

diese in mehreren Modifikationen vor. NH_4Cl hat zwei verschiedene Modifikationen, für KNO_3 werden meist auch nur zwei Modifikationen angenommen, dabei wurde aber vom Vortragenden bereits 1915 eine dritte Modifikation gefunden, und Bridgman stellte außer diesen dreien noch eine vierte fest, die nur unter Druck beständig ist. Von NH_4NO_3 kennt man fünf Modifikationen. Von den vier binären Salzsystemen ist das der beiden Kalisalze das einfachste, dann das der beiden Ammonsalze. Die Zustandsdiagramme wurden im Bilde gezeigt. Bei dem System der beiden Chloride bilden sich von den Schmelztemperaturen bis zur Umwandlungstemperatur des reinen Chlorammons Mischkristalle in jedem Verhältnis zwischen KCl und NH_4Cl , also nur eine Art Bodenkörper in wäßrigen Lösungen. Unterhalb des Umwandlungspunktes des NH_4Cl zerlegen sich diese Mischkristalle in wachsendem Umfang unter Bildung zweier Arten von Mischkristallen. Beide sind regulär und kristallisieren wie die beiden Formen des NH_4Cl im Kochsalzgitter und im Cäsiumchloridgitter. Am verwirkeltsten ist das System der beiden Nitratre; die fünf Umwandlungspunkte des Ammonnitrats und die eine gewöhnlich beobachtete des Kaliumnitrats führen zu sechsfacher Änderung in der Art der auftretenden Mischkristalle. Am beachtenswertesten ist die der allgemeinen Regel nicht folgende Erhöhung der einen Umwandlungstemperatur des Ammonnitrats von 85° auf 110° auf Zusatz von Kaliumnitrat und wechselseitig die des Kaliumnitrats bei Aufnahme von Ammonnitrat. Dieses führt dazu, daß bei Temperaturen bis über 100° in wäßrigen Lösungen Mischkristalle nach Ammonnitrat auftreten können, die bis zu 50 Mol.-% KNO_3 enthalten, und Mischkristalle nach KNO_3 , die bis zu 20 Mol.-% NH_4NO_3 haben. Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Schmelzpunktsbestimmungen unter Druck, von Abkühlungskurven und Löslichkeitsbestimmungen durchgeführt. Die Löslichkeit des reziproken Salzpaars wurde bei den Temperaturen von 0° , 20° , 40° und 60° sehr ausführlich untersucht. Die gefundenen Ergebnisse wurden bildlich wiedergegeben, ferner wurde das Schmelzbild herangezogen und alsdann ein vollständiger Überblick über alle Lösungen von 0° bis zu den Schmelzen gegeben.

Dr.-Ing. Paul H. Prausnitz, Jena: „Versuche mit explosiven Gasgemischen.“

Seit Davy ist die Verwendung von Metalldrahtgaze zur Verhinderung der Entzündung schlagender Wetter bekannt. Martienssen hat kürzlich an deren Stelle poröse Scheidewände aus gesintertem Glas benutzt.

Es wurde versucht, Rückschlagventile nach dem Grundsatz der Glasfiltergeräte herzustellen, wobei Glasfilterplatten verschiedener Porenweite in Glasröhren eingeschmolzen worden sind. Leuchtgas-Luftgemische schlagen durch grobe Filterplatten mit etwa $100\ \mu$ Porenweite nicht zurück und löschen an ihnen aus. Stärker explosive Mischungen, wie Leuchtgas-Sauerstoff, Wasserstoff-Sauerstoff können bei zunehmender Brisanz der Explosion zurückschlagen, werden aber dann von feineren Filterplatten mit $20\text{--}30\ \mu$ Porenweite angehalten. Will man gleich nach einer solchen Explosion wieder zünden, so gelingt das nicht, denn das Gasgemisch brennt in den Poren des Filters weiter, nach dem Grundsatz der Bone'schen Oberflächenverbrennung. Dadurch sind Glasfilter in ihrer Haltbarkeit gefährdet.

Wenn man die entsprechenden Ventile aus Quarzglas mit Quarzfilterplatten macht, so tritt dieselbe Schutzwirkung auf. Man kann den Verlauf der Reaktion mit dem Auge verfolgen, insbesondere den Übergang von der gewöhnlichen Gasverbrennung zur Oberflächenverbrennung. Die Hitzebeständigkeit der Quarzfilter genügt völlig.

Die gasanalytischen Messungen wurden zum großen Teil mit einem Zeiss'schen Interferometer nach Löwe ausgeführt.

Prof. Dr.-Ing. A. Koenig, Karlsruhe: „Über die Bildung von Hydrazin aus Ammoniak in der elektrischen Entladung.“

Vortr. bespricht den Reaktionsmechanismus bei der Einwirkung der elektrischen Entladung (Elektronenstoß) auf zu-

sammengesetzte Gase und berichtet kurz über eine noch im Gang befindliche Untersuchung über die Umsetzungen von reinem Ammoniak bei Durchströmung eines gekühlten Lichtbogens, wobei nach Tiefkühlung der Hauptmenge des unzersetzten Ammoniaks und Wiederverdampfen desselben Hydrazin als Reaktionsprodukt im Rückstande qualitativ und titrimetrisch nachgewiesen wurde.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender:

Wirkl. Staatsrat Prof. Dr. B. Walden, Exz., Rostock.

(Anwesend etwa 200 Teilnehmer.)

Geschäftliche Sitzung:

Neuwahl des Vorstandes. Die beiden Beisitzer, Dr. Dressel und O. Schmidt, der Kassenwart, Dr. F. Merck, Darmstadt, der 2. Schriftführer, Prof. Scheibler, Berlin-Charlottenburg, werden wiedergewählt.

Prof. Skita, Hannover, schlägt Wiederwahl des ersten Schriftführers, Prof. Dr. Brand, vor, doch bedauert dieser, an der Annahme der Wiederwahl verhindert zu sein. An seiner Stelle wird Prof. Straus gewählt.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. B. Helferich, Greifswald: „Trityläther¹⁾ in der Chemie der Zucker.“

Äther des Triphenylcarbinols, des Tritanols, lassen sich einfach herstellen durch Einwirkung von Tritylchlorid auf Alkohole in Pyridin. Diese Äther sind gegen Alkali bis zu 100° und darüber beständig, sie werden durch Säuren verseift, durch Phosphorpentachlorid oder Bromid in die entsprechenden Alkylhalogenide und Tritylhalogenid gespalten. Primäre alkoholische Hydroxyle reagieren bei der Tritylätherdarstellung besonders leicht, nach den bisherigen Erfahrungen an Polyhydroxylverbindungen ausschließlich.

Durch Übertragung dieser Reaktionen auf die Glucose ist eine Reihe von wohldefinierten Glucosederivaten zugänglich geworden, die bisher zu folgendem verwandt werden konnten: An partiell acylierten Glucosen konnte Acylwanderung festgestellt und durch Beobachtung der Drehungsänderung verfolgt werden. — Abbauprodukte der Monomethylstärke (R. Kuhn) und der Melibiose (Haworth) konnten mit Verbindungen der Glucose identifiziert werden. Partiiell acylierte Glucosen definierter Konstitution, z. B. auch Phosphorsäureester, sind synthetisch darstellbar. — An Derivaten des α -Methylglucosids und des β -Methylglucosids wurde die Empfindlichkeit der α -Glucosidase und der β -Glucosidase gegen Änderungen der Konstitution des Substrats geprüft, ebenso bei Glucosederivaten die Gärfähigkeit untersucht. — Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Derivaten der 6-Halohydrine der Glucose ließen sich Derivate einer neuen ungesättigten Anhydroglucose, des 5-6-Glucosens gewinnen. Diese lassen durch ihr Verhalten einen direkten Beweis für die 1-5-Sauerstoff-Brücke, (Amylenoxyd) in den gewöhnlichen Glucosederivaten führen. Sie ermöglichen weiter eine Reihe von bisher ungekannten Umsetzungen der Glucose und von Übergängen zu anderen Kohlehydraten oder einfacheren Verbindungen. — Derivate der Glucose mit freiem 6-Hydroxyl ermöglichen die Synthese einer ganzen Reihe von Disacchariden und Trisacchariden, deren Konstitution durch diese Synthese sichergestellt ist. Unter den so synthetisch hergestellten Disacchariden sind drei, die auch aus Naturprodukten isoliert sind: die Gentiobiose, die Primverose und die Vicianose. — Es wurde das Acetat eines Tetrasaccharids synthetisch dargestellt. — Auch von anderen einfachen Zuckern, so von Mannose und Fruktose, konnten Trityläther in kristallisiertem Zustand gewonnen werden. Dadurch werden ähnliche synthetische Möglichkeiten auch auf andere Zucker übertragen. Hauptziel dieser Synthesen ist, eine nach Konstitution und Konfiguration sichere Grundlage für Kohlehydrate der Natur oder ihre Abbau-Produkte zu schaffen. Schließlich wird die nunmehr schon recht genaue Kenntnis der

¹⁾ Trityl- = Triphenylmethyl- (s. Beilstein, Bd. V, S. 9 u. a.).

