

fraktionierten Sterilisation entspricht. Aber das, was ich als »Therapia sterilisans magna« bezeichne, eine vollkommene Sterilisation des Organismus mit einem Schlage, das ist bisher nur den wenigsten und nur in vereinzelt Fällen gelungen.

Durch das Arsenophenylglycin ist, wenigstens bei Trypanosomen, diese Aufgabe im Tierversuch in genereller Weise gelöst. Selbstverständlich lassen diese Versuche keinen Schluß zu auf die Verwendung am Menschen, da hier so viel störende Momente: spezifische Überempfindlichkeit und die degenerativen Charaktere bei einzelnen Individuen, insbesondere bei solchen, die eine latente Schädigung bestimmter lebenswichtiger Organe aufweisen, die Aufgabe so außerordentlich erschweren. Aber nach den Fortschritten, die im Tierexperiment sukzessive gemacht worden sind, darf man doch hoffen, daß das im Tierversuch Erreichte auch schließlich beim Menschen glücken muß! Und wenn selbst diese eine Substanz, das Arsenophenylglycin, das sich bis jetzt bei den Tierversuchen am meisten bewährt hat, in der menschlichen Therapie nicht die Erwartung erfüllen sollte, so ist doch der Weg klar gezeigt. Wir dürfen dem Organismus nicht mehr die Mühe der Reduktion überlassen, sondern müssen diese Arbeit schon in der Retorte zuwege bringen! Wir müssen durch Einführung geeigneter Gruppierungen die Giftigkeit solcher Verbindungen verringern und aus der Zahl der Substanzen diejenigen aussuchen, die durch eine maximale Verwandtschaft zu den Arsenreceptoren ausgezeichnet sind. Das ist der uns vorgezeichnete Weg! Hierbei werden wir aber auf die Beihilfe der chemischen Forschung immer mehr angewiesen sein, und ich hoffe, daß diese Union von Chemie und Therapie die wertvollsten Resultate zeitigen wird. In diesem Sinne möchte ich noch einmal für die ehrenvolle Aufforderung, an dieser Stelle zu sprechen, meinen Dank aussprechen.

### 3. Hans Th. Bucherer:

#### Über den Mechanismus der Kupplungsreaktion.

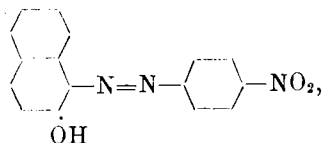
(Eingegangen am 1. Dezember 1908.)

Unter obigem Titel veröffentlichten die HHrn. Otto Dimroth und Max Hartmann im letzten Heft (Nr. 16) der »Berichte«, S. 4012 ff., eine sehr bemerkenswerte Abhandlung, aus der hervorgeht, daß bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf gewisse aliphatische bzw. fettaromatische Ketoverbindungen, die die Fähigkeit besitzen, nach der Enolformel zu reagieren, *O*-Azoverbindungen entstehen, die unter

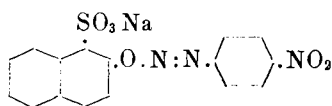
gewissen, näher zu ermittelnden Bedingungen eine Umlagerung erfahren derart, daß die Azogruppe an den Kohlenstoff wandert.

Die Verfasser haben ihre Versuche dann weiterhin auch auf rein aromatische Hydroxylverbindungen ausgedehnt und dabei feststellen können, daß auch hier den Diazoaminoverbindungen analoge *O*-Azoverbindungen entstehen, die unter den Bedingungen ihrer Entstehung eine gewisse Beständigkeit besitzen, dagegen durch Anwendung besonderer Mittel in normale Azofarbstoffe umgewandelt werden können, bei denen die Azogruppe also an einem Kohlenstoff des aromatischen Kernes hängt.

