

Chemische Sektion

Autor(en): **Fichter, Fr. / Pictet, Amé / Schaer, Ed.**

Objekttyp: **AssociationNews**

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

Band (Jahr): **94 (1911)**

PDF erstellt am: **20.09.2024**

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

III

Chemische Sektion

zugleich Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.

Sitzung : Dienstag den 1. August 1911

Präsidenten : Herr Prof. Fr. Fichter (Basel).

» Amé Pictet (Genf).

» Ed. Schær (Strasburg).

Sekretär : » Dr J. Schmidlin (Zürich).

1. M. E. CARDOSO (Genève) : Constantes critiques des gaz.

L'auteur expose sommairement le principe de la méthode¹ qui lui a permis de reviser les constantes critiques (température, pression) d'un certain nombre de gaz. Les résultats obtenus sont les suivants :

<i>Auteurs</i>	<i>Gaz</i>	<i>t_c (cent.)</i>	<i>p_c (atm.)</i>
Cardoso et E. Arni	C ₂ H ₄	9.5	50.8
» »	N ₂ O	36.5	71.95
» »	H ₂ S	100.4	89.30
Cardoso et R. Bell	CO ₂	31.0	73.0
» »	C ₂ H ₆	32.1	49.0
» »	SO ₂	157.15	77.95
Cardoso et M. le Dr G. Baume	C ₂ N ₂	128.3	59.8
» »	C ₂ H ₂	35.5	61.7
Cardoso et A. Germann	HCl	51.3	83.7

L'auteur a étudié l'opalescence critique à l'aide d'un petit agitateur électromagnétique qui lui permettait d'agiter le gaz comprimé et chauffé. Pour les gaz C₂H₄, N₂O, CO₂, C₂H₆,

¹ *Arch. des Sc. phys. et nat.*, XXX, 1910.

C_2N_2 , C_2H_2 , NH_3 , qu'il a étudiés, il a trouvé que l'opalescence commence à quatre ou cinq dixièmes de degré au-dessous du point critique et prend fin au point critique lui-même.

Il considère le phénomène de l'opalescence comme un phénomène purement mécanique. Il pense que l'opalescence est due à l'émulsion des deux phases liquides et gazeuses se produisant en raison des densités très voisines.

Pour terminer, l'auteur rend compte d'un certain nombre d'expériences qu'il a effectuées pour vérifier la loi du diamètre rectiligne du voisinage du point critique¹. Le gaz choisi a été SO_2 . Dans ces recherches il a obtenu un diamètre qui se courbe au voisinage du point critique. Il en résulte que la densité critique est abaissée d'environ 1 % (0,513 au lieu de 0,520). Cette incurvation peut être due au dispositif expérimental utilisé ou à l'idée que l'on se fait de l'état critique. Dans le premier cas on pourrait l'attribuer à plusieurs causes parmi lesquelles il signale : l'entraînement de vésicules dans la phase gazeuse, de très légères différences de température dans l'étuve ou enfin, bien que cela paraisse moins probable, des retards de vaporisation. L'auteur a engagé actuellement des expériences afin d'élucider cette question. Au point de vue théorique, il se propose, avec la collaboration de M. le Dr G. Baume, de relier l'étude de ce phénomène à certaines considérations déduites de l'équation d'état.

2. MM. Georges BAUME et F.-Louis PERROT (Genève) : *Sur le poids atomique du chlore.*

M. G. Baume a entrepris, en collaboration avec M. F.-Louis Perrot, une nouvelle série de déterminations rapides et précises du poids atomique du chlore, en combinant avec l'acide chlorhydrique gazeux une quantité connue d'ammoniac liquide.

Le principe de la méthode et l'appareil lui-même dérivent directement de ceux que l'auteur a réalisés pour la détermination des courbes de fusibilité des mélanges gazeux², en met-

¹ Cf. E. Cardoso, *Arch. des Sc. phys. et nat.*, t. XXVIII, 1909, p. 392.

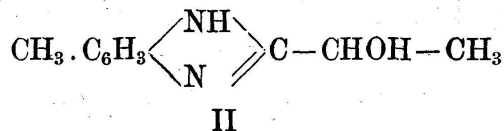
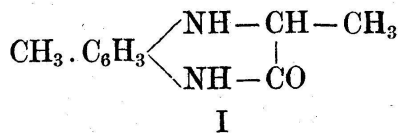
² G. Baume, *Journ. chim. phys.*, t. 9, p. 245, 1911.

tant à profit la faible volatilité de certaines combinaisons d'addition fournies par les gaz liquéfiés ($\text{NH}_3\text{-HCl}$, etc.) après refroidissement convenable du système étudié. L'appareil, entièrement construit en verre soudé, comprenait : 1° un système générateur et purificateur (chimique et physique) des deux gaz étudiés, que des liquéfactions et fractionnements successifs amenaient rapidement à l'état de pureté nécessaire (1 : 10.000) ; 2° deux ballons jaugés, permettant de mesurer des masses connues de gaz grâce au manomètre joint à l'appareil ; 3° un tube-laboratoire en verre épais, de forme un peu spéciale, comportant un robinet tenant parfaitement le vide et des pressions de quelques atmosphères, ainsi qu'un joint plat rodé permettant de le réunir au reste de l'appareil ou de l'en séparer facilement¹. Des pesées convenables de ce tube — d'abord vide, puis avec une quantité approximativement connue de NH_3 liquide (par voie volumétrique), puis après addition de HCl , et enfin après élimination de l'excès de NH_3 qui s'y trouve contenu — permettent de calculer aisément la valeur du rapport $\text{NH}_3 : \text{HCl}$; d'où la valeur du poids atomique du chlore, rapporté à N et à H.

