

Schönbein-Monographie herausgegeben hat. Ich glaube, dieser Verein verfolgt hauptsächlich den Zweck, historische Studien auf dem Gebiet der Chemie anzustreben und solche Arbeiten neu herauszugeben.

Professor Dr. Delbrück: Ich möchte erwähnen, dass das Institut für Gährungsgewerbe auch die Absicht hat, Neudrucke von wichtigen älteren Arbeiten zu veranlassen.

Hofrath Dr. Caro: Ich möchte mich für meinen Theil anheischig machen, alte Arbeiten von Runge herauszugeben, insbesondere über

seine Entdeckung des Anilins, der Carbonsäure und des Chinolins im Steinkohlentheer. Sie sind heute ausserordentlich interessant, wenn man sie richtig liest und deutet.

Vorsitzender: Ich kann nur nochmals versprechen, dass der Vorstand die Sache im Auge behalten wird und auch von Ihrer Seite geeignete Vorschläge erwartet.

Da Niemand weiter das Wort ergreift, so schliesse ich die Verhandlungen und danke Ihnen für die grosse Hingabe, mit der Sie an der Sitzung des Gesamtvorstandes theil genommen haben.

## Bericht über die 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Hamburg.

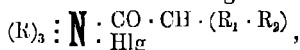
### I.

#### Abtheilung: Chemie, einschliesslich Elektrochemie.

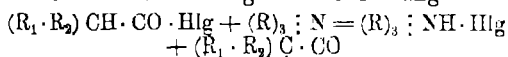
Erste Sitzung vom 23. September, Nachmittags 3 Uhr. Präsidium: Prof. Dennstedt (Hamburg). — E. Wedekind (Tübingen) hält einen Vortrag

#### Über die Producte der Halogenwasserstoff-entziehung aus Säurehaloiden.

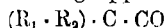
Wie Redner schon früher<sup>1)</sup> festgestellt hat, führt die Einwirkung von Haloïden der einbasischen Säuren auf starke tertiäre Amine, wie Pyridin, Triäthylamin u. s. w., nicht zu quaternären Salzen der allgemeinen Formel



sondern im Sinne folgender Gleichung



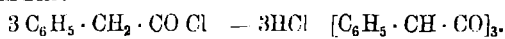
zu den halogenwasserstoffsäuren Salzen der betreffenden Basen; zugleich entstehen stickstoff- und halogenfreie Körper, welche als Polymerisationsproducte der an sich nicht existenzfähigen Atomgruppierung



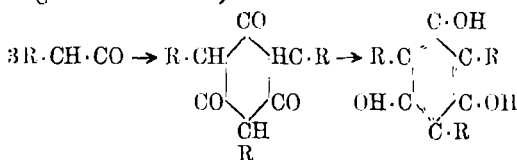
auftreten.

In Gemeinschaft mit J. Haesslermann ausgeführte Versuche haben nun gelehrt, dass die Natur dieser Körper abhängig ist von der Constitution der angewandten Monocarbonylsäuren. Acetylchlorid liefert nämlich, wie schon früher ermittelt ist, durch Einwirkung von Pyridin<sup>1)</sup> oder Triäthylamin ein Pyrononderivat, die Dehydracetsäure  $C_6H_5O_4$ , welche das Vierfache der hypothetischen Atomgruppierung  $C_6H_5O$  (aus einer Molekel Chloracetyl) darstellt. Schon das nächste

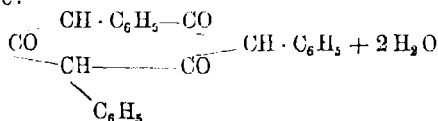
Homologe, das Propionylchlorid, liefert einen anders gearteten Körper, denn derselbe besitzt die dreifache Moleculargrösse des denkbaren primären Productes; ebenso verhalten sich die Chloride der Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure). Unter der naheliegenden Annahme, dass der für die Salzsäureabspaltung erforderliche Wasserstoff dem Methylen der Gruppe  $-CH_2 \cdot CO-$  entnommen ist, findet z. B. der Reactionsverlauf beim Phenylacetylchlorid folgenden Ausdruck:



Die neugewonnenen Producte besitzen nun sowohl Keton- als Phenolcharakter: offenbar handelt es sich nach Analogie der Mesitylsynthese aus Aceton um die Bildung eines Benzolkernes und zwar eines Phloroglucinderivates, ein Polymerisationsvorgang, den folgendes Schema\*) erläutert:

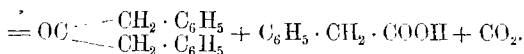


Die Annahme, dass die Endproducte als Triäthylphloroglucine zu betrachten sind, stützt sich hauptsächlich auf das Verhalten beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge unter Druck; gleich wie das gewöhnliche Phloroglucin hydrolytisch in Aceton, Essigsäure und Kohlensäure zerfällt, so liefert die als Triphenylphloroglucin angesprochene Substanz als Spaltungsproducte Diphenylaceton, Phenylessigsäure und Kohlensäure:



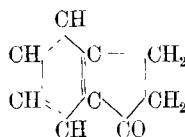
<sup>1)</sup> Verhandlungen deutscher Naturforscher und Ärzte 1899, II, 109, und Annal. d. Chem. 318, 90 ff.

\*) In demselben ist  $R = CH_3, C_6H_5, CH_2 \cdot C_6H_5$ .



