Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 101 (1920)

Vereinsnachrichten: Section de Chimie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

4. Section de Chimie.

Séance de la Société suisse de Chimie

Mardi, 31 août 1920.

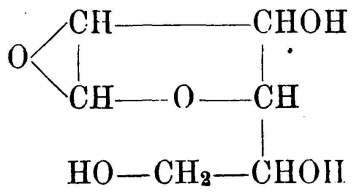
Président: Prof. AUG. BERNOULLI (Bâle)
Secrétaire: Dr PAUL RUGGLI (Bâle)

1. AMÉ PICTET (Genève) fait une communication sur *les anhydrides du glucose, la glucosane et la lévoglucosane,* qu'il a étudiés avec MM. *P. Castan* et *M. Cramer.*

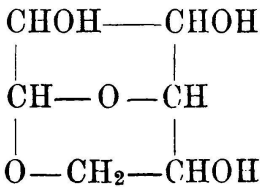
On obtient la glucosane à l'état pur en chauffant le glucose ordinaire à 150° dans le vide. Elle forme de petites paillettes, fusibles à 108—109°. Elle est caractérisée par la facilité avec laquelle elle forme des produits d'addition avec les alcools, les acides, l'ammoniaque, les alcalis, le bisulfite de soude, etc., en donnant des dérivés du glucose α. C'est donc l'anhydride correspondant à cette modification du glucose.

La lévoglucosane se prépare le plus facilement en distillant l'amidon sous pression réduite. M. Karrer l'a aussi obtenue en soumettant la modification β du glucose à cette même opération. Elle constitue donc l'anhydride du glucose β. Elle cristallise en gros prismes fusibles à 180° et ne fournit pas de produits d'addition.

La constitution de la glucosane a été établie par sa transformation en un méthylglucose qui ne forme pas d'osazone. Celle de la lévoglucosane a pu être fixée en la convertissant par oxydation en une dicétone. La structure moléculaire des deux anhydrides doit être exprimée par les formules suivantes:



Glucosane



Lévoglucosane

M. Pictet montre en terminant comment, de la constitution des deux glucosanes, on peut déduire la configuration des deux formes stéréo-isomériques du glucose.

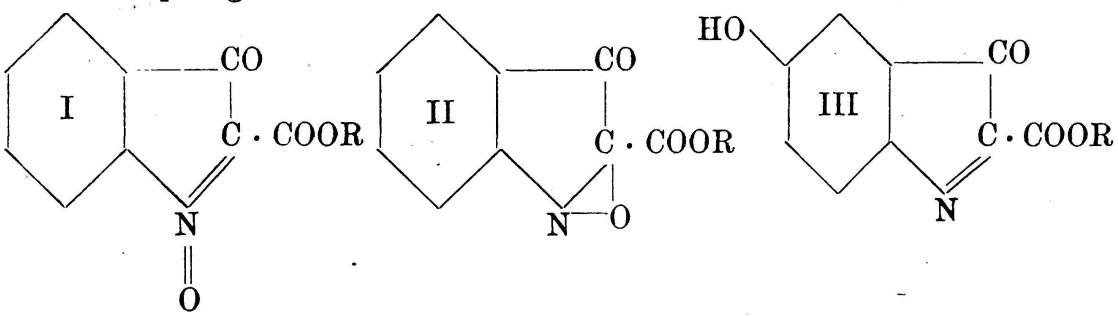
2. P. RUGGLI (Basel) — *Chinoïde Eigenschaften bei Acetylenderivaten.*

Ringförmige Acetylenchinone sind nicht bekannt und wahrscheinlich auch nicht darstellbar. Wir sind also hinsichtlich chinoider Eigenschaften auf „offene" oder „Halbchinone" angewiesen. Hier kommt z. B. die Gruppe $O = C - C \equiv C - C = O$ in Betracht, welche sich im Dibenzoylacetylen $C_6H_5 . CO . C \equiv C . CO . C_6H_5$ vorfindet. Dieser an