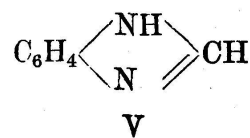
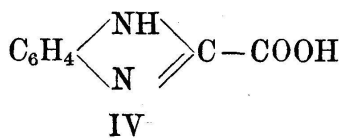
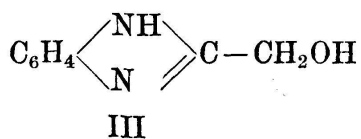
Les premiers résultats dont l'auteur rend compte sont satisfaisants ; ils conduisent à la valeur $\text{Cl} = 35.466$ (pour $\text{N} = 14.010$ et $\text{H} = 1.0076$), très voisine de celles qu'ont fourni jusqu'à présent les meilleures déterminations. La même méthode semble applicable à plusieurs autres systèmes ammoniacaux, en raison de la concordance des premiers résultats ; les auteurs reviendront prochainement sur ce point.

3. Herr Dr. BISTRZYCKI : *Zur Kenntnis der o-Diamine.*

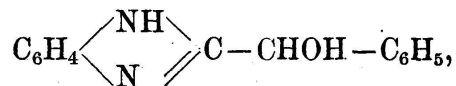
M. Georgescu hat 1892 durch Erhitzen von *o*-Diaminen mit Oxysäuren in wässriger Lösung Verbindungen hergestellt, die er als Chinoxalinabkömmlinge betrachtete. Dem Produkt aus *o*-Toluyldiamin und Milchsäure z. B. erteilte er die Formel I. Hinsberg hat indessen nachgewiesen, dass diese Formel einer Verbindung zukommt, die von der Georgescus ganz verschieden ist, und hält für letztere die Formel II für wahrscheinlich.



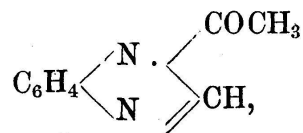
Gemeinsam mit G. Przeworski hat der Vortragende zunächst die Darstellung der Verbindungen von Georgescu erheblich vereinfacht und sodann experimentell festgestellt, dass die Auffassung Hinsbergs bezüglich dieser Körper die richtige ist. Das Produkt aus *o*-Phenylendiamin und Glykolsäure hat die Formel III, weil es sich zu einer Carbonsäure (IV) oxydieren lässt, die leicht in Benzimidazol (V) überführbar ist:



Ähnlich lässt sich der Körper aus *o*-Phenylendiamin und Mandelsäure,



zu einem Keton oxydieren, das als solches charakterisiert wurde. Für die Verbindungen, die aus Oxysäuren mit einem tertiären alkoholischen Hydroxyl erhalten wurden, z. B. aus der Benzilsäure, konnte der Nachweis, dass auch sie Benzimidazol-Abkömmlinge seien, bisher nicht streng geführt werden. Bei Gelegenheit dieser Untersuchungen wurde festgestellt, dass die einfachsten Benzimidazole, die bis jetzt als nicht acetylierbar galten, in der Iminogruppe durch Kochen mit Essigsäureanhydrid ganz leicht acetyliert werden; doch sind die entstehenden Acetylprodukte, z. B.

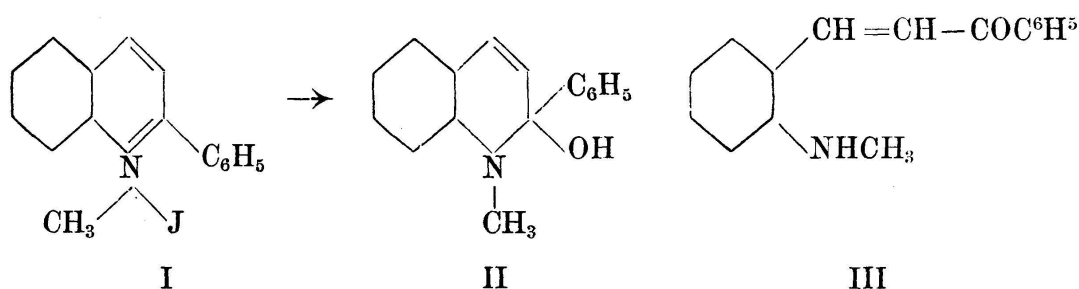


sehr leicht verseifbar.

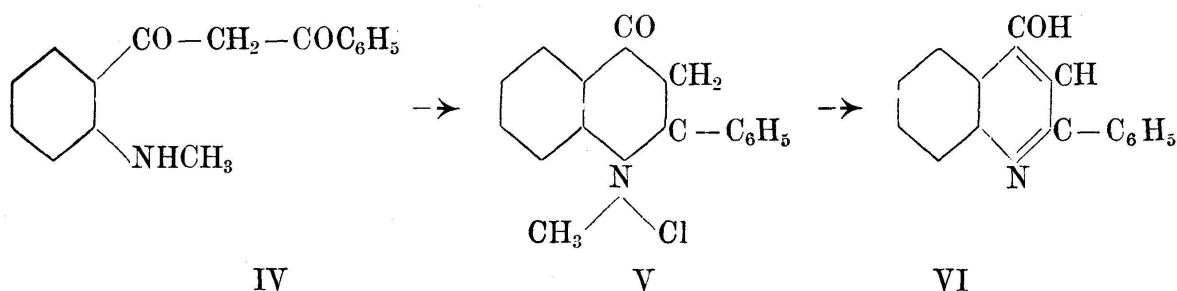
4. Herr Dr. A. KAUFMANN: *Zur Chinolon-oxydation.*

In den Berichten (44.680) haben A. Kaufmann und P. Strübin gezeigt, dass 2 Chinolanole sich allmählig unter Oeffnung des

Pyridinrings in isomere Zimmtaldehydderivate umlagern. Verfasser hat die Untersuchung nunmehr auf 2 substituierte Chinolinderivate ausgedehnt. Aus 2 Phenyl-chinolinjodmethylat (I) entsteht unter dem Einfluss von Alkalien ein Körper, der alle Eigenschaften einer Pseudobase besitzt und dem also nach den bisherigen Kenntnissen die Carbinolformel (II) resp. die Formel eines *o*-Methamino-zimetsäure-phenyl-ketons (III) zugeschrieben werden muss. Die Leichtigkeit, mit der die Pseudobase ein normales Anil bildet, macht letztere Formel wahrscheinlicher.