In ähnlicher Weise — nur noch leichter — giebt das Condensationsproduct aus Phenylpropionsäurechlorid — Tribenzylphloroglucin — als Spaltungsstück das Dibenzylacetone  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Den beschriebenen Verlauf nimmt die Reaction jedoch nur bei Anwendung von tertiären Basen; verwendet man nämlich zur Entziehung des Halogenwasserstoffes ein wasserfreies Metallchlorid, wie Ferrichlorid, so wird unter Umständen der erforderliche Wasserstoff dem Benzolkern entnommen; so erhält man aus Phenylpropionylchlorid das schon von Rippling<sup>1)</sup> auf ähnlichem Wege gewonnene Hydrindon:

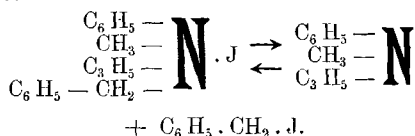


Auch das Propionylchlorid lässt sich durch Chlorwasserstoffabspaltung in eine Substanz überführen, welche als symmetrisches Trimethylphloroglucin angesprochen wurde; jedoch ist das Hauptproduct der Reaction ein Öl von noch unermittelter Constitution.

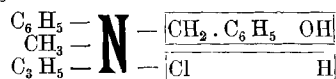
Das Triphenylphloroglucin liefert ein Monoxim, ein Monoacetylderivat und ein schön krystallisiertes Mononatriumsalz.

Versuche über das Verhalten von Chloriden der zweibasischen Säuren sind im Gange.

wird, um sich in der Kälte wieder mit dem betreffenden tertiären Amin zu vereinigen; z. B.:

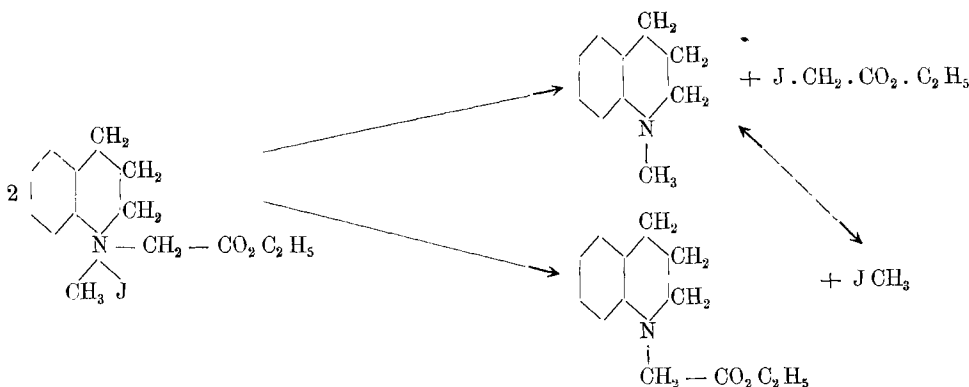


Die entsprechenden Chloride — in geringerem Maasse auch die Bromide — erleiden hingegen bei Anwesenheit von Wasser eine eigenthümliche Hydrolyse, indem das Halogen als Salzsäure bez. als Bromwasserstoffsäure herausgenommen wird:



Ausserdem bildet sich, wie vorstehendes Schema zeigt, der dem grössten Radical entsprechende Alkohol; dieser Process vollzieht sich beim Erwärmen der kalten wässrigen Lösung.

Ein noch eigenartigeres Verhalten zeigen nun solche quaternäre Salze<sup>3)</sup>, welche das Radical des Essigesters —  $\text{CH}_2 - \text{COO R}$  — enthalten; dieselben erstarren z. Th. nach erfolgter Schmelzung, um bei höherer Temperatur abermals vollständig zu schmelzen; da die hierbei entstehenden Körper quaternäre Salze sind, welche nicht mehr das Essigesterradical enthalten, so handelt es sich nicht um einen Umlagerungsprocess, sondern um einen Fall von Doppeldissociation, die z. B. beim Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäureäthylester folgenden Verlauf nimmt:



E. Wedekind (Tübingen) spricht sodann noch

#### Über eigenthümliche Dissociationserscheinungen bei quaternären Ammoniumsalzen.

Asymmetrische Ammoniumverbindungen erleiden, wie Vortragender schon früher<sup>2)</sup> gefunden hat, durch Erhitzen für sich in dem Sinne Dissociation, dass der kohlenstoffreichste Alkylrest als Haloïd abgespalten

Von diesen vier Spaltungsstücken haben Jodmethyl und Methyltetrahydrochinolin die grösste Tendenz, sich mit einander zu verbinden — was in dem Schema durch den

<sup>1)</sup> Journ. of the Chem. Soc. **65**, 485.

<sup>2)</sup> Vergl. Berichte d. deutsch. chem. Ges. **32**, 511, 518, 3561 ff.

<sup>3)</sup> Vergl. E. Wedekind, Annalen der Chemie **318**, 109.

Doppelpfeil angedeutet ist —, während Tetrahydrochinolinoessigester und Jodessigester indifferent gegen einander sind: es entsteht also als festes Umwandlungsproduct das bekannte Dimethyltetrahydrochinolinumjodid, das sich in einer obiger Annahme entsprechenden Ausbeute bildet.

Ähnliche Beobachtungen wurden an anderen Ammoniumessigestern gemacht.

**W. Marckwald** (Berlin) spricht

#### Über die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles.

Der Verfasser verweist auf seine früheren Publicationen. Vermittelst der Umwandlung käuflichen Amylalkohols in die Nitrophthal-estersäure lässt sich leicht der (inactive) Isoamylalkohol in Form der krystallisirten Estersäure rein abscheiden.

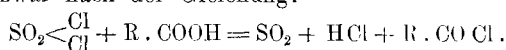
Die Pasteur'sche Methode, die auf der Trennung der Baryumsalze der Amylsulfate beruht, ist gleichfalls zur Gewinnung des reinen Isoamylalkohols wohl geeignet, wenn man berücksichtigt, dass die beiden Amylsulfate isomorph krystallisiren. Demgemäss muss die Trennung durch ein systematisches, fractionirtes Krystallisationsverfahren erfolgen.

Einige Fuselöle verschiedener Herkunft (Getreide-, Kartoffel-, Melassefuselöl) wurden untersucht. Es scheint, als ob das Melassefuselöl erheblich reicher an activem Amylalkohol ist, als die beiden anderen Fuselöle.