sich nur schwach gelbe Körper lässt seinen latenten chinoiden Charakter erkennen, wenn man ihn in Dimethylanilin als benzoider Komponente löst. Es entsteht eine dunkelrote Chinhydronfärbung. Dieselbe ist tiefer als die (orangegelbe) Chinhydronfärbung des analog gebauten Dibenzoyläthylens. Die tiefere Farbe der Acetylenverbindung liesse sich versuchsweise etwa so deuten, dass die Acetylen-Kohlenstoffatome infolge ihrer lockeren Bindung desto mehr Valenzkräfte zur Bindung an den *CO*-Kohlenstoff übrig haben, wodurch letzterer den *CO*-Sauerstoff nur schwach bindet. Die grösseren freien Valenzbeträge am Sauerstoff können unter Zugrundelegung der Pfeiffer'schen Chinhydron-Theorie eine grössere Neigung zur Chinhydronbildung hervorrufen. Allerdings brauchen „Neigung zur Chinhydronbildung" und „Chinhydronfarbe" nicht notwendig parallel zu gehen. Auch erscheint die Acetylenbindung nicht immer ungesättigter als die Äthylenbindung. Versuche zur Synthese von Körpern mit der Gruppierung $C \equiv C - CO - C \equiv C$ gaben bisher nur amorphe Produkte. Einige weiterhin synthetisierte Halogenderivate bestätigten den von Pfeiffer gefundenen Satz, dass Halogensubstitution in der chinoiden Komponente die Chinhydronfarbe vertieft.

3. P. Ruggli (Basel). — *Ueber die Isomerie der Isatogene.*

Aus den nach Pfeiffers Untersuchungen chinoiden Isatogenen (formuliert am Isatogensäureester I) lassen sich durch alkoholische Salzsäure Isomere darstellen, welchen wahrscheinlich die Dreiringformel II zukommt, die seinerzeit von Baeyer für den Isatogensäureester aufgestellt worden war. Diese Isomeren sind hellfarbig, geben nur *ein* Oxim und oxydieren Jodwasserstoff nicht, im Gegensatz zu den chinoiden Formen. Gegen eine Formulierung III, nach welcher eine Wanderung des Sauerstoffs vom Stickstoff in den Kern stattgefunden hätte, spricht das Fehlen von Phenoleigenschaften. — Das Isomere des Isatogensäureäthylesters konnte mein Mitarbeiter A. Bolliger teilweise in die ursprüngliche Form zurückverwandeln.



Bei der von Staudinger als Diphenylnitren $C_6H_5 \cdot CH = N\text{-}C_6H_5$ (O) erwiesenen Verbindung, welche früher als N-Phenyläther des Benzaldoxims $C_6H_5 \cdot CH$—N(O)$\cdot C_6H_5$ formuliert wurde, konnte ich keine Anzeichen für das Vorliegen eines Isomeren finden; wahrscheinlich sind hier die beiden Formen tautomer, wie schon Staudinger annimmt.

4. P. KARRER (Zürich). — *a) Ueber neue Umwandlungsprodukte von Eiweissbausteinen.* — L'auteur a renoncé à donner un extrait de cette première communication.

b) Ueber die Methylierung der Stärke.

Es wird gezeigt, dass sich die Stärke unter geeigneten Bedingungen methylieren lässt. Mit zunehmendem Methoxylgehalt lösen sich die Präparate immer leichter in Wasser und organischen Lösungsmitteln wie Alkohol und Chloroform auf. Gleichzeitig geht ein Verschwinden der Jodreaktion Hand in Hand. Augenscheinlich findet somit bei der Methylierung der Stärke eine „Depolymerisation" statt. Es wird dies so erklärt, dass die Stärke ein an sich unlöslicher Körper ist, der deshalb, ähnlich wie etwa Silber, Kieselsäure oder Zinnsäure nicht echt, d. h. molar aufgelöst werden kann, sondern immer nur bis zu grössern oder kleinern Molekülaggregaten kristallähnlicher Natur. Eine molare Auflösung gelingt erst dann, wenn die Stärke in wirklich lösliche Derivate übergeführt wird. Dies wird durch die Methylierung augenscheinlich erreicht. Molekulargewichtsbestimmungen der methylierten Stärke in Wasser und Chloroform ergaben eine Molekülgrösse, die zwischen 1000 und 2000 liegt. Das Stärkemolekül besteht daher nur aus verhältnismässig wenigen Traubenzuckermolekülen.