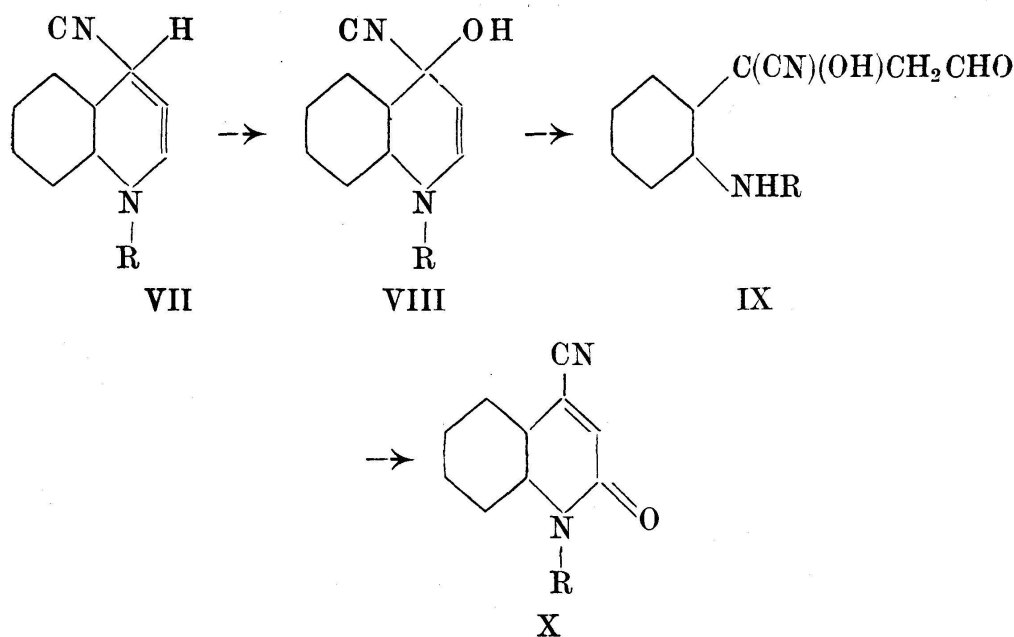


Die Pseudobase ist unbeständig und leicht oxydabel. Mit alkalischer Ferricyanidlösung bildet sich ein sehr beständiges Oxydationsprodukt der Zusammensetzung $C_{16}H_{15}O_2N$. Schmp. 123° . Dasselbe ist leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und bildet unter Wasseraustritt Salze einer neuen sauerstoffhaltigen Base. Das Chlorid $C_{16}H_{14}NOCl$, Schmp. 237° , spaltet beim Erhitzen auf 250° Chlormethyl ab und geht in 4 Oxy-2-phenyl-chinolin Schmp. 256° über. Der Verlauf der Reaktion kann durch Formel III—VI ausgedrückt werden.



Früher haben A. Kaufmann und A. Albertini festgestellt, dass aus den quartären Salzen des Chinolins mit Cyankalium stets 4 Cyanchinolane entstehen, die sehr leicht zu 4 Cyan-2-

chinolonen oxydiert werden. Es oxydiert sich demnach zuerst das 4-ständige Wasserstoffatom zur Hydroxylgruppe, dann lagert sich Wasser an die Aethyldoppelbindung an, wobei wiederum ein Derivat des Zimtaldehyds entsteht. Der Aldehyd oxydiert sich zur Säure und schliesslich erfolgt unter Eliminierung von zwei Molekülen Wasser der Ringschluss und Chinolonbildung (Formel VII—X)



Auf diese Weise kann jede Chinolon-Oxydation einheitlich erklärt werden. Es lagert sich also stets in erster Phase das vom Stickstoff abdissoziierte Hydroxyl in 4-Stellung um, und hierauf erfolgt die Wasseranlagerung an die 2-3 Aethyldoppelbindung etc. So erklärt sich auch, warum bei 2-substituierten Chinolinen bei der Oxydation 4-Oxy-chinolin-derivate entstehen. Es erübrigt, die wirkliche intermediäre Bildung von 4-Chinolanolen experimentell eindeutig nachzuweisen, event. zu zeigen, dass sie nicht mit den Pseudobasen identisch sind.

5. Dr Frédéric REVERDIN : *Nitration de quelques acyl-p-anisidines.*

Des recherches antérieures, faites avec divers collaborateurs, ont montré que, lors de la nitration des dérivés benzoylés du p-aminophénol et de la p-anisidine, il entre souvent un groupe

« nitro » dans le résidu « benzoyle ». Cette observation a engagé l'auteur à examiner comment se comporteraient à la nitration des dérivés dans lesquels la substitution existe déjà dans le résidu « benzoyle » et de déterminer en même temps, si la position du groupe « nitro » dans ce résidu, aurait une influence sur la nature des produits obtenus et sur la facilité avec laquelle se formeraient en particulier les dérivés les plus nitrés. L'auteur a étudié dans ce but les trois nitrobenzoyl-p-anisidines :



(NO₂ en ortho, meta et para).