**Hans Meyer** (Prag) spricht

#### Über die Darstellung von Säurechloriden.

Nach Versuchen des Vortragenden ist Thionylchlorid ein geradezu ideales Reagens zur Reindarstellung von Säurechloriden und zwar nach der Gleichung:



Als Nebenproducte treten nur gasförmige Körper auf. Das Verfahren gestaltet sich höchst einfach; die betreffende Säure wird mit überschüssigen  $\text{SOCl}_2$  in offenem Gefässe auf höchstens  $75^\circ$  erwärmt und nach Beendigung der Reactionen das überschüssige Thionylchlorid im Vacuum abgesaugt. Auch Estersäurechloride der aromatischen Reihe und der Pyridinreihe konnten nach diesem Verfahren erhalten werden, da das Thionylchlorid nicht verseifend wirkt. Zum Schluss wurden einige Ausnahmen sowie Gesetzmässigkeiten besprochen.

**Richard Löwenherz** (Berlin) trägt vor

#### Über die Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Auflösen von Natrium.

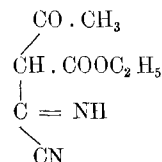
Es wurden bereits zwei Theile dieser Untersuchung veröffentlicht in der Zeitschr.

f. physik. Chemie 32, 477 und 36, 469. Es wurde die Einwirkung von Natrium und Natriumamalgam auf Lösungen von organischen Halogenverbindungen in Äthyl- und Amylalkohol vom physicochemischen Standpunkt untersucht. Hier liegt ein heterogenes System vor, wovon bis jetzt wenige Beispiele untersucht sind. Es wurde gezeigt, dass eine systematische physicochemische Untersuchung auch für die präparative Chemie von Interesse ist, da man so die günstigsten Arbeitsbedingungen feststellen kann. Alle bisher untersuchten Verbindungen, sowohl der Methanreihe als auch der Benzolreihe, verhalten sich bei der Zersetzung durch metallisches Natrium gleich. Gegen Natriumamalgam verhalten sich die Verbindungen verschieden, je nach dem vorhandenen Halogen. Das Natrium kann in manchen Fällen durch andere Metalle ersetzt werden.

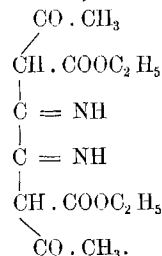
**Wilhelm Traube** (Berlin) hält sodann einen Vortrag

#### Ueber das Verhalten des Dicyans zu Methylenverbindungen.

Die Einwirkung des Dicyans auf Methylenverbindungen führt je nach den Reaktionsbedingungen zu zwei verschiedenen Additionsproducten, von denen die einen auf ein Molecül Dicyan ein, die anderen zwei Molecüle der Methylenverbindung enthalten. Dicyan und Acetessigester liefern z. B. Dicyanacetessigester



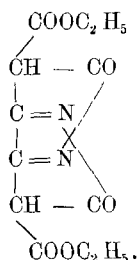
und Dicyan-di-acetessigester (Diimido-di-acetyl-adipinsäureester)



Der Dicyanacetessigester wurde in je vier scharf von einander verschiedenen isomeren Formen erhalten; der Dicyan-di-acetessigester bildet zwei isomere Formen.

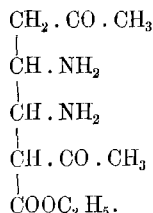
Die erwähnten Diimidoverbindungen besitzen zum grössten Theil die Eigenschaft, durch Alkalien in ringförmige Verbindungen übergeführt zu werden und zwar entweder unter Abspaltung von Alkohol oder unter Wasseraustritt.

Bei der Einwirkung von Dicyan auf Natriummalonester entsteht ein Doppel-Lactam, welches sich als rothgefärbtes Natriumsalz ausscheidet und nach folgender Formel aufgebaut ist:



Die Diimidverbindungen werden in alkalischer Lösung zu Diaminokörpern reducirt.

Der Dicyanacetessigester erleidet bei der Reduction gleichzeitig Ketonspaltung des einen Acetessigesterrestes und es entsteht Diaminodi-keto-carbonsäureester von der folgenden Constitution:



**B. Tollens** (Göttingen) berichtet sodann über eine in Gemeinschaft mit **P. Yoder** ausgeführte Untersuchung

#### Ueber die Dehydroschleimsäure, ihre Salze und Ester.

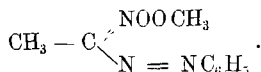
Diese Arbeit wird demnächst in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht werden, es sei daher nur erwähnt, dass man die Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure) zweckmässig durch Erhitzen von Schleimsäure mit concentrirter Schwefelsäure darstellt. Es wurde eine Reihe von neuen Salzen und Estern hergestellt, welche letztere interessante Siedepunktsgesetzmässigkeiten aufweisen.

Die Brenzschleimsäure analog der Dehydroschleimsäure zu hydrogenisiren gelang nicht.