Bereits vor etwa einem Jahre haben E. Sonnenburg und ich im Verlaufe einer Untersuchung<sup>1)</sup>, die sich auch auf die 2.1-Naphthol-sulfonsäure erstreckte, die auffallende Beobachtung gemacht, daß man die Einwirkung des diazotierten *p*-Nitranilins auf diese Sulfonsäure durch Auswahl geeigneter Bedingungen, nämlich durch Kupplung in alkalischer, zweckmäßig in sodaalkalischer Lösung, so leiten kann, daß nicht unmittelbar, wie bei der bisherigen Arbeitsweise, d. h. bei der Kupplung in Acetat-Lösung, der schwer lösliche  $\beta$ -Naphtholfarbstoff,



sondern ein gleichfalls gefärbtes Zwischenprodukt entsteht, das wegen seiner Leichtlöslichkeit<sup>2)</sup> in Wasser von uns als eine *O*-Azoverbindung von der Konstitution:



angesehen wurde. Unter Abspaltung der Sulfogruppe geht diese *O*-Azoverbindung leicht in den bekannten vorerwähnten  $\beta$ -Naphtholazofarbstoff über.

Inzwischen habe ich in der 2.6.8-Naphthol-disulfonsäure und der Salicylsäure zwei weitere reguläre Azokomponenten kennen

<sup>1)</sup> Die Arbeit des Hrn. Sonnenburg, die im vergangenen Sommersemester abgeschlossen wurde, wird demnächst als Inauguraldissertation im Drucke erscheinen.

<sup>2)</sup> Vergl. dagegen das D. R. P. 93305 (Bayer), in dem von der Darstellung eines schwer löslichen Diazoniumsalzes aus *p*-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 2.1-Naphtholsulfonsäure (in neutraler oder saurer Lösung) die Rede ist.

gelernt, die gleichfalls bei der Kupplung mit gewissen Diazoverbindungen (aus Naphthionsäure und aus Aminoazobenzol) unter den üblichen Kupplungsbedingungen Zwischenkörper bilden, die meines Erachtens im Hinblick auf die bei der 2.1-Naphtholsulfonsäure gemachten Erfahrungen als *o*-Azoverbindungen anzusehen sind. Von den Dimrothschen *o*-Azoverbindungen unterscheiden sich die von mir erwähnten Zwischenkörper dadurch, daß sie weniger beständig sind, indem sie bereits unter den Entstehungsbedingungen, wenn auch sehr allmählich, eventuell erst nach stundenlangem Rühren<sup>1)</sup>, in die normalen *o*- bzw. *p*-Azofarbstoffe umgewandelt werden.

Praktisch sind die hier genannten Tatsachen für die gewöhnliche Azofarbstoff-Darstellung insofern von Bedeutung, als man durch den Umstand, daß bei der Kupplung die Diazoverbindung verbraucht ist, sich nicht zu der Annahme verleiten lassen darf, die Farbstoffbildung sei nunmehr beendet. Es muß vielmehr, ähnlich wie bei der Zwischenbildung von Diazoaminoverbindungen, das Reaktionsprodukt sorgfältig auf das Vorhandensein von Zwischenkörpern untersucht werden<sup>2)</sup>.

Über nähere experimentelle Einzelheiten werde ich später berichten, wobei ich mich mit Rücksicht auf die Dimrothsche Veröffentlichung auf rein aromatische Hydroxylverbindungen beschränken werde.

#### 4. L. Tschugaeff:

##### Über Selenomercaptane und einige Derivate derselben.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1908.)

Über aliphatische Selenomercaptane  $R.Se.H$  liegen in der einschlägigen Literatur nur ganz dürftige Angaben vor. Das Äthylhydro-selenid ist vor längerer Zeit und zwar nur in unreinem Zustande von Wöhler und Siemens<sup>3)</sup> als eine weit unter  $100^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von widrigem Geruch erhalten worden, welche schwerer als Wasser und darin unlöslich ist. Die höheren Homologen scheinen überhaupt nicht Gegenstand näherer Untersuchung gewesen zu sein.

<sup>1)</sup> Derartige Erscheinungen sind allen Azofarbstoff-Technikern längst wohl bekannt und finden bei der Fabrikation die gebührende Beachtung; in der Literatur finden sich meines Wissens darüber bisher keine näheren Untersuchungen, abgesehen von einer kurzen Mitteilung, die Vaubel vor etwa 7 Jahren in der Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie **1**, 3 f. machte.

<sup>2)</sup> Siehe Möhlau-Bucherer, »Farbenchemisches Praktikum«, S. 151 ff.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **61**, 360. Vergl. auch Beilsteins Lehrbuch I, 382.