5. F. DOBLER (Basel). — *Kinetische Studien an Hydramiden.*

Die Einwirkung von NH_4OH auf aromatische Aldehyde wurde auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli reaktionskinetisch untersucht. Die Messungen wurden in alkoholischer Lösung durchgeführt und die fortschreitende Ammoniakabnahme mit 0,2 *n* HCl und Hämatoxylin-Indikator titriert. Die Hydrobenzamidbildung erwies sich bei 20° mit bemerkenswerter Strenge als bimolekular und strebt einem Gleichgewicht entgegen, während nach der Reaktionsgleichung eine 5-fach molekulare Reaktion zu erwarten gewesen wäre. Dieses ist damit zu erklären, dass sich zunächst Benzaldehydammoniak als Zwischenprodukt bildet, der unter Zusammentritt zweier Moleküle rasch in Hydrobenzamid übergeht. Die Geschwindigkeitsmessungen laufen also auf eine Bestimmung der Zerfallsgeschwindigkeit des Aldehydammoniaks hinaus. Durch Zusätze von Stoffen wie NH_4Cl, C_6H_5COOH wird die Geschwindigkeit wesentlich verändert; in allen Fällen wurde als Ursache eine Änderung der OH'-Konzentration wahrscheinlich gemacht.

Der Einfluss der Konstitution ergab sich aus Messungen an *p-Toluyl-*, *m-Xylyl-*, Anis- und Zimtaldehyd, ferner an *p*- Chlorbenzaldehyd, sowie an *p*-, *m*- und *o*-Nitrobenzaldehyd.

6. K. SCHWEIZER (Bern) — *Physiologisch-chemische Studien an der Hefezelle.*

Der Hefeorganismus ist für chem.-physiol. Versuche sehr geeignet, da er einerseits sehr einfach organisiert ist (Einzeller) und andererseits auch sehr leicht messbare Funktionen aufweist. Man kann z. B. das Hefewachstum durch Messen der abzentrifugierten Hefemenge verfolgen; der Verlauf der Gärung wird am einfachsten durch die Menge entwickel-

ter Kohlensäure demonstriert. Vortragender hat nun versucht, die typischen Vitamindemonstrationen auf die Hefezelle anzuwenden, und es ist ihm gelungen, dieselben zahlenmässig darzustellen. So wie Vögel, die mit geschältem Reis ernährt wurden, Erscheinungen von unvollständiger Ernährung zeigen, so hat das Hefeautolysat, das von den Membranen getrennt wurde, nur einen äusserst minimen Nährwert, wie dies auch für die Membranen allein der Fall ist (immer mit Zuckerlösung zusammen). Gibt man aber die beiden wieder zusammen, so haben sie wieder die gleiche Wirkung wie das ursprüngliche vollständige Autolysat. Diese Gesamtwirkung übertrifft die Summe derjenigen der beiden getrennten Komponenten um das 5-6 fache. — In analoger Weise, wie eine als vollständig erprobte Nahrung das Wachstum von Tieren hemmen kann, wenn sie vorerst auf 120° erwärmt wurde, so ist auch das Hefeautolysat ein weniger günstiger Nährstoff für die Hefe, wenn es vorerst auf 130° erhitzt worden war. — Bekanntlich bildet Brot, das mit Alkohol ausgezogen wurde, nur eine ganz ungenügende Nahrung für Mäuse. Wenn man auch das Hefeautolysat mit Alkohol extrahiert, und sowohl den Rückstand als auch den Extrakt allein zu einer mit Hefe versetzten Zuckerlösung hinzufügt, so werden Kohlensäuremengen entwickelt, deren Summen nur etwa $^1/_2$-$^1/_3$ derjenigen entsprechen, die mit dem Gesamtautolysat erhalten werden. — Wenn man einer gärenden Lösung, die bereits alle notwendigen Stoffe enthält, noch Hefemembranen hinzufügt, so lässt sich keine deutliche Steigerung der Gärwirkung feststellen, während der Zellinhalt dieselbe bis zu einem gewissen Optimum begünstigt. Erhitztes Hefeautolysat wirkt nur wenig beschleunigend, während unter den gleichen Bedingungen die mit Alkohol extrahierten Hefeabbauprodukte eher Hemmung hervorrufen. Der alkoholische Extrakt steigert dagegen die Kohlensäuremenge proportional zu seiner Konzentration. — Vortragender will nur obige Tatsachen festgestellt wissen, vermeidet es aber vorläufig, von Vitaminwirkungen zu sprechen.