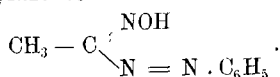
**E. Bamberger** (Zürich) macht zum Schluss Mittheilungen

#### Ueber gemischte Azokörper.

Diazomethan verwandelt das Nitroacetaldehydazone in Phenylazoäthylidennitrosäureester

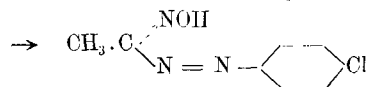
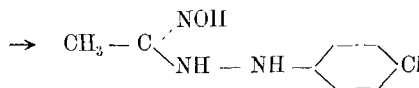
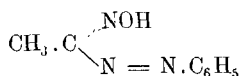


Letzterer spaltet sich leicht in Formaldehyd und Phenylazoacetaldoxim

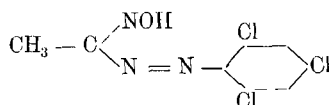
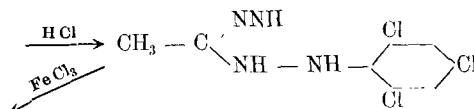
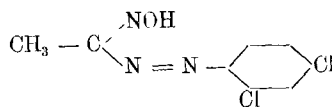
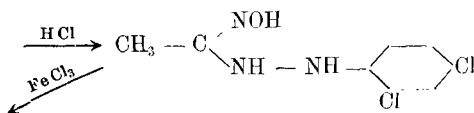
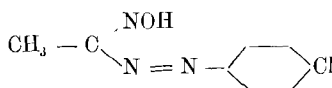


Auch durch Reduction der Nitroaldehydazone mit Schwefelammon erhält man Arylazoaldoxime, ebenso durch Einwirkung von Nitritestern und Natriumäthylat auf Aldehydazone.

Phenylazoacetaldoxim wird durch Salzsäure in p-Chlorphenylhydrazoacetaldoxim übergeführt, das zu p-Chlorphenylazoacetaldoxim oxydabel ist.



Aus letzterem Körper lassen sich auf analogem Wege die folgenden erhalten:



Der letztgenannte Körper dieses Schemas (Trichlorphenylazoacetaldoxim) wird von Salzsäure in anderer Weise angegriffen als die nieder chlorirten Körper: es bilden sich Trichlorphenylhydrazoacetaldoxim, Acethydroxamsäure, Stickstoff und Trichlorbenzol.

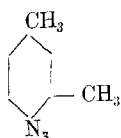
**E. Bamberger** macht dann noch eine kurze Mittheilung

#### Ueber die Beziehungen zwischen Diazoimiden (Azidoarylen) und Arylhydroxylaminen.

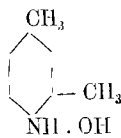
Die erstgenannten Körper lassen sich nicht in letztere umwandeln; da man nun thatsächlich aus beiden Körpern identische Producte erhält, so ist die Erklärung hierfür darin zu suchen, dass aus Azidoarylen (durch Verlust von  $\text{N}_2$ ) und aus Arylhydroxylaminen (durch Verlust von  $\text{H}_2\text{O}$ ) derselbe Molecularrest  $\text{Ar} - \text{N} <$  entsteht, welcher

sich durch additionelle Aufnahme gewisser Atome oder Atomgruppen weiter verändert.

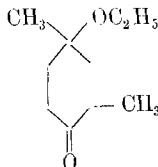
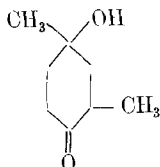
Man erhält z. B. aus



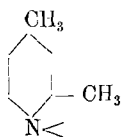
und aus



das Hydrochinol und seinen Äthyläther,



welche beide aus dem Molecularrest



hervorgehen.

Wkd.

#### Abtheilung für angewandte Chemie, Agricultur-Chemie, Nahrungsmittelunter- suchung.

Erste Sitzung vom 23. September Nachmittags. Vorsitzender: Herr Dr. Langfurth (Altona). Vortrag von Herrn Prof. Dr. M. Delbrück über:

#### Die Entwicklung der Gärungstechnik in den letzten Jahren unter dem Einfluss wissenschaftlicher Forschung.

Zu Beginn bemerkte Vortragender, dass er seine Vorlesung auf die Gärungstechnik der Hefe beschränken müsse, da es an Zeit mangle; er führte dann ungefähr Folgendes aus: Die vielen Heferassen stammen nach den bis jetzt gemachten Untersuchungen von einzelnen Zellen ab, die unter bestimmter Einwirkung gebildet werden. Die Einheitlichkeit einer Rasse bleibt bei der Nachzucht dann erhalten, wenn zur Bildung von Spielarten keine Gelegenheit vorhanden ist. Eine andere Aufgabe ist es, künstliche Variation herbeizuführen, um neue, praktisch werthvollere Rassen zu erhalten.

Den physiologischen Zustand der Hefe zu ändern, bietet keine Schwierigkeiten. Im Brennerei- und Brauereigewerbe spricht man von einem „geilen“ und einem „trägen“ Zustand der Hefe, die beide begleitet sind von technisch wichtigen Fractionsänderungen. Effront will durch besondere Behandlung der Hefe ihre Kraft, Dextrin zu vergähren, stärken; dies verspricht, insofern Erfolg, als die bisher vermisste Kraft vieler Hefen, Dex-

trin anzugreifen, von Lindner als in nuce vorhanden nachgewiesen wurde.

Das Malz würde für die Brennerei zum grossen Theil entbehrlich und ein Sterilisiren der Maischen würde ermöglicht werden, wenn man Hefen mit ausgesprochener Verzuckerungskraft hätte. Dies ist annähernd erreicht durch Takamine, der Schimmelpilze auf feuchter Kleie als verzuckerndes Agens einzuführen suchte; jedoch erst Calmette kam zu einem technisch brauchbaren Resultat dadurch, dass er Reinculturen der *Amylomyces Rouxii* in Maischen unter Luftzutritt zu schnellem Wachsen und grosser verzuckernder Kraft brachte. Guten Erfolg hat man jetzt im Grossbetrieb bei der Verarbeitung von Maismaischen unter Hinzufügen von Hefe, während man mit dem Verfahren bei der Kartoffelbreunerei nichts erreicht hat, trotzdem von Henneberg im Institut für Gährungsgewerbe Versuche gemacht wurden, durch die der Weg zur Anwendung dieses Rohstoffes zur Ernährung der *Amylomyces* angegeben ist.