Trityläther und ihrer Umsatzmöglichkeiten wohl auch die Trityläther der Stärke und der Cellulose zu aufklärenden Abbaureaktionen dieser und anderer Polysaccharide verwenden lassen.

Prof. Dr. M. Bergmann, Dresden: „Über Hydratcellulose.“

Das von Bergmann und Knehe vor einigen Jahren aufgefundene Cellobioseanhydrid ist (wie Cellulose) in allen Lösungsmitteln einschließlich Wasser unlöslich, wird aber von Kupferoxydammoniak und (wie Hydratcellulose) von Natronlauge aufgenommen. Werden seine Hydroxyle zum Teil oder alle acetyliert zum Tetracetat oder Hexacetat, so können die erhaltenen Produkte durch Lösungsmittel zu den für Disaccharidanhydridacetate berechneten kleinen Teilchengrößen aufgelöst werden. Um zu sehen, ob diese reversible Aufteilbarkeit des Cellobioseanhydrids einer grundsätzlichen Verschiedenheit seines Kristallbaues von dem der Cellulose entspricht, haben R. O. Herzog und W. Jancke auf die Bitte des Vortr. beide Verbindungsgruppen röntgenanalytisch verglichen. Dabei konnte sowohl nach Lage der Interferenzen wie nach deren Intensitätsverteilung keine erkennbare Verschiedenheit zwischen Cellobioseanhydrid einerseits und Hydratcellulose andererseits, sowie zwischen Tetracetyl- und Hexacetylcellobioseanhydrid einerseits und Triacetylcellulose andererseits festgestellt werden. Dieser Befund zwingt zu neuen Untersuchungen darüber, wie weit die strukturelle Ähnlichkeit der Hydratcellulose mit dem Cellobioseanhydrid geht. Die Frage, ob in der Hydratcellulose nach demselben Verfahren wie beim Cellobioseanhydrid kleinere Strukturelemente durch Derivatbildung (also nicht durch Depolymerisation) kenntlich gemacht werden können, bedarf neuer experimentieller Prüfung. Andererseits gibt die Gleichheit der Diagramme bei Tetracetat und Hexacetat des Cellobioseanhydrids Anlaß zu grundsätzlichen Erwägungen über den Aussagebereich der Röntgenanalyse im Gebiet der Cellulose und ähnlich gebauter Stoffe.

Prof. Dr. K. Brand, Gießen: „Über eine Synthese von Benzthiazolen.“

Die alkoholische Lösung von 4-Nitro-2-acetaminochlorbenzol (I) färbt sich beim Kochen mit Natriumsulfid tiefbraunschwarz und scheidet, nachdem der größte Teil des Alkohols abdestilliert wurde, auf Zusatz von Salzsäure eine aus Alkohol in fast farblosen Nadeln kristallisierende Verbindung vom F. 137° ab. Diese Verbindung löst sich nicht in Natronlauge, sie enthält mithin keine Merkapto-Gruppe. Aus ihrer Lösung in konzentrierter Salzsäure wird die Verbindung von Wasser teilweise, von überschüssigem Ammoniak vollständig, und zwar in unverändertem Zustande, abgeschieden. Auch gegen kochende Salzsäure ist die Verbindung beständig, sie enthält also keine Acetaminogruppe. Auf Grund der Analyse und des Abbaus zum 2-Methylbenzthiazol (VII) ist die erhaltene Verbindung das 5-Nitro-2-methylbenzthiazol (V).

Natriumsulphydrat reduziert das Nitromethylbenzthiazol zu dem bei 102° schmelzenden 5-Amino-2-methylbenzthiazol (VI), dessen Acetylverbindung außer in der bereits von H. A. Müller¹⁾ auf anderem Wege dargestellten wasserfreien, bei 150° schmelzenden Form, auch in 1 Mol. Kristallwasser enthaltenden, bei 125° schmelzenden Kristallen erhalten wurde.

5-Amino-2-methylbenzthiazol (VI) geht beim Entfernen der Aminogruppe in das bekannte 2-Methylbenzthiazol (VII) über, das mit Benzaldehyd zu dem von A. W. v. Hofmann²⁾ beschriebenen, auf anderem Wege gewonnenen 2-(β-Phenyläthenyl)-benzthiazol (VIII) vom F. 110–111° vereinigt werden konnte.

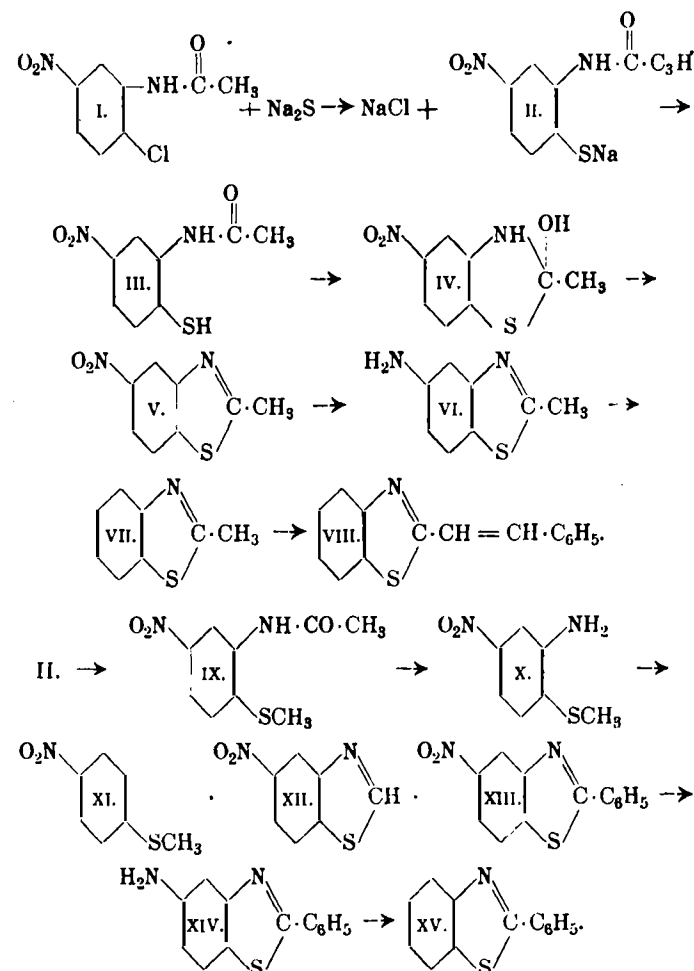
Die Bildung von 5-Nitro-2-methylbenzthiazol (V) vollzieht sich in folgender Weise: 4-Nitro-2-acetaminochlorbenzol (I) und Natriumsulfid setzen sich zu Kochsalz und 4-Nitro-2-acetaminophenylmerkaptan-Natrium (II) um, aus dem Salzsäure das 4-Nitro-2-acetaminophenylmerkaptan (III) in Freiheit setzt. In letzterem schließt sich der Thiazolring wohl zunächst zu Verbindung IV, die unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das

5-Nitro-2-methylbenzthiazol (V) übergeht. Mit dieser Erklärung stehen die folgenden Beobachtungen im besten Einklang.

