich um den Inhalt und die Richtung der Tätigkeit, im zweiten um die Art und Weise, wie die Tätigkeit ausgeübt wird. Er entscheidet sich dahin, daß im Patentgesetz nur die erste Bedeutung der Worte „Gewerbe“ und „gewerblich“ gemeint sein könne, und kommt damit auf die oben erwähnte Definition.

Irgendwelchen wirklich durchschlagenden Grund für die Notwendigkeit dieser Definition bei unbefangener und unvoreingenommener Betrachtung der gesetzlichen Bestimmung habe ich indessen auch in den eingehenden Ausführungen Schances nicht finden können. Es ist zunächst nicht einzusehen, weshalb nicht auch die zweite von Schance angeführte Bedeutung der Worte „Gewerbe“ und „gewerblich“ ebensogut zur Interpretation des Patentgesetzes herangezogen werden kann, nämlich die berufsmäßige Tätigkeit zum Zwecke des Vermögenserwerbs. Man sollte bei der Frage, welche Bedeutung eine gesetzliche Bestimmung hat, zunächst davon ausgehen, wie sie nach üblichem Sprachgebrauch aufgefaßt wird.

Üblicher Sprachgebrauch ist es aber zweifellos, die Worte „Gewerbe“ und „gewerblich“ im allerweitesten Sinne zu verstehen und jede Tätigkeit, die zu dem wirtschaftlichen Zwecke des Erwerbs ausgeübt wird, als gewerblich und ein Gewerbe zu bezeichnen, wie am besten daraus hervorgeht, daß es sogar allgemein sprachlich ist, vom Handelsgewerbe zu sprechen. Im gewöhnlichen Sprachgebrauch wird das, was Schance als Gewerbe bezeichnet, eben in der Regel als Industrie oder Technik benannt werden, und hierfür den Ausdruck Gewerbe zu benutzen, ist im Grunde