Die Verwendung von reingezüchteten Hefen greift immer mehr um sich, und immer mehr gelingt es, die eine oder die andere Rasse durch natürliche Reinzucht aus Gemischen ganz nach Belieben zum Überwiegen zu bringen. Man hat auch begonnen, die Principien der natürlichen Reinzucht auf die Agriculturbakteriologie anzuwenden. Die neue erdbakteriologische Versuchsanstalt der Landwirtschaftskammer Brandenburg unter der Leitung von Remy arbeitet nach diesem Programm.

Sehr wichtig war die Frage, ob es möglich sein werde, die Buchner'sche Zymase der Gärungstechnik dienstbar zu machen (Lange und Haymann). Der Presssaft ist ohne Bedeutung. In der fertig ausgebildeten Hefe muss der Gehalt an Zymase gesteigert oder vermehrt werden.

Es hat sich gezeigt, dass Hefe sowohl im abgepressten Zustand als auch unter Wasser (wahrscheinlich auch in Bier oder Maische) in der Kälte sich an Zymase bereichert, in der Wärme die Zymase verliert. Wenn die Hefe umgelagert, also in kältere Temperaturen gebracht wird, erscheint die in der Wärme verschwundene Zymase wieder. Bei den Prüfungen, ob diese Veränderungen mit Trypsinwirkungen zusammenhängen, wird in der That die Hefe durch Selbstverdauung bei abnehmendem Zymasegehalt und steigendem Trypsingehalt weich. Die Hefe kann die Zymase ganz verlieren, ohne dass die Zellen absterben. Die Invertase scheint sich bei diesem Kampfe der beiden anderen Enzyme völlig unbetheiligt in gleicher Kraft

zu erhalten. Der höchste Grad des Zymasegehaltes wurde zur Zeit der kräftigsten Sprossung am Beginn einer Gährung in einer Würze beobachtet, die durch einen Luftstrom in starker Bewegung gehalten wird. Bei unter reichlicher Nahrungszufuhr wachsender Hefe, d. h. bei Hefe, die, abgesehen von der alkoholischen Spaltarbeit, synthetisch thätig ist, finden wir also das Vorwiegen der Zymase. Das Trypsin kommt im Hungerzustande der Hefe zum Übergewicht, ihre Arbeit zerstört die Zymase und führt zuletzt zum Tode der Hefe. In der Bäckerhefe tritt das Trypsin schädigend auf, indem es ihre Haltbarkeit vermindert; dieses wird ausgenutzt bei der Herstellung des aus Abfallhefe gewonnenen Pflanzeneiweissextractes, der in verschiedenen Marken auf den Markt kommt. Dass dieser dem Fleischextract ernstliche Concurrenz bereiten kann, beweisen die Krätscher'schen Analysen der Hefeselbstverdauungsstoffe.

Das Gebiet der chemischen Ausnutzung der Pilzenzyme weitet sich zusehends und wird noch grössere Kreise ziehen.

Den zweiten Vortrag hielt Herr Prof. Dr. B. Tollens (Göttingen).

#### Ueber die Bestandtheile einiger Pflanzenstoffe.

Die Untersuchungen, über welche der Vortragende referirt, sind seine Arbeiten im agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen in Gemeinschaft mit den Herren Browne, Hauers und Sack und die Fortsetzung der Versuche über Pentosane und Pentosen. Es sind zu den Untersuchungen deutsche und auch ausländische Producte und Vegetabilien herangezogen worden.

Zunächst wurde das Mark von Maisstengeln und das Hollundermark auf darin vorhandene Kohlehydrate untersucht. Das aus Amerika importirte Maismark ist augenblicklich dadurch interessant, dass es zur Ausfüllung der Doppelwandungen der Kriegsschiffe empfohlen ist und durch sein Aufschwellen in Berührung mit Wasser etwaige kleinere Löcher und Lecke selbstthätig schliessen soll.

Bei der Hydrolyse liefern beide Markarten direct krystallisirte Xylose, und aus deren Mutterlaugen lässt sich durch Fällung mit Benzylphenylhydrazin und Zerlegung des Hydrazons mit Form- oder Benzaldehyd Arabinose isoliren. Es sind hier also Arabinose und Xylose gleichzeitig vorhanden, wie auch in anderen Stoffen, z. B. den Biertreibern, und wahrscheinlich ist dies immer der Fall, wenn die Furfuroldestillation die Gegenwart von Pentosen anzeigt. Auch bei der Hydrolyse von Holzgummi aus Buchen-

holz ist neben der Xylose etwas Arabinose entdeckt worden.

Verschiedene Gummisorten von Ostafrika und La Plata haben ähnliche Resultate ergeben.

Die Aufschliessung der Gummiarten mit Calciumbisulfit im Autoclaven scheint schneller als die gewöhnliche Hydrolyse die Zuckerarten rein zu liefern.

Neben den Pentosanen, aus welchen die Pentosen hervorgehen, sind häufig auch Methylpentosane vorhanden, aus welchen Methylpentosen entstehen. Das Methylfurfurol, welches aus den Methylpentosanen beim Destilliren mit Salzsäure entsteht, ist durch die Spectralprobe nach Zusatz von Phloroglucin (Tollens und Oshime Ber. 1901, 1422) leicht aufzufinden; es ist auch in geringer Menge aus Nori von Japan gewonnen worden, welches hauptsächlich Mannose und Galaktose liefert. Ebenso entsteht aus dem Traganth durch Spaltung des Fucosans neben Furfurol auch Methylfurfurol.

Schliesslich wurden zwei andere ausländische Producte sowie der Saft der Fliederbeeren untersucht.

Eine in Ostindien bei der Bereitung von Pfeilgift benutzte Rinde von Roucheria Griffithiana ergab bei der Extraction mit Alkohol einen cholesterinartigen Körper, der sich als identisch mit dem von Schulze und Likiernik aus Lupinenschalen gewonnenen Lupeol vom Fp. 210° erwies. Es wurde von ihm ein Benzoat, nicht aber ein Acetat gewonnen.