Die aus 4-Nitro-2-acetaminochlorbenzol (I) und Natriumsulfid erhaltene Lösung von 4-Nitro-2-acetaminophenylmerkaptan-Natrium (II) gibt mit Dimethylsulfat das 4-Nitro-2-acetaminophenylmethylsulfid (IX) vom F. 157–158°, welches von kochender, verdünnter Schwefelsäure zu dem bei 107–108° schmelzenden, inzwischen von K. Fries³⁾ in anderer Weise dargestellten 4-Nitro-2-aminophenylmethylsulfid (X) verseift wird. Dieses geht beim Entfernen der Aminogruppe in das bekannte 4-Nitrophenylmethylsulfid (XI) vom F. 71–72° über.

Auf dem gleichen Wege wie das 5-Nitro-2-methylbenzthiazol wurden das 5-Nitrobenzthiazol (XII, F. 162°), das 5-Nitro-2-phenylbenzthiazol (XIII, F. 192–193°) und andere Nitrobenzthiazole dargestellt. Das 5-Nitro-2-phenylbenzthiazol (XIII) wurde durch Natriumsulphydrat zu dem von O. Kym⁴⁾ auf anderem Wege dargestellten 5-Amino-2-phenylbenzthiazol (XIV, F. 201–202°; Acetylverbindung, F. 192–193°) reduziert, welches beim Entfernen der Aminogruppe in das schon öfter beschriebene 2-Phenylbenzthiazol (XV, F. 114–115°) überging.

Eine ausführliche Mitteilung über die gemeinsam mit den Herren O. Frank, W. Mühl, A. Modersohn und A. Meyer ausgeführte Untersuchung und über die dabei gewonnenen, hier nicht näher beschriebenen Ergebnisse und Verbindungen erscheint demnächst an anderer Stelle.



Dr. K. H. Slotta, Breslau: „Zur Chemie der organischen Quecksilberverbindungen.“ (Nach Versuchen mit K. R. Jacobi.)

Die Darstellung der einfachen Alkylquecksilberbasen bietet so viel Schwierigkeiten, daß es bisher noch nicht gelungen war, sie rein und kristallisiert zu erhalten. Das gegebene Ausgangsmaterial für ihre Gewinnung sind ihre Halogenide, die man durch Umsetzung von Alkylmagnesiumhalogeniden mit Quecksilberhalogenid erhält. Wir gingen von den entsprechenden Bromiden aus und setzten sie mit Queck-

¹⁾ Ztschr. Farbenindustrie 5, 357–361 [1906]; Chem. Ztrbl. 1906, II, 1587.

²⁾ Ber. Dtschr. chem. Ges. 13, 1235 [1880].

³⁾ Liebigs Ann. 454, 177 [1927].

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 3534 [1899].

silberbromid um, so daß jede Bildung von Doppelsalzen, die sonst leicht auftritt, vermieden wird. Während bei allen bisherigen Versuchen die Abspaltung des Halogens mit Silberoxyd vorgenommen und die Basen so nur als Öl oder im Falle des Methylquecksilberhydroxyds als zersetzliche, wahrscheinlich noch durch Spuren von Silberoxyd und Silber verunreinigte Kristalle erhalten wurden, fanden wir, daß das Brom sich durch Erwärmen mit ungefähr 40%iger methylalkoholischer Kalilauge abspalten läßt.

Wir haben so vor allem die n-Alkylquecksilberbasen vom Methyl bis Heptyl als Verbindungen mit scharfem Schmelzpunkte und in Ausbeuten von über 50% d. Th. dargestellt. Lösungen von ihnen lassen sich mit $\frac{1}{100}$ -n-Salzsäure und Methylrot als Indikator scharf titrieren. Da die Löslichkeit der Halogenide sehr gering ist, kann man die Chloride und Jodide aus den Basenlösungen in vollkommener Reinheit fällen.

Ein Vergleich der physikalischen und physiologischen Eigenschaften sowohl der Salze wie der Basen zeigte deutlich drei in dieser Reihe herrschende Gesetze. Die Wasserlöslichkeit und die Giftigkeit der Verbindungen wird mit zunehmender Länge des organischen Restes geringer, und die Schmelzpunkte fallen. Andererseits läßt sich sowohl bei der Löslichkeits- wie bei der Schmelzpunktkurve und in der Desinfektionskraft aller Verbindungen ein deutliches Alternieren der Eigenschaften feststellen, je nachdem, ob es sich um Verbindungen mit gerader oder ungerader Kohlenstoffanzahl handelt. Das dritte Gesetz betrifft die Rolle der Anfangsglieder, die in allen Eigenschaften etwas herausfallen.

Die Darstellung der Cyanide aus den Basen und Cyanwasserstoff ergab, daß es keinen Unterschied macht, wie die Blausäure gewonnen ist. Nur aus der Unreinheit der bisher vorhandenen Alkylquecksilberhydroxyde erklären sich die irreführenden Angaben, die eine Entdeckung der zwei Blausäureformeln auf Grund von Schmelzpunktsverschiedenheiten beim Methylquecksilbercyanid vermuten ließen. Die Untersuchung unserer Alkylquecksilberbasen und deren Salze, besonders in bezug auf ihre Dissoziation und ihre bakteriziden Eigenschaften sind noch im Gange.

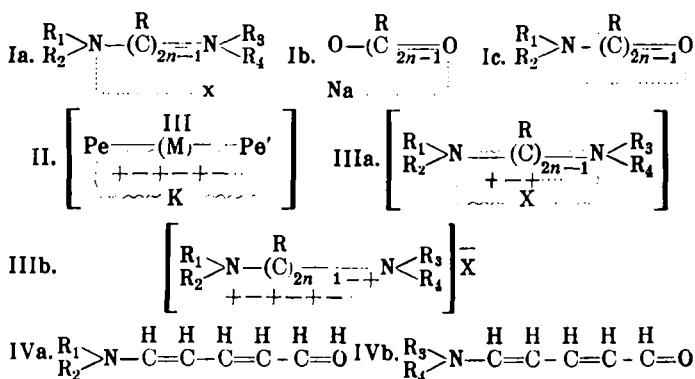
Diskussion:

Die Herren Walden, Klages und der Vortr.

W. K ö n i g, Dresden: „Optisch aktive Polymethinfarbstoffe und deren Bedeutung für das allgemeine Problem der Farbstoffnatur.“

Der Vortragende hat vor einiger Zeit¹⁾, ausgehend vom Begriff der Polymethinfarbstoffe — worunter Substanzen zu verstehen sind, denen in der üblichen Formelsprache die Strukturbilder Ia—Ic zukommen —, eine allgemeine Farbstoff-Formel II abgeleitet. In ihr bedeutet M^{III} eine zentrale farbgebende, deshalb „Mesochrom“ genannte Gruppe, die formal dreiwertig ist; Pe bzw. Pe' sind sogenannte „Perichrome“, d. h. das Mesochrom flankierende, farbgebende Gruppen, die in „Onium“- und in „Ac“-Perichrome einzuteilen sind; K stellt ein die Enden des Systems in Beziehung zueinander setzendes Agens, das sogenannte „Konjugens“ dar. Als Oniumperichrome können die unter dem Namen „Auxochrome“ bekanntgewordenen Gruppen fungieren, d. h. Gruppen, die über ihre Normalwertigkeit hinaus gleiche Mengen positiver und negativer Valenzen zu betätigen vermögen, also die Aminogruppe, die Hydroxylgruppe mit ihren Abwandlungen usw. Aciperichrome sind formal zweiwertige Gruppen vom Typus der Oxo- oder Imidogruppe, die eine negative Ladung aufnehmen können. Das Mesochrom weist auf seinen Hauptatomen — z. B. bei den Polymethinfarbstoffen auf der ungeraden Zahl der Kohlenstoffatome — abwechselnd positive und negative Ladungen auf, ist also nach den Perichromen hin beiderseits positiv geladen; es enthält m. a. W. ein System fließender heteropolarer Bindungen, welches den durch die Zickzackstriche versinnbildlichten „Chromozustand“ des Gesamtmoleküls bedingt, indem sich dieses heteropolare System auch auf die Perichrome ausdehnt. Sind letztere Oniumperichrome, so kann

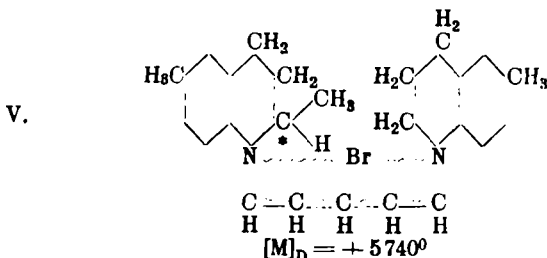
das den Dipol-Kreis schließende Konjugens K nur ein Anion sein; man hat es dann mit „oniumhalochromen“ Substanzen zu tun; sind es Aciperichrome, so werden sie durch ein Kation konjugiert, wobei „achalochrome“ Salze entstehen; sind auf beiden Seiten des Mesochroms verschiedenartige Perichrome angereicht, so liegen „endohalochrome“ Substanzen vor, bei denen das Konjugens ein dem Aciperichrom zugehöriges Valenzelektron ist.