7. Ernst Waser (Zürich). — *Zur Kenntnis der Fleischbrühe.*

1. Aus Fleischbrühe, die durch Einlegen von fein zerhacktem, von Fett, Sehnen und Bindegewebe befreitem Rindfleisch in siedendes Wasser und zweistündiges Kochen gewonnen worden war, liess sich durch Ausfrieren, Konzentrieren und Trocknen im Hochvakuum über P_2O_5 ein sehr hygroskopisches, unter gewissen Vorsichtsmassregeln aber fein pulverisierbares Dauerpräparat gewinnen. Dieses Präparat liess sich unter Luftabschluss jahrelang aufbewahren und ergab beim Wiederauflösen in Wasser eine gute und geschmacklich einwandfreie Fleischbrühe. Bei älteren Präparaten schien sich der Geschmack ein wenig in der Richtung nach Fleischextrakt zu verschieben.

2. Durch erschöpfende Extraktion mit absolutem Alkohol bei 40° wurde dieses Dauerpräparat in einen alkohollöslichen, stark sauer reagierenden und schmeckenden und sehr hygroskopischen Teil (ca. 31 %)[1]

[1] Die Zahlen beziehen sich, soweit nichts anderes bemerkt ist, auf Trockensubstanz.

und in einen in absolutem Alkohol unlöslichen, neutralen, nicht hygroskopischen und staubfein pulverisierbaren Teil (ca. 69 %) zerlegt.

Es zeigte sich, dass sich die Geschmacksstoffe zur Hauptsache in dem alkoholunlöslichen Teil befanden. Im Alkoholextrakt konnte höchstens eine anscheinend zum vollen Fleischbrühegeschmack gehörige, säuerlich schmeckende Komponente enthalten sein.

3. Aus der alkoholischen Lösung liess sich beim Eindampfen im Vakuum eine Kristallfraktion isolieren, die zu ungefähr 51 % aus Chloriden, im übrigen aus Kreatin und Kreatinin zusammengesetzt war und geschmacklich keine Bedeutung besass.

4. Der alkoholische Extrakt bestand zu 20 % aus anorganischen und zu 80 % aus organischen Stoffen. Diese Fraktion wurde namentlich auf ihren Gehalt an *N*-freien, organischen Säuren untersucht und es wurde gefunden, dass sie ca. 52 % Milchsäure, 4,5 % Essigsäure und 0,1 % Ameisensäure enthielt. Der schwach säuerliche Geschmack von frischer Fleischbrühe dürfte sehr wahrscheinlich auf das Vorhandensein freier Milchsäure zurückzuführen sein. Die weitere, nicht vollständige Untersuchung ergab einen Gehalt von etwas über 9 % Gesamtstickstoff, 1 % Ammoniak, 1,8 % Gesamtkreatinin, 3 % Purinbasen (Schätzung), 0 6 % Glutaminsäure, 0,5 % KCl und völlige Abwesenheit von Phosphorverbindungen.

5. Der alkoholunlösliche Teil des festen Fleischbrühpulvers war zu 25 % aus Mineralstoffen und zu 75 % aus organischen Stoffen zusammengesetzt. Er enthielt den grössten Teil der in der ursprünglichen Fleischbrühe vorkommenden anorganischen Bestandteile (69 %), sämtliche Phosphorverbindungen, 72 % des ursprünglichen Gesamtstickstoffs, 82 % der Glutaminsäure und 59 % der Purine. Die quantitative Analyse wurde, da die folgende Fraktion viel wichtiger war, nicht vollständig ausgeführt. Sie ergab einen Gehalt von fast 19 % Milchsäure, 3 % Essigsäure, 0,1 % Ameisensäure, 1,1 % Glutaminsäure, 3,8 % Gesamtkreatinin, 12 % Gesamtstickstoff (hauptsächlich aus Eiweisskörpern), 5,7 % Gesamtphosphor und 0 5 % Chlor.