Das in Borneo aus Pflanzensaft gewonnene „Bresk“, welches in England zur Vermischung mit Kautschuk verwandt wird, enthält ausser etwas Kautschuk cholesterinartige Körper, aus welchen durch sorgfältige Krystallisation drei verschiedene Substanzen erhalten werden konnten.

Am Ende seines Vortrages schildert Prof. Dr. Tollens die Abscheidung von Tyrosin in guten Krystallen aus dem Saft der Beeren des Flieders.

Ein weiterer Vortrag war der des Herrn Dr. Dieterich (Helfenberg)

#### Ueber das fette Oel der Aprikosenkerne.

Im Anschluss an seine Veröffentlichung über Pfirsichkernöle (Pharmac. Centralhalle 1896, No. 46) hat der Vortragende auch das Aprikosenkernöl, welches neben ersterem Öl als Verfälschungsmittel des Mandelöles gilt, näher untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate dürften Interesse beanspruchen, da die diesbezüglichen Litteraturangaben bisher nur spärlich sind und nur bestes, selbsthergestelltes, kalt gepresstes Öl aus den Aprikosenkernen verwandt wurde.

Das in den Kernen zu etwa 40--41 Proc. gefundene fette Öl war ausser in Methyl- und Äthylalkohol in den meisten indifferenten Lösungsmitteln löslich.

Bei der chemischen Untersuchung stellte sich heraus, dass das Aprikosenkernöl, ebenso wie das Pfirsichkernöl, dem Mandelöl nicht nur botanisch, sondern auch chemisch verwandt ist, und Mischungen der drei Öle sind aus diesem Grunde an der Hand der üblichen Bestimmungen, wie J. Z., S. Z., V. Z. u. s. w.,

beim Vorkommen in grösserer Menge nachweisen kann, zeigen einige qualitative Prüfungen. Hierzu empfiehlt der Vortragende die Farbenreaction mit einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure und weiterhin die Reaction von Nicklès und das Biebersehe Reagens.

Mit Berücksichtigung der in der Litteratur angegebenen Zahlen hat der Vortragende seine eigenen Beobachtungen in folgender Tabelle zusammengestellt.

		Pfirsichkernöl (frisch)		Mandelöl		Aprikosenkernöl (frisch)	
		Öl	Fettsäuren	Öl	Fettsäuren	Öl	Fettsäuren
1.	Sp. Gew. 15° C.	0,918—0,923	—	0,915—0,921	—	0,915—0,921	0,9095
	— 90° C.	—	—	—	—	0,901—0,9015	0,8875
2.	Erstarrungspunkt	unter — 20°	—	— 10° — 20° C.	5 — 14° C.	— 14° — 20° C.	0,0° C.
3.	Schmelzpunkt der Fettsäuren	—	3°—5° C.	—	14° C.	—	4,5° C.
4.	Refractometerzahl $\left\{ \begin{array}{l} 25^{\circ} \\ 40^{\circ} \\ 50^{\circ} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 67,2 \\ 58,5 \\ 52,2 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 65,7 \\ 57,0 \\ 51,5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{von} \\ \text{altem} \\ \text{Öl} \end{array}$	$\left\{ \begin{array}{l} 64,0—64,8 \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65,6—67,0 \\ 58,00 \\ 52,25 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 56,25—56,30 \\ 56,00 \\ 41,30 \end{array} \right.$
5.	Kritische Temperatur	41° C.	—	32,2—33,5° C.	—	46—47° C.	19,5° C.
6.	Säurezahl	5,46—6,53	—	—	—	3,534—3,604	—
7.	Verseifungszahl	163,0—192,5	—	187,9—192,0	—	193,1—215,13	—
8.	Jodzahl nach Hübl	92,5—109,7	94,1—102,0	93,0—99,2	93,5—96,3	100—108,67	99,06—99,82
9.	Jodzahl nach Hübl-Waller	107,87—108,93	—	93,76—93,92	—	107,80—108,93	96,64—97,90
10.	Verhalten gegen Salpetersäure	rothe Färbung	—	blass-gelbes Liniment	—	gelbes Liniment	—
11.	Salpeter-Schwefels. gl. Th.	rothe Färbung	—	schwach gelblich	—	schön roth	—
12.	Schwefelsäure	roth, dann schwarz	—	roth, dann schwarz	—	roth, dann schwarz	—
13.	Molybdän-Schwefelsäure	schwarz	—	gelblich	—	roth bis rothbraun	—
14.	Nicklès' Reaction	wenig scharf	—	Emulsion bald geklärt	—	Emulsion	—
15.	Bieber's Reaction	pfirsichroth	—	gelbliche Emulsion	—	pfirsichroth	—
16.	Elaïdinprobe	gelb gefärbte Masse	—	weisse feste Masse	—	gelb gefärbte Masse	—
17.	Geschmacksprobe n. Bieber	charakteristisch	—	fast geschmacklos	—	charakteristisch	—
18.	Maben's Reaction	purpurbraun	—	ungefärbt	—	schmutzig-braun	—

als solche schwer zu erkennen. Nach der Ansicht vieler Autoren sind fast alle Mandelöle mit Pfirsich- oder Aprikosenkernöl verfälscht. Der Vortragende ist jedoch der Meinung, dass derartige Verfälschungen oder, richtiger gesagt, Verwechselungen bei Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung der drei Öle nicht zu streng verurtheilt werden dürfen.

Wie man Aprikosenkernöl vom Mandelöl unterscheiden kann und wie man ersteres

Es folgte als vierter Vortrag derjenige von Herrn Dr. Zzigmondy (Jena)

Ueber colloïdales Gold als Reagens.

Der Vortrag behandelt einen Theil einer vom Vortragenden in der „Zeitschrift für analytische Chemie“ zu veröffentlichenden Abhandlung, ausserdem hat der Vortragende bereits im Jahre 1898 eine Arbeit über colloïdales Gold sowie Cassius'schen Goldpurpur in Liebig's Annalen veröffentlicht.