Ces trois composés sont en jolies aiguilles légèrement jaunes et plus ou moins verdâtres ; le dérivé « ortho » fond à 170°, le « meta » à 174°5 et le « para » à 197°.

La nitration a été faite avec des acides nitriques de $D = 1.52$ et 1.4, soit seuls, soit en présence d'acide acétique. Il s'est formé, suivant les conditions, des dérivés mononitrés dans le noyau (orange), dinitrés (jaune citron à jaune pâle) et trinitrés (blancs). Leur constitution a été établie par l'examen de leurs produits de saponification au moyen de l'acide sulfurique. On a obtenu avec les trois combinaisons isomères des produits semblables quant à la position des groupes « nitro » du noyau, produits qui sont principalement des dérivés de la mononitro-3-p-anisidine, de la dinitro-2-3- et de la trinitro-2-3-6-p-anisidine.

Si on compare ces essais au point de vue de leurs résultats, avec ceux qui ont été faits précédemment, dans les mêmes conditions, avec la benzoyl-p-anisidine, on constate que dans la nitration des nitro-benzoyl-p-anisidines avec l'acide nitrique de $D = 1.52$, on obtient directement, en quantités plus ou moins grandes, les dérivés trinitrés dans le noyau ; dans les mêmes conditions, la benzoyl-p-anisidine n'en fournit qu'une très petite quantité et on est obligé d'opérer la nitration en deux phases pour arriver à un résultat analogue. Le groupe

« nitro » du résidu « benzoyle » favoriserait donc la nitration, soit par la concentration de l'acide qui doit rester plus élevée, soit par l'acidité qu'il confère à la molécule. La présence de ce groupe ainsi que sa position paraissent, en revanche, être sans influence sur les positions des groupes « nitro » introduits dans le noyau, qui sont, d'une manière générale, les mêmes.

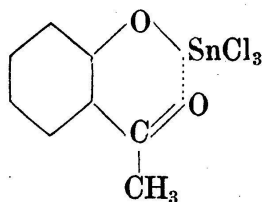
La saponification des dérivés obtenus présente des différences notables. Tandis que tous les dérivés de l'*o*-nitrobenzoyl-*p*-anisidine et les dérivés trinitrés dans le noyau des trois isomères sont facilement saponifiables par le procédé habituel qui consiste à chauffer pendant une heure au bain-marie leur solution dans l'acide sulfurique concentré, les dérivés mono- et dinitrés dans le noyau des *m*- et *p*-nitrobenzoyl-*p*-anisidines sont difficilement saponifiables ; on est obligé pour les saponifier d'ajouter de l'eau, goutte à goutte, à leur solution sulfurique ou sulfurique et acétique et de chauffer au bain-marie jusqu'à huit à douze heures.

La position du groupe « nitro » dans le résidu « benzoyle » paraît donc avoir une influence sur la stabilité de ces composés envers l'acide sulfurique concentré.

6. Herr Prof. Dr. PFEIFFER: *Zur Kenntnis der Farblacke.*

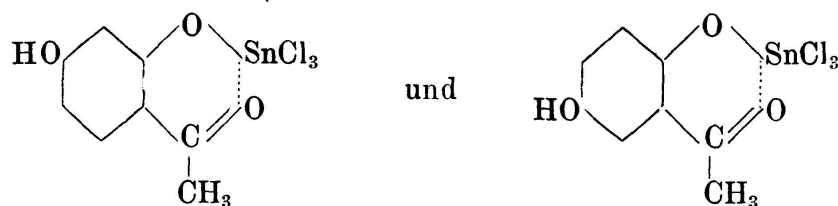
Es ist dem Vortragenden gelungen, chemisch reine Farblacke und farblackähnliche Substanzen darzustellen, die sich von Oxyketonen und Oxychinonen ableiten. Sie erwiesen sich, entsprechend der Tschugaeff-Werner'schen Theorie, als innere Komplexsalze; ihre Farben sind auf intramolekulare Halochromieerscheinungen zurückzuführen.

Aus *o*-Oxyacetophenon entsteht durch Einwirkung von Zinn-tetrachlorid die fast farblose Verbindung:

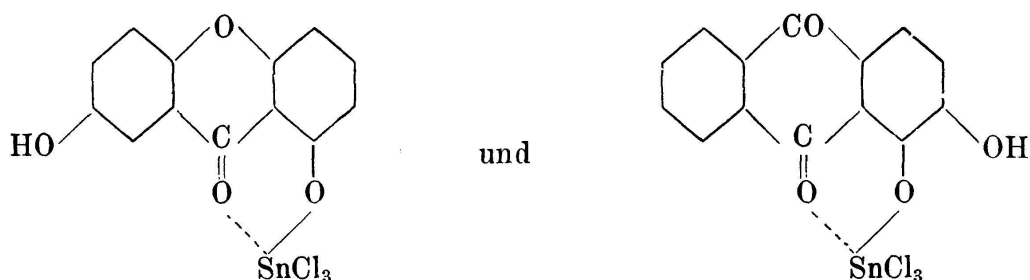


m-Oxyacetophenon und *p*-Oxyacetophenon geben, entsprechend

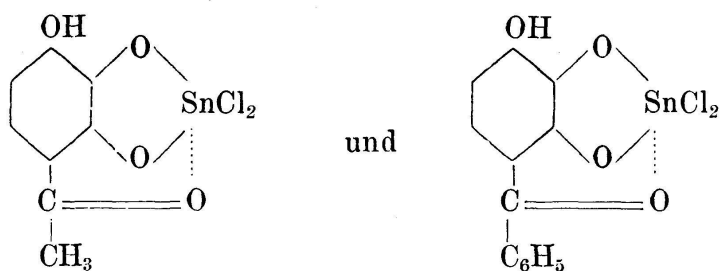
der Theorie, keine Zinnsstitutionsprodukte. Den Zinnverbindungen des Resacetophenons (gelbstichig) und Chinacetophenons (ausgesprochen gelb) kommen die Formeln



zu; ihnen schliessen sich die Verbindungen des Euxanthons (orangefarben) und Alizarins (violettschwarz) an :