Die allgemeine symmetrische Formel II beruht auf dem Nachweis, daß die Polymethinfarbstoffe Ia usw. nicht in der dargestellten asymmetrischen Weise, sondern symmetrisch aufgebaut sind, d. h. auf der Überzeugung, daß man ihr Strukturbild etwa durch die Formeln IIIa bzw. IIIb (die sich nur auf den Fall der ammoniumhalochromen Substanzen beziehen) sinnbildlichen muß. Die Notwendigkeit einer derartigen Formulierung hat sich vor allem aus Arbeiten ergeben, die der Verfasser schon vor vielen Jahren gemeinsam mit K. Blumrich und anderen Mitarbeitern durchgeführt hat. Hierbei zeigte sich nämlich, daß z. B. die Pentamethinfarbstoffe Ia ($R = H$, $n = 2$) nicht in den durch Vertauschung der Gruppen $-N.R_1.R_2$ und $-N.R_3.R_4$ theoretisch ableitbaren zwei isomeren Formen existieren, da bei ihrer Synthese jeweils immer nur eine einzige Form erhalten wird, die umgekehrt bei der Spaltung mit Alkalien die beiden zu erwartenden „Zinckeschen Aldehyde“ (IVa und IVb) neben den beiden Basen $H-N.R_1.R_2$ und $H-N.R_3.R_4$ liefert.

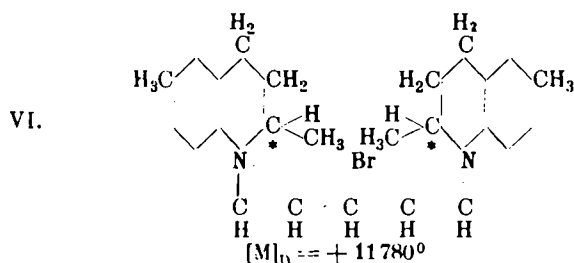
Der Wunsch, jene symmetrische Strukturformel (IIIa bzw. IIIb) der Polymethinfarbstoffe absolut sicherzustellen — mit ihr steht und fällt ja die allgemeine, als Grundlage für eine neue Systematik der Farbenchemie gedachte Formel II —, hat den Vortragenden dazu geführt, folgenden Gedankengang experimentell zu verwirklichen:

Denkt man sich Farbstoffe der Formel IIIa bzw. IIIb, in welchen zunächst der eine Rest R_1 , R_2 , N mittels eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms optisch aktiv gemacht worden ist, so muß die Aktivität eines solchen Farbstoffes nach dem Prinzip der Superposition von van't Hoff und Guey bei einem Farbstoff, dessen zweiter Aminrest mit dem ersten (optisch aktiven) in bezug auf Konstitution, Konfiguration und Bindung an die zwischen beiden gespannte Methinkette identisch ist, auf den doppelten Wert ansteigen. Gemeinsam mit G. Langbein angestellte diesbezügliche Unter-



suchungen haben diese Voraussage glänzend bestätigen können. Der Farbstoff V hat z. B. die Molekular-Rotation $[M]_D = +5740^\circ$; der mit V (bis auf den Mehrgehalt an einer die Asymmetrie jenes ersten Aminrestes bedingenden Methylgruppe) übereinstimmende Farbstoff VI zeigt etwas mehr als die doppelte Molekular-Rotation $[M]_D = +11780^\circ$. Rechnet man die überzählige Methylgruppe ab, so kommt man auf

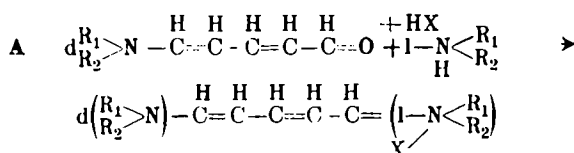
¹⁾ Journ. prakt. Chem. **112**, 1 [1926].



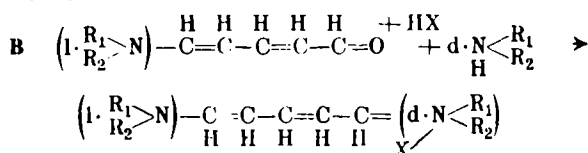
$[M]_D = +11400^\circ$, während 2. $[M]_D$ des Farbstoffes V = +11480° ergibt.

Noch überzeugender ließ sich die Gleichartigkeit der Bindung der beiden endständigen Aminreste in Polymethinfarbstoffen der Formel Ia bzw. IIIa durch die Synthese von inaktiven, der Mesoweinsäure vergleichbaren Farbstoffen (VIIa und b) dartun. Mochte man sie nach Schema A oder nach Schema B darstellen,

VII a.

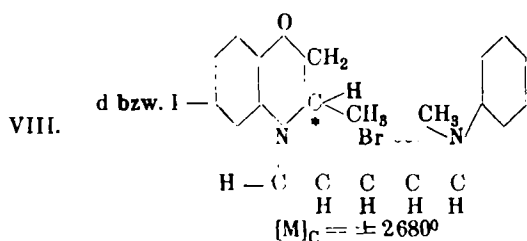


VII b.



immer ergaben sich völlig inaktive, also intramolekular kompensierte Farbstoffe.

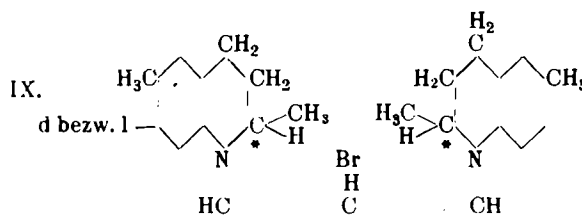
Zu dem gleichen Resultat führte auch die Synthese gleichstark rechts- oder linksdrehender Farbstoffe mit je einem aktiven sekundären Aminrest. So wies z. B. das Farbstoffpaar VIII die gleiche Molekular-Rotation $[M]$ ca. $\pm 2680^\circ$ auf, gleichviel ob es das eine Mal



aus dem „optisch-aktiven Zinckeschen Aldehyd mit einem Methylphenmorpholin-Rest“ und Monomethanilin oder aus dem Zinckeschen „Monomethylanilin-Aldehyd“ und der entsprechenden optisch-aktiven Phenmorpholin-Base synthetisiert worden war.

Außer diesen Hauptergebnissen, durch die die völlige Gleichartigkeit der Bindung der endständigen Aminreste innerhalb eines komplexen Kations bei basischen Polymethinfarbstoffen und damit bei allen analogen oniumhalochromen Farbstoffen dargetan wird, wodurch wiederum jene allgemeine Formel II eine sichere Stütze erhält, sind auch eine Reihe von Nebenergebnissen, die bei diesen Untersuchungen erzielt wurden, hervorzuheben.

Besonders interessant ist da zunächst die ungemein hohe Drehung, die bei den (nach der Broncyan-Methode aus Pyridin gewonnenen) Pentamethinfarbstoffen bis zu einer $[M]_D$ von nahezu $\pm 12000^\circ$ führt. Daß dieser Wert von der Länge der Methinkette sehr abhängig ist, ergibt sich u. a. daraus, daß $[M]_D$ für das niedriger „vinylhomologe“ Farbstoffpaar IX nur etwa $\pm 3550^\circ$ beträgt.