Die Goldlösung wird erhalten, indem man schwach alkalische, stark verdünnte Lösungen von Goldchlorid bei Siedehitze reducirt. Die Lösung enthält dann 0,005 bis 0,006 Proc. Gold im Werthe von 15—18 Pf. pro Liter, ist rein roth gefärbt und hält sich bei Abwesenheit von Verunreinigungen lange unverändert. Die Goldlösung soll das Kochen aushalten, ohne ihren Goldgehalt fallen zu lassen. Bei besonderer Vorsicht der Reduction des Goldchlorids gelangt man zu Lösungen metallischen Goldes, welche ebenso klar sind wie Fuchsin- und Carminlösung und welche den Lichtkegel im durchfallenden Licht nicht mehr in intensiv grüner, sondern in kaum bemerkbarer weisslicher Farbe sichtbar machen. Versetzt man die Goldlösung mit Salzen, Säuren oder Basen, so geht ihre rothe Farbe fast momentan in eine blau- oder schwarzviolette über und das Gold scheidet sich nach mehrstündigem Stehen völlig ab. Setzt man aber vor der Ausführung dieser Reaction eine geringe Menge Gelatine ( $\frac{1}{30}$  des Goldgehaltes) zu der Goldlösung, so wird das Gold nicht gefällt und es tritt kein Farbumschlag ein.

Wie die Gelatine wirken viele andere Colloide, wenn auch in sehr verschiedener Weise. Der Vortragende ist bei quantitativer Verfolgung dieser Verhältnisse zu einer Eintheilung der Colloide in Klassen verschiedener Wirksamkeit gekommen, ferner konnte er für jedes untersuchte Colloid ein charakteristisches Zahlenintervall finden, welches er die Goldzahl des Colloids nannte. Die Untersuchung geschieht folgendermaassen: Man giebt in mehrere kleine Bechergläschen wechselnde Mengen der verdünnten Colloidlösung und fügt je 10 ccm Goldlösung hinzu. Man lässt drei Minuten lang stehen und fügt alsdann je 1 ccm 10-proc. Kochsalzlösung hinzu. Der Vortragende nennt alsdann die Goldzahl diejenige Anzahl von mg Colloid, welche eben nicht mehr ausreicht, um den Farbumschlag von 10 ccm Goldlösung zu verhindern. Die Lösungen der Colloide werden mit der Zeit weniger wirksam gegen Goldlösung.

Der Vortragende gab dann eine Reihe von Goldzahlen und eine Eintheilung der Colloide in Klassen von verschiedener Wirksamkeit:

#### Eintheilung der Colloide.

I. Klasse. Die wirksamsten Colloide.  
Goldzahlen 0,005—0,01.

Gelatine	}	0,005—0,01.
Russ. Knochenleim		
Hausenblase		0,01—0,02.
Casein	}	0,01.
Heterofibrinose		
Glykoproteid		0,05—0,1.

II. Klasse. Weniger wirksame Colloide.  
Goldzahlen 0,1—1.

Gummi arabicum 0,1—0,4.  
Albumin 0,1—0,25.  
Carroghen 0,5—1.  
Oleinsaures Natrium 0,4—1

III. Klasse. Wenig wirksame Colloide.  
Goldzahlen 1—500.

Dextrin 5—40.  
Weizenstärke ca. 4,5.  
Kartoffelstärke ca. 2,5.  
Traganth ca. 2.

IV. Klasse. Unwirksame Colloide.  
Coll. Kieselsäure, altes coll. Zinnoxid.  
Schleim der Quittenkerne.

Stearinsaures Natrium je nach der Temperatur I.—IV. Klasse.

Diese Eintheilung gilt nur für die angegebenen Verhältnisse mit Kochsalz als Fällungsmittel; verwendet man Salzsäure als Fällungsmittel, so wird z. B. die alte Zinnoxidlösung zu einem wirksamen Colloid.

Alsdann sprach der Vortragende noch über die Natur dieser Colloidreactionen in Bezug auf räumliche Verhältnisse.

Der Vortragende glaubt, dass die Goldlösung bald eine allgemeine Anwendung als Reagens haben wird, da sie leicht und billig herzustellen ist.

An der sich anschliessenden Discussion beteiligten sich die Herren Prof. Delbrück, Wagner und Lobry de Bruyn. *Isr.*

In der Sitzung der

#### Abtheilung für Pharmacie und Pharmakognosie

vom 23. September, Nachmittags, wies **Hermann Schelenz** aus Cassel darauf hin, dass in der Versammlung von 1830 am 20. September, also vor gerade 71 Jahren, die Section Pharmacie auf Grund der Bemühungen von Trommsdorf aus Erfurt und Geiger aus Heidelberg von der bis damals bestehenden Physikalisch-chemischen Abtheilung als selbstständige Section sich abgezweigt hat, und schildert an der Hand des damaligen Berichts den Verlauf der Sitzungen, die Theilnehmer, die verhandelten Themata, und knüpft an letztere kurze historische Betrachtungen.

Prof. **Schaer** (Strassburg) spricht

#### Ueber activirende Wirkungen von reducirenden Substanzen und colloidalen Edelmetallen, sowie von Alkaloiden auf diverse Oxydationsmittel.

Die Versuche, über welche berichtet wird, schliessen sich insbesondere an frühere Beobachtungen des Baseler Chemikers C. F. Schönbein an, welcher gezeigt hatte, dass



in verschiedenen oxydirenden Substanzen durch den Contact mit dritten Stoffen gewisse Zustandsveränderungen bewirkt werden, die sich in einer erheblichen Beschleunigung und Verstärkung von Oxydationserscheinungen äussern. Auffallende activirende Wirkungen der erwähnten Art üben u. A. die schweflige Säure und das Wasserstoff-superoxyd aus, sowie auch gelöstes, d. h. in colloïdalem Zustande befindliches Platin und Gold. Eine nähere Darlegung der Verhältnisse wird in einer Fachschrift für pharmaceutische Chemie erfolgen.