Der violettschwarze Alizarinkörper geht an der Luft in ein gelboranges Hydrat über, von dem sich der leuchtend orangefarbene, chlorfreie Zinnlack des Alizarins ableitet. Die Zinnverbindungen des Gallacetophenons (tiefgelb) und Gallobenzophenons (orangefarben) erwiesen sich als Disubstitutionsprodukte der Formeln :



7. Amé PICTET et Louis RAMSEYER (Genève) : *Sur un hydrocarbure retiré de la houille.*

Les auteurs ont cherché à retirer de la houille des composés définis et à établir leur nature chimique. Ils ont employé pour cela deux méthodes : l'extraction par les dissolvants organiques et la distillation sous pression réduite.

En traitant 200 k. de houille pulvérisée (provenant de Mont-rambert, Loire) par le benzène bouillant, ils ont obtenu environ 300 gr. d'un liquide brun foncé, qu'ils ont soumis à la distillation fractionnée sous une pression de 10 mm. L'analyse a montré que toutes les fractions (entre 110° et 265°) possèdent une composition identique, correspondant à la formule brute $C_{13}H_{16}$. Le poids moléculaire de la fraction la plus basse répond à cette formule simple ; celui des fractions suivantes s'élève graduellement, pour devenir presque double dans la fraction supérieure. On a donc affaire à un mélange de l'hydrocarbure $C_{13}H_{16}$ avec son dimère $C_{26}H_{32}$, mélange qu'il est impossible de séparer par distillation fractionnée, car la polymérisation se poursuit sous l'action de la chaleur et à chaque opération les fractions supérieures s'enrichissent aux dépens des inférieures.

Seule la fraction inférieure a été soumise à une étude plus complète. Elle constitue un liquide incolore, doué d'une belle fluorescence violette et d'une odeur rappelant celle des terpènes. Sa densité est 0,920 à 20°, son point d'ébullition 250° à la pression ordinaire. La constitution de l'hydrocarbure $C_{13}H_{16}$ résulte des faits suivants :

Distillé à travers un tube chauffé au rouge, il perd de l'hydrogène et se convertit en *fluorène*, $C_{13}H_{10}$. Traité à froid par le brome, il donne les *mono-* et *dibromofluorènes* déjà connus. Il constitue donc un *hexahydrofluorène*.

Par oxydation au moyen du permanganate de potasse, on obtient les acides *adipique*, *oxalique* et *acétique*, mais pas d'acide phtalique. Sous l'action de l'acide nitrique concentré, l'hydrocarbure donne une *dinitro-tétrahydrofluorénone*. Cela montre que des six atomes d'hydrogène d'addition, quatre se trouvent dans l'un des noyaux benzéniques du fluorène et deux dans l'autre.

La distillation de la même houille sous pression réduite (10 mm.) et à une température inférieure à 450°, a fourni également, mais avec un rendement beaucoup plus fort (3,5 %), un mélange d'hydrocarbures liquides. Parmi ceux-ci se trouve le même *hexahydrofluorène*. Les autres n'ont pas encore été

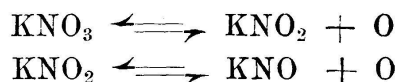
déterminés, mais il est probable qu'ils appartiennent aussi à la série hydro-aromatique, car aucun d'eux ne donne d'acides aromatiques par oxydation au moyen du permanganate.

Il résulte de ces premiers essais que la houille renferme des hydrocarbures hydro-aromatiques plus ou moins polymérisés. Sous l'action d'une haute température, ceux-ci perdent de l'hydrogène et se transforment en carbures aromatiques. C'est donc là une des réactions qui donnent naissance aux hydrocarbures aromatiques du goudron, ainsi qu'à l'hydrogène du gaz d'éclairage.

8. Herr Oskar BAUDISCH: *Ueber Nitrat- und Nitrit-Assimilation.*

(II. Lichtchemische Mitteilung.)

In meiner ersten Publikation « Ueber Nitrat- und Nitrit-Assimilation »¹ teilte ich die Beobachtung mit, dass Kaliumnitrat- bzw. Kaliumnitritlösungen im Tageslicht in Gegenwart von Alkoholen, Aldehyden, Phenolen und Naphtolen leicht bis zu Ammoniak reduziert werden können. Diese Angaben kann ich heute dahin erweitern, dass alle chemischen Substanzen, welche das Gleichgewicht der Lichtreaktionen



stören, je nach ihren Eigenschaften eine mehr oder weniger kräftige Reduktion von Nitraten bzw. Nitriten bedingen.

Für die Pflanzenchemie ist das Studium der Nitrat- bzw. Nitrit-Reduktion durch Lichtenergie in Gegenwart von Methylalkohol und von Formaldehyd besonders interessant.

Es ist heute eine feststehende Tatsache, dass Kohlensäure durch Lichtenergie in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff zu Formaldehyd reduziert wird².

¹ *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 44, 1009 (1911).

² *Biochem. Zeitsch.* 30, 434, 1911,

In jüngster Zeit wurde ferner sichergestellt, dass Formaldehyd in allen grünen Pflanzen vorkommt und auch von allen atmenden Pflanzen als Kohlenstoff-Nahrung verwertet werden kann¹.