Eine Vinylengruppe mehr im Mesochrom steigert also die Drehung auf etwa das Dreifache. Sehr merkwürdig ist ferner die bei den Derivaten des Tetrahydro-p-toluchinaldins (nicht aber bei denen des α -Methylphenmorpholins) zu beobachtende Inversion des Drehungssinnes. So gibt z. B. die linksdrehende Form jener Base einen stark rechtsdrehenden Aldehyd vom Typus IVa und ein noch viel stärker rechtsdrehendes Farbsalz (VI). Die d-Form der Base verhält sich ganz analog.

Die mitgeteilten Beobachtungen regen natürlich nach den verschiedensten Richtungen hin zu weiteren Untersuchungen an, von denen einzelne — wie der Aufbau optisch-aktiver Di- und Triphenylmethanfarbstoffe, ferner die Synthese von optisch-aktiven Streptopolymethinfarbstoffen aus primären Aminen, sowie die Feststellung, welchen Einfluß Substituenten am Mesochrom der Strepto-Polymethinfarbstoffe ausüben usw. — bereits im Gange sind.

Zum Schluß weist Vortr. darauf hin, daß sich die symmetrische Strukturformel der Polymethinfarbstoffe (III a bzw. III b) als plausibelster Ausdruck ihrer Konstitution auch vom Standpunkt der Elektronen-Formulierung der Valenzkräfte ableiten läßt.

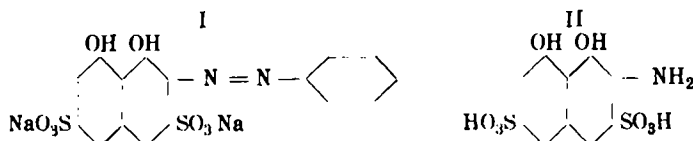
Diskussion:

Die Herren Pfeiffer, Bucherer, Schneider, Rosenhauer, Walden, F. Mayer und der Vortragende.

Herr Rosenhauer bemerkt, daß 2,2', 4,4', 2,4' bzw. 4,2'-Carbopyridin-cyanine bereits von ihm dargestellt worden sind.

Dr. F. Rosenhauer, Erlangen (mit W. Wirth und R. Königer): „Über die Chromierfärbung von Chromotropfarbstoffen.“

Es wurde im Gegensatz zu der herrschenden Anschauung gefunden, daß die mittels Kaliumbichromat erzeugte Chromierfärbung von Chromotrop 2 R (I) trotz des starken Farbenumschlags von rot nach blaviolett ihre Ursache nicht in einem oxydativ umgewandelten Chromotrop 2 R hat, sondern daß der zugrunde liegende Chromlack den unveränderten Ausgangsfarbstoff enthält.



Die Isolierung des in Lösung violettblauen, in krist. Zustand schwarzvioletten Chromlacks aus Chromotrop 2 R und Kaliumbichromat gelang in einer Ausbeute von etwa 40%. Die reduktive Spaltung (mittels Zinnchlorür und Salzsäure) liefert Anilin und 2-Amidochromotropsäure (II), die Spaltprodukte von Chromotrop 2 R. Mit krist. Natriumacetat in siedendem Eisessig läßt sich der Lack leicht wieder zum Chromotrop 2 R abbauen (80% Ausbeute). Ersetzt man bei der Darstellung des Chromlacks das Bichromat durch Chromsalze, so werden Ausbeuten bis zu 90% erhalten.

Die Wollfärbungen mit dem Chromlack von Chromotrop 2 R bzw. die Chromierfärbungen mit Chromsalzen ergaben das gleiche lebhaft Violett, während bei Anwendung von Kaliumbichromat die erzeugten Chromierfärbungen oft ein stumpfes Violettblau zeigten. Der Unterschied ist wohl auf die Mischfarbe aus Chromlackviolett und dem schmutzigen Gelb von mit Kaliumbichromat behandelter Wolle zurückzuführen.

Das bis jetzt vorliegende experimentelle Material gestattet noch nicht, eine ganz sichere Konstitutionsformel für den Chromlack aufzustellen. In Betracht kommen vor allem ähnliche Formeln, wie sie schon für die Metallacke von Orthooxyketonen, insbesondere der Anthrachinonreihe, angenommen wurden, wenn man dem Chromotrop 2 R — einem Orthooxyazofarbstoff mit der für die Erzeugung innerkomplexer Metallacke wichtigen Peristellung der beiden Hydroxyle — Chinonphenylhydrazonstruktur im Komplexverband zuschreibt.

Als weiterer Vertreter der Chromotrope wurde noch das Chromotrop 8 B (aus Chromotropsäure und diazotierter Naphthionsäure) untersucht; die Ergebnisse waren im wesentlichen die gleichen wie beim Chromotrop 2 R.

Diskussion:

Die Herren Bucherer, Albrecht und Brass.

Herr Albrecht bemerkt dazu unter Hinweis auf die Beschreibung im Patent Hoechst 77552 vom 22. 9. 1891: Oxydation der Chromotropsäure auf der Faser (Becke), daß die Oxydation in Substanz vermutlich zu Chinonderivaten führt, und daß diese außerhalb der Faser hergestellten Oxydationsprodukte nicht zum Aufziehen auf die Faser zu bringen seien. Beides ist richtig. Oxydiert man Chromotropsäure mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung, aus welcher man eine gut kristallisierte, gefärbte Säure abscheiden kann, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie sich mit Soda violett löst. Leicht veränderlich. In unverändertem Zustande zeigt sie alle Eigenschaften der Juglonmonosulfosäure, die auf anderem Wege erhalten wurde. 1,5-Dioxynaphthalin-3-sulfosäure wurde mit Diazo-p-nitranilin gekuppelt (kuppelt in 8), der Azofarbstoff gespalten und die 8-Amido-1,5-dioxynaphthalin-3-sulfosäure mit Eisenchlorid oxydiert. Es entsteht zunächst ein Chinonimid, das beim Kochen mit verd. H_2SO_4 unter NH_3 -Abspaltung 1-Oxy-5,8-naphthochinon-3-sulfosäure liefert.

Die Ähnlichkeit mit dem Oxydationsprodukt der Chromotropsäure ist unverkennbar, mit Soda violett usw.

Färberisches Verhalten: Zieht auf Wolle gelbbraun; mit Fluorchrom oder Bichromat nachbehandelt, wird der Ton nach Violettbraun verschoben. Ausgezeichnete Echtheit. Im Zugverlaren besteht ein Unterschied gegenüber der Juglondisulfosäure, dem Oxydationsprodukt der Chromotropsäure. Letztere wird schon im Färbebad verändert. Beim Behandeln mit Säure in der Wärme wird SO_2 abgespalten. Wahrscheinlich wird die „6“-Sulfogruppe eliminiert, die 1,4-Naphthochinongruppierung geht in eine Oxynaphthochinongruppierung über, und es entsteht eine Dioxynaphthochinonmonosulfosäure.

Eine isomere Oxynaphthochinonsulfosäure, nämlich die 8-Oxy-1,2-naphthochinon-3,6-disulfosäure (Orthostellung bewiesen durch Azinbildung mittels Ortho-Toluyldiamin) ist schon von Hentoneier und Tauber, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 2158, aus Amidochromotropsäure dargestellt worden. Sie ist deutlich verschieden von der Juglondisulfosäure. Es ist nicht daran zu zweifeln, daß die Bichromatoxydation der Chromotropsäure auf der Faser denselben Verlauf nimmt, wie in Substanz; die braune Färbung der Chromotropsäure, Handelsname „Chromogen I“, wäre also der Chromlack der Juglondisulfosäure.