6. Mit Hilfe der Dialyse durch Pergament gegen reines Wasser liess sich der alkoholunlösliche Teil der festen Fleischbrühe in eine Reihe von Fraktionen zerlegen. Dabei wurde die überraschende Beobachtung gemacht, dass nur die zuerst dialysierenden Stoffe Träger des charakteristischen Fleischbrühgeschmacks sind, während die später dialysierenden Stoffe und der nicht dialysierende Teil (Eiweisskörper, Albumosen, usw.) fast oder gar nicht mehr fleischbrühähnlich schmeckten. Im Hauptversuch wurde daher der alkoholunlösliche Teil nur solange der Dialyse unterworfen, bis angenommen werden konnte, dass die Hauptmenge der Geschmacksträger die Pergamentmembran passiert hatten (ca. 37 % der angewandten Substanzmenge), hierauf unterbrochen und der nicht dialysierte Rest als Fraktion für sich untersucht.

7. Das erste Dialysat schied beim Konzentrieren im Vakuum eine kleine Fraktion von Kristallen aus, die zu 90 % aus Kalium- und Calcium-Phosphaten bestand, während der Rest auf Kreatin und Kreatinin

entfiel. Die Gesamtmenge dieser Fraktion betrug 3,8 % der der Dialyse unterworfenen Substanzmenge.

8. Das erste Dialysat stellte sich nach dem völligen Trocknen im Hochvakuum als ein staubfein pulverisierbares, luftbeständiges, spielend in Wasser lösliches und schwach gelblich gefärbtes Pulver dar. Es wurde einer möglichst genauen Analyse unterworfen, die hauptsächlich die vorhandenen organischen Stoffe betraf. Es wurden etwas über 88 % der organischen Bestandteile identifiziert; für den Rest, der sich wahrscheinlich aus Fleischsäure, Phosphorfleischsäure, Inosinsäure, Inosin, Carnin und ähnlichen Stoffen zusammensetzte, fehlten die Bestimmungsmethoden.

Diese geschmacklich wichtigste Fraktion, die einen sehr reinen und ausgeprägten Fleischbrühegeschmack besass, zeigte eine relativ einfache Zusammensetzung: sie bestand zu fast gleichen Teilen aus anorganischen (47 %) und organischen (53 %) Stoffen.

Von den Aschebestandteilen wurden Chlor und Phosphor bestimmt und gefunden, dass ca. 10 % der Mineralstoffe aus KCl, der Rest zur Hauptsache aus Phosphaten neben wenig Carbonaten und ev. Sulfaten und Nitraten bestand. Es war sehr viel Kalium, viel Calcium, wenig Natrium und Magnesium vorhanden.

Die organische Materie dieser Fraktion war etwas reichhaltiger zusammengesetzt. In Prozenten der Gesamtmenge der organischen Stoffe wurden gefunden: Taurin oder Cystin (Mittelwert) 1,6 %, Ammoniak 4,4 %, Kreatinin 2,7 %, Kreatin 5,4 %, Hypoxanthin 1,4 %, Carnosin 16,6 %, Methylguanidin 1,3 %, Glutaminsäure 7 %, Ameisensäure 1,4 %, Essigsäure 23,9 %, Milchsäure 12,9 %, organisch gebundener Phosphor als solcher 2,4 %, und in seiner Zugehörigkeit nicht aufgeklärter Stickstoff 7,2 %. Sowohl die sauren, wie die basischen Bestandteile sind in freiem Zustande angenommen und berechnet.

Es zeigte sich, dass die Hauptmenge der Reinasche (87 %) die im alkoholunlöslichen Teile enthalten war, sich hier wieder vorfand, ferner alles Chlor, 75 % des anorganisch gebundenen, 48 % des organisch gebundenen Phosphors, die gesamte Glutaminsäure. Die übrigen im alkoholunlöslichen Teile anwesenden Substanzen, vor allem der Grossteil der organischen Stoffe, alle Eiweisskörper, die meisten Stickstoffverbindungen, Gesamtkreatinin und Purin waren bei der Dialyse im Pergamentbeutel zurückgeblieben und fanden sich in der nicht dialysierten Fraktion.