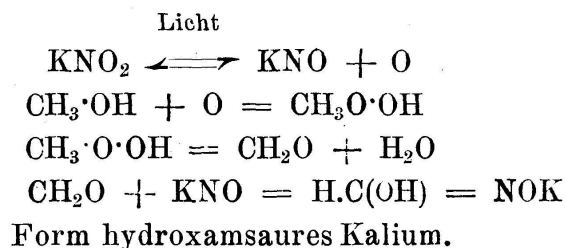
Bokorny² hat ferner nachgewiesen, dass Methylalkohol auch grünen Pflanzen als Nährstoff dienen kann.

Molisch und Hassack³ fanden, dass Wasserpflanzen während der Assimilation Phenolphthalein röten, die Rötung aber bei Nacht verschwindet.

Viktor Grafe⁴ knüpft daran die Betrachtung, dass die bei der Assimilation entstehende Phenolphthalein rötende Base Kaliumkarbonat sei, das im *status nascendi* als Bikarbonat die Assimilation der Kohlensäure bewirkt und dann als fertig gebildetes unwirksames Salz ausgestossen wird, wodurch das Ausbleiben der Alkali-Ausscheidung bei Nacht erklärt wird.

Diese experimentellen Tatsachen und hypothetischen Betrachtungen stehen in auffallend enger Beziehung zu meinem experimentellen Befunde.

Belichtet man eine neutrale wässrig-methylalkoholische Kalium- (Calcium, Magnesium) Nitrit-Lösung am Sonnenlicht, so tritt schon nach kurzer Bestrahlung eine Phenolphthalein rötende Base auf, die sich in der Folge als Kalium- (Calcium, Magnesium) Karbonat erwies. Der Verlauf dieser Lichtreaktion dürfte am besten folgendermassen zu erklären sein:



Bekanntlich zerfallen die Alkalisalze der Formhydroxamsäure in wässriger Lösung leicht in Ammoniak und Karbonat⁵.

¹ *Extr. d. Atti dell' Ist. bot. dell' Università di Pavia*. 8, 1902. — *Oesterr. bot. Zeitschr.* 1909, Heft 1. — *Ber. d. deutsch. bot. Ges.* 27, Heft 7, 1909; 29, Heft 2, 1911.

² *C.* 1911, 1700.

³ *Sitzungsber. der Wien. Akad.* 18, Abt. I, 1909; 19, Abt. I, 1910.

⁴ *Biochem. Zeitsch.* S. 117 (1911).

⁵ *A.*, 310, 15.

Auf Grund dieser hier nur kurz angedeuteten experimentellen Ergebnisse, nehme ich an, dass die in den assimilierenden Pflanzen entstehende Phenolphthalein-rötende Base in der Tat Kaliumkarbonat ist und sie ihre Bildung dem lichtchemischen Zerfall des Kaliumnitrits in Nitrosylkalium und aktiven Sauerstoff verdankt.

Belichtet man eine verdünnte, wässrig-formaldehydische Kaliumnitritlösung, der man zur Abstumpfung der im Licht sich bildenden Ameisensäure Magnesiumkarbonat zugesetzt hat, am Sonnenlicht, so beginnt schon nach vierstündiger Bestrahlung eine schwache Gasentwicklung, die nach und nach lebhafter wird. Das gesammelte Gas wurde von Herrn Fuller analysiert. Die Analyse ergab, dass es zu je 50% aus Stickoxydul und Wasserstoff besteht. In der belichteten formaldehydischen Kaliumnitritlösung verschwindet das Nitrit schliesslich vollkommen. Der vorher an Sauerstoff gebundene Stickstoff ist nun zum Teil in Form von Ammoniak, zum weitaus grösseren Teil jedoch in einer Form vorhanden, über die ich heute noch nichts Bestimmtes aussagen kann.

Belichtet man eine wässrig-formaldehydische Kaliumnitritlösung ohne Zusatz von Magnesiumkarbonat, so hat das gebildete Gas folgende Zusammensetzung:

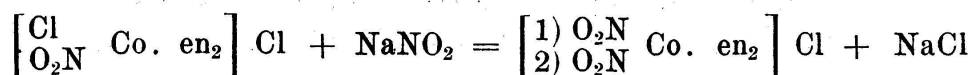
CO ₂	=	5·49 %
CO	=	4·71 %
O ₂	=	5·84 %
H ₂	=	17·89 %
N ₂ O	=	64·40 % ¹

Auch hier verschwindet das Nitrit schliesslich vollkommen, dagegen bildet sich neben Ammoniak in grossen Mengen Kaliumnitrat.

Von besonderem Interesse halte ich die Bildung des Wasserstoffes. Er verdankt seine Entstehung mit ziemlicher Sicherheit der Oxydation des Formaldehyds, durch den im Kaliumnitritmolekül abgespaltenen aktiven Sauerstoff.

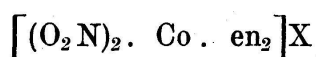
¹ Herrn Fuller danke ich bestens für die Ausführung dieser Analyse.

Durch Umsatz der aktiven Chloronitrosalze mit Natriumnitrit erhält man die aktiven Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze.



Diese aktiven Dinitrosalze zeigen eine sehr starke anomale Rotationsdispersion. Die aktiven Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze konnten ferner aus der racemischen Verbindungsreihe mit Hilfe der Salze mit aktiven Säuren dargestellt werden. Das *d*-camphersulfonsaure *l*-Dinitrodiäthylendiaminkobalt ist schwer löslich, während das *d*-camphersulfonsaure *d*-Dinitrodiäthylendiaminkobalt leicht löslich ist. Ferner ist das *d*-bromcamphersulfonsaure *d*-Dinitrodiäthylendiaminkobalt schwer löslich, während das Salz mit der Linksform sehr leicht löslich ist. Auf Grund dieser Löslichkeitsunterschiede gelingt es, die racemische Dinitrodiäthylendiaminkobaltreihe nahezu quantitativ in die aktiven Spiegelbildformen zu zerlegen.