Wenn auch der direkte Beweis wegen der Unbeständigkeit der fertigen Juglondisulfosäure im sauren Bade nicht zu führen ist, so ist doch die Ähnlichkeit des Chromierungseffektes der Chromotropsäure mit dem Chromlack der beständigen Juglonmonosulfosäure so groß, daß eine andere Interpretation kaum möglich erscheint. (Willstätter und Wheeler, Bd. 47, 2796, konnten im Gegensatz zu H. Erdmann, Liebigs Ann. 247, 5358, aus 1,8-Dioxynaphthalin kein Nepton erhalten.) Andererseits bleibt offen, ob die Bichromatoxydation auf der Faser nicht noch über das Juglon hinausgeht; wahrscheinlich ist das indessen nicht, denn wenn man Juglonmonosulfosäure auffärbt und nachbehandelt, so geben Bichromat und Fluorchrom genau denselben Effekt. Gustav Schulz, dem ich seinerzeit von diesen Feststellungen Kenntnis gegeben hatte, bat mich, eine Notiz in der damals im Erscheinen begriffenen V. Auflage (1914) seiner Tabellen aufnehmen zu dürfen, was ich ihm gestattete.

Herr Brass erwähnt die Möglichkeit, Komplexbildung

des Chroms zwischen der OH-Gruppe und den Restvalenzen der ungesättigten Azogruppe anzunehmen.

Vortr. erwidert Herrn Albrecht, daß bereits Arbeiten über die Verhältnisse beim Juglon bzw. der Juglondisulfosäure im Gange sind.

Die beiden letzten Vorträge fanden zusammen mit der Fachgruppe für Farben- und Textilchemie statt.

Prof. Dr. H. Wienhaus, Miltitz: „Einwirkung freien Sauerstoffs auf hydroaromatische Verbindungen.“

Es wird zunächst über die mit Osmium (nach Willstätter und Sonnenfeld) katalytisch beschleunigte Einwirkung des Sauerstoffs auf Cyclohexen und die Methylcyclohexene berichtet. Cyclohexen ging in Cyclohexenol, Cyclohexenon (nicht Cyclopenten-aldehyd), Adipoin und Adipinsäure über. Aus Δ_1 -Methylcyclohexen wurden die noch unbekannten Verbindungen Δ_1 -Methylcyclohexenol-3 und -6 und die zugehörigen Ketone, auch Methylcyclohexanol-1-on-6 und dessen kristallisierte Cycloform (Oxy-oxyd) gewonnen. Während auch Δ_2 -Methylcyclohexen ähnliche Produkte bildete, erwies sich das Methen-cyclohexan als weit beständiger. Ebenso zeigte Santen nur geringe Neigung zur Sauerstoffaufnahme. Δ_1 -Dihydronaphthalin ergab viel Harz, etwas Phthalsäure und wenig Naphthalin, Δ_2 -Dihydronaphthalin dagegen viel Naphthalin und etwas unflüchtige Verbindung, die auf Sodazusatz intensiv blau wurde. Wie aus den Methylcyclohexenen, so entstanden auch aus Δ_3 -p-Menthen ungesättigte Alkohole und ungesättigte Ketone neben nichtflüchtigen Verbindungen. Die in der Terpengruppe vorliegenden Untersuchungen über Autoxydationsprodukte von O. Wallach sowie A. Blumann und O. Zeitschel wurden erweitert durch den Nachweis der folgenden, z. T. bislang noch unbekannten Verbindungen aus anderen Terpenen: Cuminaldehyd und p-Methyl-oxyisopropylbenzol in einer autoxydierten γ -Terpinen-Fraktion aus spanischem Thymus-Öl; Cymol, Cuminaldehyd, Δ_1 -Isopropyl-4-cyclohexenon-1 und ein zweifach ungesättigter Alkohol, der sich zum Carvomenthol hydrieren ließ, im autoxydierten 1-Phellandren des Öls von Eucalyptus dives; sekundäres Sylvecarveol (zu einem m-Menthanol hydrierbar) und Sylvecarvon (verschieden von Wallachs Produkt aus dem Nitrosochlorid) im autoxydierten und katalytisch oxydierten Sylvestren; Pinocarveol und Pinocarvon (zum Pinocamphon hydrierbar) aus β -Pinen, nachdem in der Wärme die Sauerstoffaufnahme unter der Wirkung von Osmium erzwungen war. Es zeigte sich, daß auch Sabinen, Fenchon und besonders Camphen, in der Sesquiterpengruppe Caryophyllen (im Gegensatz zu Bisabolen und Cedren) wenig zur Autoxydation neigen. Dagegen genügte bereits die Zugabe eines Kriställchens Osmiumtetroxyd, um Sauerstoff auf α -Terpineol, Sylvecarpineol und Terpinenol-4 zu übertragen, während β -Terpineol und Sabinol unter diesen Umständen nicht addierten. Aus α -Terpineol wurde Oxydihydrocarvon, aus Sylvecarpineol eine entsprechende Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ und aus Terpinenol-4 ein 1,2,4-Trioxymethan (F. 170°) gewonnen; letzteres ist identisch mit einer Verbindung aus Terpinenol-4 mit Wasserstoffsuperoxyd und offenbar cis-trans-isomer mit dem von O. Wallach und F. Boedeker aus Terpinenol-4 mit Kaliumpermanganat dargestellten Glycerin (F. 130°).

Schlußfolgerung: Die Autoxydation und katalytische Oxydation von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit einer Äthylenbindung im Ring verläuft in der Hauptsache so, daß die Äthylenbindung erhalten bleibt und der Sauerstoff eine benachbarte Methylengruppe unter Bildung von ungesättigtem Alkohol und Keton angreift. Sind zwei angreifbare Methylengruppen vorhanden, so entstehen, wenn auch in verschiedenem Mengenverhältnis, die beiden denkbaren stellungsisomeren Alkohole und zugehörigen Ketone. — Die katalytische Oxydation läßt sich auf einfach ungesättigte Terpenalkohole mit der Äthylenbindung im Ring und Fernstellung des Hydroxyls übertragen. Auch hier wird eine benachbarte Methylengruppe angegriffen. — Verbindungen, die nur eine semicyclische Äthylenbindung aufweisen, leisten der katalytischen Oxydation einen gewissen Widerstand.

Diskussion:

Die Herren Hilcken, Binapfl, Stephan und der Votr.

Dr. C. Weygand, Leipzig: „Über Kryptoisomerie beim Dibenzoylmethanolenol und seinen Äthern.“

Vortr. zeigte in mehreren Abhandlungen (letzte: Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 2428 [1927]), daß die 3 bis 4 wohldefinierten, verschiedenen Formen, die von ihm zuerst bei Chalkonen (p-Methylchalkon, p-Methylchalkon) beobachtet worden sind, sich in besonders schöner Weise bei dem β -Oxychalkon (Dibenzoylmethanolenol) und den β -Alkoxychalkonen (Dibenzoylmethan-o-methyl- und o-äthyläther) wiederfinden. Vom Dibenzoylmethan sind zurzeit 4, vom o-Methyläther 3, vom o-Äthyläther 4 Formen bekannt, die sich nach ihren Schmelzpunkten wie folgt gruppieren:

Dibenzoylmethan

$[C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5] \dots 71^\circ \quad 72^\circ \quad 78^\circ \quad 81^\circ$

β -Äthoxychalkon

$[C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5] \dots 63^\circ \quad 74^\circ \quad 78^\circ \quad 81^\circ$

β -Methoxychalkon

$[C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5] \dots 65^\circ \quad \text{—} \quad 78^\circ \quad 81^\circ$

In allen drei Reihen sind die höchstschmelzenden Formen metastabil, die 78° -Formen stabil, die niedrigschmelzenden wieder metastabil. Die letzteren gehen im festen Zustand freiwillig in die stabilen über, an einigen Beispielen (Demonstration) wurde gezeigt, daß dabei die stabilen Modifikationen sich den metastabilen gegenüber so verhalten, als ob diese zäh, isotropo Schmelzen wären. Es kommen alle möglichen Stabilitätsverhältnisse der Einzelformen vor: Dibenzoylmethan 71° ist nur wenige Minuten haltbar, 72° dagegen wochenlang, β -Äthoxychalkon 63° und 78° lassen sich, wenn auch nur mühsam, durch Extraktion in der Kälte teilweise voneinander trennen, β -Methoxychalkon 65° und 81° verhalten sich praktisch wie stereoisomere (cis- und trans-)Formen.