Man dürfte also mit der Ansicht kaum fehlgehen, dass die zuletzt erwähnten Stoffe und Stoffgruppen am Fleischbrühegeschmack keinen oder wenigstens keinen wesentlichen Anteil haben und dass dieser charakteristische Geschmack einigen wenigen organischen Stoffen zusammen mit anorganischen Verbindungen seine Entstehung verdankt.

9. Der nicht dialysierte Anteil der alkoholunlöslichen Fleischbrühfraktion, ein neutral reagierendes, in trockenem Zustande nicht hygroskopisches und aus 95 % organischen, 5 % anorganischen Stoffen bestehendes Substanzengemisch, bot infolge seiner fast völligen Geschmack-

losigkeit wenig Interesse. Es bestand hauptsächlich aus hochmolekularen, kolloiden Körpern der Eiweissgruppe, doch enthielt es, da die Dialyse nicht erschöpfend war, naturgemäss auch noch andere, niedrig molekulare Substanzen, die indessen nicht in Beziehung zu den Geschmacksstoffen der Fleischbrühe stehen.

8. F. Fichter (Basel). — *Elektrochemische Oxydation der Aminosäuren.*

Die in der Literatur zu findenden Behauptungen von der Möglichkeit einer Art Kolbe'scher Synthese mit Glykokoll, die zur Bildung von Aethylendiamin führen sollte, sind auf unvollkommene Beobachtungen zurückzuführen. In Wirklichkeit werden die aliphatischen Aminosäuren vom elektrochemischen Sauerstoff tiefgreifend oxydiert, indem sofort Ammoniak abgespalten wird. Dieses reagiert im Falle des Glykokolls mit dem ebenfalls entstehenden Formaldehyd unter Bildung von Methylamin und seinen Homologen, deren Gemisch von den ältern Autoren für Aethylendiamin angesehen wurde.

9. A. Stoll (Basel). — *Zur Kenntnis der Mutterkornalkaloide.*

Die lange Reihe von Untersuchungen, welche die Isolierung des aktiven Prinzips des Mutterkorns (Secale cornutum) erstrebten, nimmt ihren Anfang zu Beginn des 19. Jahrhunderts. Das Ziel dieser Arbeiten wurde in den letzten Jahrzehnten um so eifriger verfolgt, als erkannt wurde, dass die Wirksamkeit der Droge und daraus bereiteter Extrakte von äusseren Faktoren (Herkunft, Alter, Aufbewahrung) abhängig ist und starken Schwankungen unterliegt, was natürlich eine exakte Dosierung von unreinen Mutterkornpräparaten zu therapeutischen Zwecken sehr erschwert. — Die grosse Zersetzlichkeit der wirksamen Substanz, ihr komplizierter chemischer Aufbau und ihre starke Verdünnung in der Droge mit einer grossen Menge von Extraktivstoffen erklären die grosse Verschiedenheit in den meist fehlgehenden Untersuchungsergebnissen früherer Autoren, die bald Basen, bald Säuren, bald fettes Öl, bald Harz für das wirksame Prinzip ansprachen. Erst die schönen Unterzuchungen von Tanret und später von Kraft und von Barger führten su zwei wohl definierten für Mutterkorn spezifischen Alkaloiden, dem physiologisch unwirksamen Ergotinin $(C_{35} H_{39} N_5 O_5)$ und zu dessen Hydrat, dem stark wirksamen Hydroergotinin oder Ergotoxin $(C_{35} H_{41} N_5 O_6)$. Diesem amorphen Alkaloid scheint jedoch die Mutterkornwirkung nicht in vollem Masse zuzukommen; man betrachtete in den letzten 15 Jahren, wohl unter dem Einfluss der erfolgreichen Adrenalinforschung, einfachere, adrenalinartige Substanzen, namentlich die biogenen Amine Tyramin und Histamin als die Hauptträger der Mutterkornwirkung.

Entgegen dieser heute noch verbreiteten Anschauung versuchte der Vortragende vor etwa $2^1/_2$ Jahren, auf Grund pharmakologischer Erwägungen[1] den Träger der spezifischen Mutterkornwirkung in der Form

[1] Siehe das Referat unter den Mitteilungen der medizinisch-biologischen Sektion in diesen Verhandlungen: K. Spiro und A. Stoll, „Über die wirksamen Substanzen des Mutterkorns".