Im komplexen Radikal der Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze



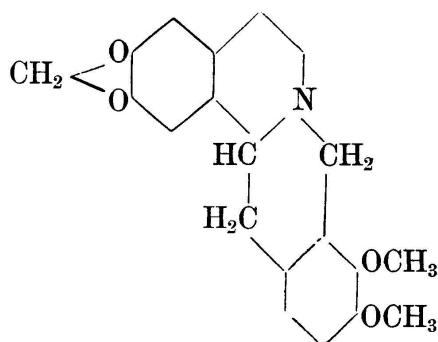
ist kein asymmetrisches Kobaltatom enthalten, sondern die Spiegelbildisomerie ist auf Molekülasymmetrie, die einfacher ist als die bis jetzt bei Kohlenstoffverbindungen beobachtete, zurückzuführen.

Um die aus der Oktaederformel abgebildete Folgerung, dass trans-Dinitrodiäthylendiaminkobaltsalze (Diäthylendiamin-croceosalze) keine Spiegelbildisomerie aufweisen können, experimentell zu prüfen, wurden auch bei dieser Verbindungsweise Versuche zur Spaltung durchgeführt. Trotzdem gut krystallisierende Salze mit aktiven Säuren dargestellt werden konnten, waren die aus diesen Salzen isolierten Verbindungen sämtlich inaktiv. Auch die Ergebnisse dieser Versuche stehen somit in vollkommener Uebereinstimmung mit den aus der Oktaederformel abgeleiteten Folgerungen.

10. Herr Dr. A. GAMS (Genf): *Synthese des Berberins.*

Vortragender berichtet über eine Synthese des Berberins, die er in Gemeinschaft mit Prof. A. Pictet ausgeführt hat.

Bekanntlich geht Berberin durch Reduktion in *Tetrahydroberberin* über, welches umgekehrt durch schwache Oxydationsmittel in Berberin zurückverwandelt wird. Nach den Arbeiten von Perkin, Gadamer und Faltis kommt dem Tetrahydroberberin folgende Constitutionsformel zu:

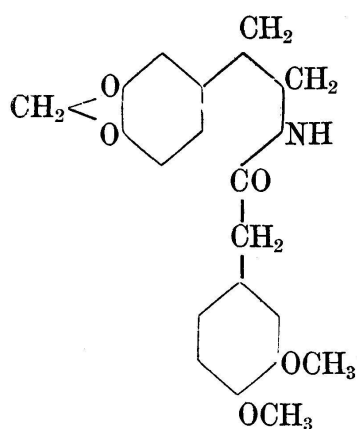


Es gelang, diesen Körper durch folgende vier Reaktionen synthetisch aufzubauen:

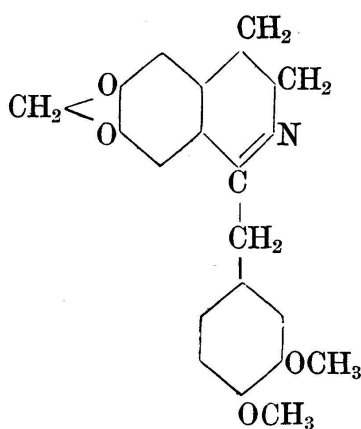
1. Condensation von Homopiperonylamin mit Homoveratrum-säurechlorid zu *Homoveratroyl-homopiperonylamin* I.

2. Behandlung desselben mit Phosphorpentoxyd in kochender Xylollösung, wobei die dihydrierte Isochinolinbase II entsteht.

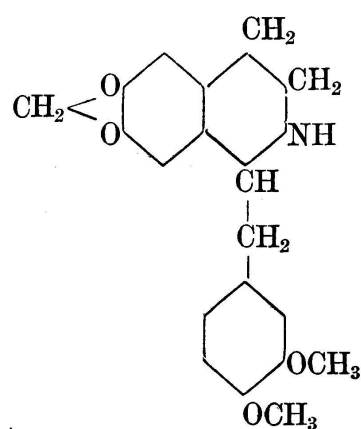
3. Reduktion dieser Base mittels Zinn und Salzsäure zu *Veratryl-norhydrohydrastinin* III.



I

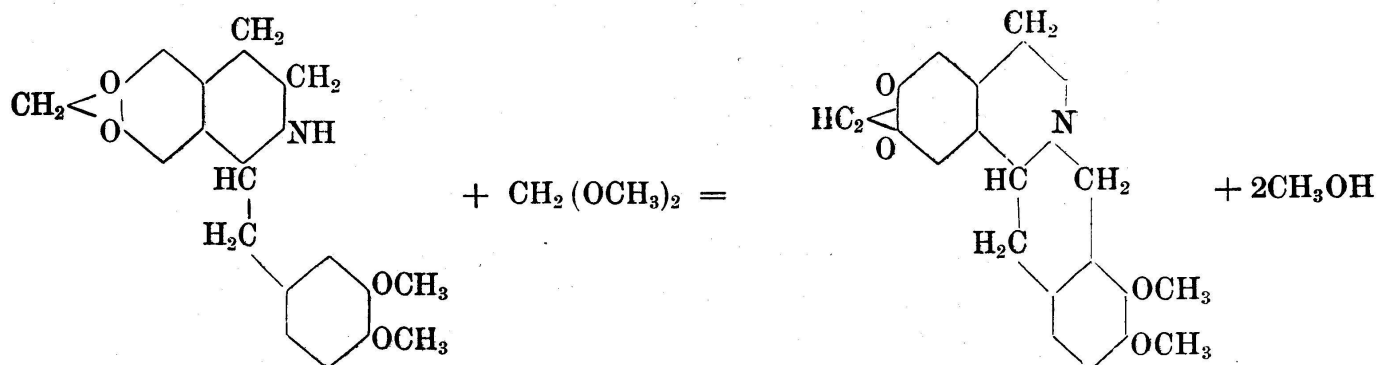


II



III

4. Condensation des Veratryl-norhydrodrastinins mit Methylal, bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure :



Das Produkt dieser letzten Reaktion erwies sich als vollkommen identisch mit dem durch Reduktion des natürlichen Berberins erhaltenen Tetrahydroberberin. Diese Synthese hat diejenige des *Berberins* zur Folge, da Hydroberberin bereits durch verschiedene Oxydationsmittel in Berberin übergeführt worden ist. Verfasser haben dennoch ihre synthetische Hydrobase der Oxydation mittels Brom resp. verdünnter Salpetersäure unterworfen, und dabei Berberinbromhydrat resp. —nitrat erhalten, mit allen charakteristischen Eigenschaften den entsprechenden Salzen aus dem natürlichen Alkaloid.

11. Herr Prof. ED. SCHÆR (Strassburg): *Ueber einige emulsinartige Enzyme.*

Der Vortragende berichtet über einige auf die Amygdalin-Spaltung bezügl. vorläufige Ergebnisse von Untersuchungen im pharmazeut. Institut Strassburg, deren erweiterte Darlegung voraussichtlich Gegenstand einer Mitteilung von Prof. *Rosenthaler* an die Deutsche Naturf. Versammlung in Karlsruhe (1911) bilden wird.

Durch eine Reihe in den letzten Jahren ausgeführter Arbeiten, an denen neben andern Forschern auch Prof. *L. Rosenthaler* beteiligt war, ist festgestellt worden, dass die Spaltung des Amygdalins durch das sog. Emulsin, als deren Produkte bekanntlich auf je 1 Molekül Amygdalin 1 Mol. HCN, 1 Mol. C₆H₅·CHO und 2 Mol. Glukose auftreten, keine einfache direkte Spaltung ist, vielmehr in 3 Stadien verläuft, und dass jede der

3 Etapen unter dem Einfluss eines besondern Enzyms vor sich geht, welches einen Bestandteil des als Emulsin bekannten komplizierten Fermentmaterie bildet. Die 3 Stadien lassen sich kurz wie folgt präzisieren :

I. Ein als *Amygdalase* bezeichnetes Enzym löst von dem als Disaccharid zu betrachtenden Amygdalincomplex 1 Mol. Glukose ab.

II. Ein zweites als β -*Glukosidase* benanntes Enzym hydrolysiert das im ersten Stadium entstandene Mandelsäurenitrilglukosid zu Mandelsäurenitril, dh. zu *d*-Benzaldehydcyanhydrin und Glukose.

III. Ein drittes als δ -*d*-*Oxynitrilase* bezeichnetes Enzym zerlegt das *d*-Benzaldehydcyanhydrin in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff. Dieses Enzym wirkt vermutlich rein spezifisch auf das *d*-Benzaldehydcyanhydrin, was u. A. durch die Beobachtung erhärtet wird, dass bei seiner Einwirkung auf *racemisches* Benzaldehydcyanhydrin in Folge Aufspaltung der *d*-Komponente *l*-Benzaldehydcyanhydrin entsteht.

Ausser diesen 3 Enzymen enthält aber das Emulsin noch ein anderes, als « σ -*d*-*Oxynitrilase*», dh. synthetisch wirkende Oxynitrilase bezeichnetes Enzym. Dieses Ferment wirkt umgekehrt wie die δ -*Oxynitrilase*, dh. es synthetisiert HCN und C_6H_5CHO zu *d*-Benzaldehydcyanhydrin.

Da diese Verhältnisse bis jetzt nur für das Emulsin aus süßen Mandeln festgestellt sind, schien es von Interesse, zu untersuchen, in wie weit derartige Enzyme auch in andern Pflanzen vorkommen. Eine solche durch Prof. *Rosenthaler* in Verbindung mit Dr. *Venth* unternommene Untersuchung ist noch im Gange und betrifft solche Pflanzen resp. Pflanzenteile, von denen bekannt ist, dass sie blausäurehaltige Destillate liefern, somit vermutl. Cyanhydrin-Glukoside enthalten. Unter Uebergehung der Darstellungsmethode der Enzyme und der einzelnen Versuchsanordnungen soll hier nur konstatiert werden, dass unter den verschiedenen Pflanzenfamilien (darunter auch Kryptogamen) bei denen ganze Pflanzen, Keimlinge, Knollen, Stengel, Rinden, Blätter, Früchte und Samen untersucht wurden, lediglich Samen von *Rosaceen* (*Cydonia*, *Erobo-*

trya, Pirus, Prunus) die obengenannten 4 Hauptfermente des gewöhnlichen Emulsins enthalten, während in zahlreichen Fällen dieselben entweder ganz fehlen oder aber nur die spaltende δ -*d*-Oxynitrilase oder aber die synthetisierende σ -*d*-Oxynitrilase vorhanden ist. Bemerkenswert ist dabei u.A. das Fehlen amygdalinspaltenden Emulsins in den Kirsch-Lorbeerblättern und Hollunderblättern; andererseits das Vorkommen von Emulsin in *Polyporus sulfureus* sowie in *Claviceps purpurea* (*Secale cornutum*). Die Enzyme der verschiedenen Blausäure liefernden Pflanzen erscheinen uns demnach als angepasst den einzelnen cyanhaltigen Glukosiden.