Es wurde geprüft, wie sich die einzelnen Formen des Methoxy- und Äthoxychalkons bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte verhalten: Dabei entstehen aus den metastabilen Formen wieder metastabile Formen des Dibenzoylmethanols, und zwar 1. aus dem β -Äthoxychalkon 81° , wenigstens in einem Falle, das Dibenzoylmethan 81° , 2. aus dem β -Methoxychalkon 81° ein Dibenzoylmethan 80° , das sicher vom gewöhnlichen verschieden, aber nicht mit Sicherheit identisch ist mit dem Dibenzoylmethan 81° , 3. aus dem β -Methoxychalkon 65° regelmäßig das Dibenzoylmethan 72° . Aus dem stabilen β -Äthoxychalkon 78° entstand nie etwas anderes als das gewöhnliche, stabile Dibenzoylmethan 78° . — An der chemischen Natur der Isomerie kann danach nicht gezweifelt werden. — Vortr. stellt die Arbeitshypothese auf, daß der Grund für das Auftreten einer überraschenden Vielheit von teils leicht, teils schwerer ineinander überführbaren Formen bei einer ganzen Gruppe konstitutiv eng verwandter Stoffe, in einer sterischen, der cis-trans-Isomerie verwandten, vorläufig in Anlehnung an eine früher gebrauchte Bezeichnung Kryptoisomerie zu nennenden Erscheinung zu suchen ist: So wie neuerdings bei Derivaten des Diphenyls die von der klassischen Theorie geforderte freie Drehbarkeit der einfachen C—C-Bindung aufgegeben werden muß, wenn Restaffinitätsbeziehungen eine Stabilisierung des Moleküls in mehreren Lagen begünstigen, soll bei Äthylenbindungen die Beschränkung auf nur zwei extreme Lagen aufgegeben werden, wenn, wie Vortr. mit A. Matthes früher angedeutet hat, bestimmte Restaffinitätsbeziehungen stabilisierend wirken. Vorläufig werden in diesem Sinne alle besprochenen Formen als Spielarten einer der extremen Molekülkonfigurationen, und zwar aus verschiedenen Gründen, der (in bezug auf die Benzolkerne) cis-Lage aufgefaßt.

Diskussion:

Die Herren Skita, Hannover, Straus, Breslau, Waldon, Rostock, Demus, Radebeul, und der Vortr.

Prof. Dr. W. Schneider, Jena: „Die Mutarotation der Glucothiose (1-Thioglucose).“

Ein geschwefelter Traubenzucker wurde vor längerer Zeit vom Vortr. als Spaltprodukt synthetischer Thioglucoside sowie der natürlichen Senfölglicoside, später von F. Wrede durch reduktive Spaltung des Diglucosyldisulfids gewonnen. Bisher war es noch nicht möglich, ihn in völlig reinem Zustande darzustellen und sein optisches Verhalten mit Sicherheit zu charak-

terisieren. Jetzt ist es dem Vortr. mit seinen Mitarbeitern gelungen, in der aus Acetobromglucose und Kaliumxanthogenat leicht erhältlichen Acetoxanthogenglucose ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Gewinnung reiner Alkalisalze der Glucothiose aufzufinden. Sie werden bei der Verseifung des Tetraacetyl-xanthogenglucosids nach Zemplén erhalten. Das gut kristallisierte Glucothiosenatrium läßt sich in β -Äthylthioglucosid überführen und liefert, mit äquivalenter Menge $n/_{10}$ -Salzsäure umgesetzt, eine Lösung, in der die β -Glucothiose frei von organischen Verunreinigungen enthalten ist, und die das wahre spezifische Drehungsvermögen des Schwefelzuckers zu ermitteln, sowie die noch ungeklärte Frage nach seiner Mutarotation zu beantworten gestattet. Es ergab sich für die frisch bereitete Lösung der freien β -Glucothiose $[\alpha]_D^{20}$ in Wasser = +16,5°. Die Lösung zeigt Mutarotation, die durch Überschuß an Mineralsäure wesentlich beschleunigt wird. Die Drehung steigt in drei Tagen bis zu einem Maximalwert von $[\alpha]_D^{20} = +58,6^\circ$. Aus dem Gleichgewichtszucker der konstant drehenden Lösung ließ sich durch Acetylierung neben der bekannten, schwach rechts drehenden β -Pentaacetyl-1-thioglucose von Wrede ($[\alpha]_D^{20}$ in Acetylen-tetrachlorid = +10,2°) eine neue, als α -Pentaacetylglucothiose anzusprechende Verbindung von hohem Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{20} = +120,2^\circ$) isolieren. Die α -Form der Glucothiose muß danach ein ähnlich hohes positives Drehungsvermögen besitzen wie die α -Glucose, d. h. über 100°. Der Schwefelzucker aus Sinigrin, der nach Wrede linksdrehend ist, kann also sicher nicht die α -Glucothiose sein.

Dr.-Ing. K. Kürschner, Brunn: „Über Fichtenlignin, Huminkörper und Braunkohlen.“

Da über den Umfang des Begriffes „Lignine“ und demgemäß auch über die Isolierungsmethoden, je nach der persönlichen Einstellung des Autors, verschiedene Ansichten herrschen, so erschien es vorteilhaft, aus Hölzern womöglich gleich einen greifbaren, stets leicht zu reproduzierenden Abkömmling des gewachsenen (oder natürlichen) Lignins freizulegen, der zum Unterschied der verschiedenen, als mehr oder minder nahe Ligninderivate anzusehenden „isolierten Lignine“ von vornherein ein chemisch abgrenzbares Produkt darstellen mußte. Solche Körper können, wie Verf. gefunden, durch Behandlung des Fichtenholzes mit 2–30 vol.-%iger alkoholischer Salpetersäure, sowohl in der Kälte als auch — besser — beim Erhitzen auf dem Rückflußkühler, in mikrokristalliner Form dargestellt und durch nachherige Fällung mit Wasser als lichtgelbes, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (Äther ausgenommen) lösliches Nitrophenol zu 14–22% des Holzgewichtes gewonnen werden.

Unter Zugrundelegung der vom Verf. vertretenen Koniferinhypothese des Fichtenlignins müßte bei der Nitrierung von Fichtenholz, ebenso wie bei der Nitrierung von Koniferin, ein Nitrokoniferinalkohol entstehen, dessen Zusammensetzung sich theoretisch folgendermaßen ergibt: 53,31% C, 4,88% H, 6,22% N (Gef. aus Koniferin: 52,98% C, 4,82% H, 5,60% N). Die Daten des aus Fichtenholz erzielten Nitroproduktes sind: 52,29% C, 5,48% H, 4,80% N. — Aus dem tiefbraunen, fast schwarzen, technischen Lignin der Bergin-Anlage Mannheim-Rheinau wurde ein gelbes Nitroprodukt zu 60–80% in analoger Weise dargestellt, dessen Analyse 53,38% C, 5,05% H, 4–5,1% N ergaben. Das Lignin geht dabei fast vollkommen in Lösung; der ungelöste Rückstand enthält graue Splitterchen (Kiefer). Aus Huminsäuren-Merck wurden 35% an Nitroprodukt erhalten. Aus Kasselerbraun wurden 69–71% eines lichtbraunen Nitrophenols gewonnen; Gef. 53,61% C, 4,61% H, 5,15% N. (Einzelne Analysen zeigten fast theoretisch übereinstimmende Werte mit Nitrokoniferinalkohol.) Aus einer Kladnoer Braunkohle wurden 73% eines lichtbraunen, mikrokristallinen Nitrophenols gewonnen; Gef. 53,87% C, 5,04% H, 6,20% N. —

Nach den bisherigen mikroskopischen Untersuchungen weisen die durch ein besonderes Verfahren erhaltenen, makroskopisch sichtbaren Kristalle wahrscheinlich identische Formen auf.

Bei vorsichtigem Sublimieren des „Nitroproduktes“ erhält man neben der sehr ähnlich kristallisierenden Vanillinsäure einen Körper, der augenscheinlich vanillinsaures Ammonium darstellt.

Die Methodik der Behandlung mit Alkohol-Salpetersäure kann, entsprechend ausgebaut, auch für die quantitative Bestimmung der Cellulose in Aussicht genommen werden.