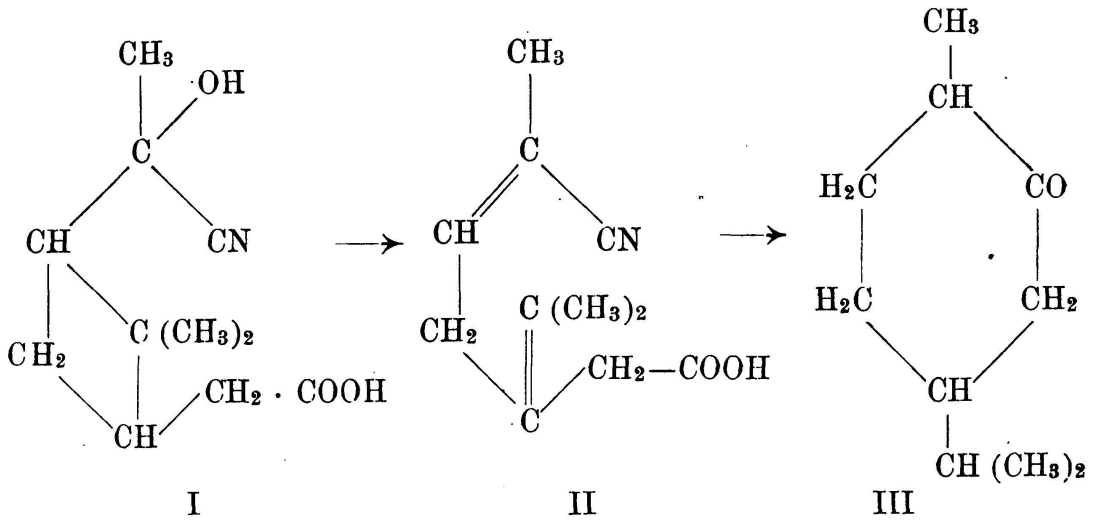
eines hochmolekularen Stoffes, eines Alkaloides, zu fassen. Das ist unter Anwendung einer neuen und eigens dazu geschaffenen Methode zur Isolierung von Pflanzenalkaloiden[1] auch gelungen. — Das bisher noch unbekannte Alkaloid, das mit „*Ergotamin*“ bezeichnet wurde, besitzt die für Mutterkorn spezifische langanhaltende kontrahierende Wirkung auf die glatte Muskulatur und entfaltet sie am empfindlichen isolierten Meerschweinchendarm oder -uterus noch in einer Verdünnung von 1 : 10 bis 20 Millionen. Die freie Base Ergotamin zeigt im Gegensatz zu Ergotoxin, dessen Kristallisation bisher nie gelang, eine ausgesprochene Kristallisationsfähigkeit. Sowohl die Base, wie die durchwegs schön kristallisierenden Ergotaminsalze zeigen eine selten beobachtete Fähigkeit, in mannigfaltiger Weise mit organischen Kristallösungsmitteln zu kristallisieren und diese oft selbst im Hochvakuum in der Wärme nur langsam abzugeben. In der Zusammensetzung steht Ergotamin etwa in der Mitte zwischen Ergotoxin und Ergotinin, doch sprechen die Resultate einer längeren Reihe von gut übereinstimmenden Analysen für eine wasserstoffärmere und stickstoffreichere Formel, nämlich für $C_{34} H_{37} N_5 O_{5\frac{1}{2}}$ oder vielleicht auch $C_{68} H_{74} N_{10} O_{11}$. Ergotamin steht dem Ergotoxin in mancher Hinsicht, wie z. B. in der Löslichkeit und der schwachen optischen Drehung nahe; doch unterscheiden sich die beiden wiederum stark in der Zusammensetzung und den Eigenschaften ihrer einfachsten Sulfate und Phosphate, im Zersetzungspunkt und vor allem in ihrem Verhalten beim Kochen mit Holzgeist, wobei Ergotoxin in Ergotinin, Ergotamin dagegen in ein bisher unbekanntes Derivat, das „*Ergotaminin*“ übergeht. Dieses weist wie Ergotinin eine sehr hohe optische Drehung $\left(\left[\alpha\right]_D^{20}$ in Chloroform = etwa $350^0\right)$ auf, kristallisiert jedoch anders und ist viel schwerer löslich als Ergotinin. An Hand einer vergleichenden Tabelle und durch herumgereichte Präparate und Kristallmikrophotographien wurden die Ausführungen des Vortragenden ergänzt.