Ähnliche kristallisierbare Nitroprodukte, wie oben erwähnt, wurden auch aus dem alkalilöslichen Anteil von Stärkehuminsäuren (nach M. Hönig mit rauchender Salzsäure dargestellt) erhalten. — Es kann der Erwartung Ausdruck gegeben werden, daß mit diesem Nitroprodukt die Chemie der Lignin- und Huminkörper über einen gewissen toten Punkt hinaus ist, dessen äußere Kennzeichen Elementar- und sonstige -Analysen und verschiedentliche Umsetzungen von ovidenten Gemischen waren. Für das Studium weiterer Lignin- und Huminkörper selbst und deren Zusammenhänge dürften sich hiermit günstigere Aussichten als bisher ergeben.

Diskussion:

Herr Fuchs, Mülheim-Ruhr, und der Votr.

Dr. K. Rehorst, Breslau: „Über das Saponin der Zucker-
rübe.“ (Referat fehlt.)

Diskussion:

Herr Fuchs und der Votr.

IV. Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Berendes, Elberfeld.

(Donnerstag, den 31. Mai: 135 Teilnehmer;

Freitag, den 1. Juni: 217 Teilnehmer.)

Geschäftliche Sitzung:

Ergebnis der Vorstandswahlen für 1929: 1. Vorsitzender Dr. Berendes, Elberfeld; 2. Vorsitzender: Prof. Dr. Kaufmann, Jena; Schriftführer: Dr. Messner, Darmstadt; Beisitzer: Dr. Ammelburg, Höchst, Dr. Karl Merck, Darmstadt, Prof. Schöllner, Charlottenburg.

Wissenschaftliche Sitzung:

Prof. Dr. E. Späth, Wien: „Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkaloidchemie.“

Es ist nicht zu verkennen, daß die Chemie der Naturstoffe heute wieder wie vor hundert Jahren eine Hauptrichtung unserer Wissenschaft ist. Eine wichtige Gruppe der Pflanzenstoffe, die Alkaloide, hat seit jeher nicht nur auf den Chemiker eine besondere Anziehungskraft ausgeübt, auch der Pharmakologe und der Biologe sind daran interessiert.

Votr. berichtet über seine in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten über Alkaloide, die hauptsächlich Konstitutionsermittlung und Synthese dieser Verbindungen zum Gegenstand haben. Die Untersuchungen erstrecken sich auf etwa fünfzig Alkaloide, deren Konstitution in fast allen Fällen aufgeklärt und bei ungefähr dreißig Basen durch Synthese bestätigt worden ist. Die mitgeteilten Arbeiten behandeln vor allem die Anhaloniumbasen, die Alkaloide der *Corydalis*, der *Colombo*- und der *Brechwurzel*, die *Angostura*- und die *Opiumalkaloide*, die Basen vom *Pyridontypus*, das *Sinapin*, die *Ephedrine*, das *Galegin* u. a. m. Hierbei wurde auch Gewicht auf den Aufbau der Nebenalkaloide gelegt, da dieselben für die Beurteilung der Entstehungsweise der Pflanzenbasen Bedeutung erlangen werden. Entscheidend für die erreichten Ergebnisse war eine Verfeinerung der Methodik des Abbaues, wodurch auch mit kleinsten Substanzmengen eindeutige Resultate erzielt werden konnten, sowie eine stärkere Anwendung der synthetischen Methoden. Das Primäre bei der Erforschung von Naturstoffen ist natürlich die analytische Bearbeitung. Da aber der Abbau häufig in ein Stadium gerät, wo ein Vorwärtsschreiten nur schwer möglich scheint, ist es zweckmäßiger, auf spekulativem Wege brauchbare Formeln aufzustellen und dann durch die Synthese eine Entscheidung zu treffen.

Prof. Dr. C. B. G. Giemsa, Hamburg: „Neuere Arbeiten aus dem Gebiete der Chemotherapie.“

Votr. knüpft an seinen und Dr. Heymanns Vortrag in Rostock (1924) an und berichtet über weitere Erfolge der Chemotherapie.

Von den arsenhaltigen Kohlenstoffverbindungen wird neben Stovarsol (Spirocid) das von Jacobs und Heidelberger aufgefundene Tryparsamid besprochen, eine N-Phenylglycinamid-p-arsinsäure, die auch bei den sonst nur sehr schwer beeinflussbaren Spätstadien der afrikanischen Schlafkrankheit Gutes leistet. Als sehr aussichtsreich wird die neue Arbeitsrichtung von Binz und Räh bezeichnet, denen es gelang, Arsen in den Kern heterocyclischer Ringsysteme (Pyridin, Chinolin) einzuführen und Verbindungen darzustellen, die sehr beachtenswerte trypanozide Eigenschaften besitzen (Präparat B. R. 68 und B. R. 34).

Ferner wird auf die Bedeutung einiger neuer Präparate der Antimonreihe hingewiesen (Stibosan, Heyden 693, Antimosan, Urea-Stibamine), sowie auf neuere Kohlenstoffverbindungen des Goldes, die bei Tuberkulose und Lepra Verwendung finden.

Auch durch verschiedene wertvolle, teils schon länger bekannte, teils neue Verbindungen, die gänzlich frei von wirksamen Metallen sind, konnte unser Arzneischatz bereichert werden. So wurden Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen als sehr wirksame Anthelminthica erkannt. Die beiden Akridinderivate Trypflavin und Rivanol haben sich weiterhin bewährt, und für die Rivanoltherapie sind neue wichtige Indikationsgebiete bekanntgeworden. Als größter Erfolg wird die Synthese eines neuen, dem Chinin in vieler Hinsicht überlegenen Malaria-mittels bezeichnet.

Es ist das von den Bayerwerken mit Hilfe einer neuen biologischen Prüfungsmethode (Versuche mit Vogel-malaria) aufgefundene Plasmochin, ein Alkylaminderivat des p-Methoxychinolins. Unabhängig davon wurde auch vom Votr. ein ähnlicher Modellversuch mit Vogel-malaria ausgearbeitet, und es wird an der Hand einer Tabelle gezeigt, wie auf Grund desselben unter anderem klare Einblicke in die oft umstrittene Bedeutung verschiedener (Gruppen und Bindungen des Chininmoleküls erhalten werden konnten. Im Hinblick auf die Vervollkommenung unseres wissenschaftlichen Rüstzeuges auf diesem Spezialgebiete und auf die im Plasmochin bereits erzielten Erfolge wird die Überzeugung ausgesprochen, daß die Tage, in denen man gezwungen sein wird, Chinin als Malariamittel überhaupt noch zu benutzen, als gezählt zu betrachten sind.

Prof. Dr. Stepp, Breslau: „Einleitende Worte zu den Referaten über Vitamine und Hormone.“

Die Bearbeitung dieser beiden großen, auch in praktischer Hinsicht wichtigen Gebiete der physiologischen Chemie erfordert eine intensive Zusammenarbeit zwischen Chemikern und Medizinern. Denn nur auf streng wissenschaftlicher Grundlage kann die Medizin weitere Fortschritte erzielen, was in der heutigen Zeit leider immer wieder betont werden muß. Sowohl die Hormone wie die Vitamine wirken schon in aller kleinsten Mengen. Es bestehen zwischen ihnen auch direkte Beziehungen insofern, als bestimmte Vitamine unmittelbar auf einzelne Hormondrüsen einwirken. Möglicherweise entfalten beide eine Art katalytischer Wirkungen im Stoffwechsel, die aber im einzelnen noch keineswegs geklärt sind.

Prof. Stepp, Breslau: „Vitamine.“

Bei Versuchen, Tiere mit künstlichen Gemischen aus reinen Nahrungsstoffen zu ernähren, treten schwere Störungen auf, die mit gewissen auch beim Menschen beobachteten Krankheiten weitgehend übereinstimmen. Es fehlen demnach lebensnotwendige Stoffe, die Vitamine. Die bei ihrem Mangel auftretenden Krankheiten heißen Avitaminosen. Von den Vitaminen, die mit den großen lateinischen Buchstaben bezeichnet werden, kennt man bisher drei fettlösliche (A, D, E) und zwei wasserlösliche (B und C). — Das