10. L. Ruzicka (Zürich). — *Zur Kenntnis des Camphers und Pinens* (bearbeitet gemeinsam mit *H. Trebler*).

Um eine gelinde Methode für den Aufbau der unbeständigen bicyclischen Ringsysteme der Terpenreihe zu gewinnen, wurde Homocamphersäureester mit Natrium kondensiert, wobei Camphocarbonester entstand. Ein Versuch, den für die analoge Reaktion in der Pinengruppe geeigneten Homopinocamphersäureester zu synthetisieren, ergab bei der Wasserabspaltung aus dem Cyanhydrin der Pinonsäure (I) unter Oeffnung des Vierrings eine aliphatische Verbindung (II), die nach der Verseifung, Reduktion und Behandlung des gesättigten Dicarbonesters mit Natrium Tetrahydrocarvon (III) lieferte.

---

[1] Siehe besonders ✠ Patent Nr. 79879 (1918) und Nr. 86321 (1919).



Ferner wurde die Destillation quartärer Ammoniumbasen zum ersten Male für die Herstellung von Terpenen benützt und so aus Bornyltrimethylammoniumhydroxyd reines Bornylen und aus Pinocamphyltrimethylammoniumhydroxyd reines Pinen erhalten.

11. A. Berthoud (Neuchâtel). — *Recherches sur les propriétés physiques du trioxyde de soufre.*

Les recherches ont porté particulièrement sur les constantes critiques, la tension superficielle, la densité, la tension des vapeurs du trioxyde de soufre liquide, à diverses températures. L'ensemble des résultats indique que le trioxyde de soufre est associé à l'état liquide. Le coefficient d'association, calculé par la méthode de Ramsay et Shields est d'environ 1,40 entre 19° et 78°. Le rapport de Trouton, de la chaleur moléculaire de vaporisation à la température absolue d'ébullition, a une valeur très élevée (32,5) qui caractérise un liquide dont le degré d'association diminue rapidement à mesure que la température s'élève.

Au cours de ces recherches, il a été constaté, une fois de plus, que des traces d'humidité provoquent la transformation de la forme α, qui fond à 16°, en la substance ayant l'aspect d'amiante et qu'on désigne ordinairement comme forme β. Dans plusieurs opérations où des précautions minutieuses ont été prises pour éviter l'humidité, une partie seulement de la substance s'est transformée après quelques jours. Dès lors, soit depuis environ deux ans, la préparation n'a pas varié. Elle présente donc toujours la forme β en équilibre, soit avec le liquide, soit avec la forme α, suivant que la température ambiante est supérieure ou inférieure à 16°. Cela montre clairement que la substance désignée comme forme β n'est pas simplement, comme on l'admet ordinairement, une modification du trioxyde de soufre. Conformément à l'opinion déjà émise par Weber (1886) et par Rebs (1889), mais combattue par Marignac, ce doit être un produit d'hydratation, tout à fait remarquable par la très minime quantité d'eau qu'il contient.

Il est à remarquer enfin que ce n'est pas un individu chimique déterminé. Elle n'a pas, en particulier, un point de fusion déterminé.

12. L. Reutter de Rosemont (Genève). — *Tableaux comparatifs des réactions spécifiques aux principaux alcaloïdes, huiles, glucosides, principes amers, essences, baumes et résines officinaux.*

L'auteur de cette communication fit circuler dans l'auditoire des tableaux se rapportant à la recherche qualitative des principaux principes actifs, retirés des plantes, afin de faciliter aux toxicologues et aux chimistes s'adonnant à la recherche de ces corps le travail énorme qu'ils ont à parfaire dans des mélanges à analyser, voire même dans celui destiné à déceler leurs falsifications.

Ces tableaux qui ne peuvent être publiés ici, paraîtront in extenso dans son „Traité de Matière médicale et de Chimie végétale“ qui attend une baisse du papier pour être mis sous presse.