Herr Corpsstabsapotheker **L. Bernegau** (Hannover) sprach über

#### seine Reise nach Westafrika

und seine Studien über *Cola acuminata* und *Cola vera* unter Vorführung der aus den frischen Nüssen dargestellten Präparate.

In der Sitzung vom 24. September, Vormittags, berichtet Dr. **Dieterich** (Helfenberg) über seine

#### Untersuchungen der grünen sowie der braunen chinesischen Canthariden

im Anschluss an Prüfungen des D. A. B. IV. Er kommt zu dem Schluss, dass die Forderung des Arzneibuchs, dass die Canthariden 0,8 Proc. Cantharidin enthalten sollen, zu hoch und auf 0,6 Proc. herabzusetzen sei. Der Aschengehalt sei von 8 Proc. auf 6 Proc. zu normiren. Er empfiehlt die Zulassung der braunen chinesischen Canthariden, da dieselben bedeutend mehr Cantharidin enthalten als die grünen.

Herr Dr. **G. Frerichs** (Braunschweig) hält einen Vortrag über

#### Die neuen Prüfungsvorschriften des Arzneibuchs.

Von den Prüfungsvorschriften, welche vom D. A. B. IV neu aufgenommen sind, unterzieht der Vortragende die Vorschriften zur Bestimmung der Alkaloïde in Drogen und galenischen Präparaten, zur Bestimmung der Verseifungs- resp. Säure- und Esterzahlen, der Jodzahlen sowie der Senföle einer Kritik, in welcher er zunächst betont, dass der Werth der Prüfungsvorschriften an sich über jeden Zweifel erhaben ist, dass denselben aber, weil sie allzusehr auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebaut und nicht in genügendem Maasse den praktischen Verhältnissen angepasst sind, noch einige Mängel anhaften, deren Beseitigung dringend erwünscht ist. Bei den Alkaloïdbestimmungen in Drogen ist vor Allem die Forderung bedenklich, dass die Drogen vorher bei 100° getrocknet werden sollen. Abgesehen davon, dass die Prüfung hierdurch unnöthig er-

schwert wird, ist diese Forderung geradezu eine Aufmunterung für die Lieferanten, die Drogen möglichst feucht zu liefern, was bei werthvollen Drogen, wie Rad. Ipecac., immerhin schon recht lucrativ ist. Ferner bemängelt Votr. die unnöthige Materialverschwendung; so erfordert eine Prüfung der Ipecacuanha einen Kostenaufwand von etwa 75 Pf. für Droge, Äther und Chloroform, während dieselbe mit der Hälfte an Material genau so gut ausgeführt werden kann, da das Arzneibuch schliesslich ja nur die Hälfte der alkaloïdhaltigen Flüssigkeit titriren lässt. Eine weitere Unbequemlichkeit ist nach Ansicht des Votr. die Verwendung des Äther-Chloroformgemisches in 3 verschiedenen Verhältnissen (3 + 1, 7 + 2 und 2 + 1). Die Aufnahme einer Mischung im Verhältniss 3 + 1 als Reagens, welche in allen Fällen anwendbar ist, wäre aus verschiedenen Gründen zweckmässiger gewesen. Bei der Bestimmung der Alkaloïde in Rad. Ipecacuanhae hätte die Menge des Wassers, welche zum Zusammenballen des Pulvers nöthig ist, präciser angegeben werden sollen, da man anstatt der vorgeschriebenen 10 ccm mindestens 25 ccm gebraucht. Der Farbenumschlag beim Titriren ist in Folge der gelben Farbe der Alkaloïdlösung in diesem Falle schwer zu erkennen. Votr. empfiehlt, über das Arzneiglas nach jedem Zusatz von Lauge eine Papphülle zu stülpen und nur den unteren Theil des Glases im durchfallenden Lichte zu betrachten. Dem Vorschlage von Caesar & Loretz, statt des Äther-Chloroforms reinen Äther zu verwenden, wodurch eine weniger gefärbte Alkaloïdlösung erzielt wird, kann der Votr. nicht beistimmen, da die Ipecacuanha ausser dem Emetin und Cephaëlin noch ein drittes Alkaloïd enthält, welches in reinem Äther unlöslich ist. Die Resultate fallen in Folge dessen bei reinem Äther immer um etwa  $\frac{1}{10}$  Proc. niedriger aus. Über die Natur des dritten Alkaloïds, welches zuerst von Paul und Cownley beobachtet wurde, ist noch wenig bekannt.

Die Titration der Alkaloïde in Cort. Grandti und Semen Strychni macht weiter keine Schwierigkeit. Votr. empfiehlt auch hier das Überstülpen einer Papphülle. Auch die Titration der Chinaalkaloïde ist leicht ausführbar, wenn man etwas mehr als ein „Körnchen“ Hämatoxylin anwendet und in einem Kölbchen titriert. Die Titration des Chinins hätte consequenterweise auch bei der Bestimmung desselben in Chinin. tannicum und Chinin. ferro-citric. vorgeschrieben werden müssen. Das Arzneibuch verlangt hier dagegen die gewichtsanalytische Bestimmung. Bei der Bestimmung des Hydrastins im Extr.

Hydrastis fluid. empfiehlt Votr., das Eindampfen in einer mit einem Stück Pergamentpapier ausgekleideten Schale vorzunehmen und das Papier sammt dem eingedickten Extract in das Arzneiglas zu bringen. Man vermeidet hierbei das lästige Überspülen des eingedickten Extracts in das Glas. Anstatt 10 ccm der Mischung von 1 Theil Salzsäure und 4 Theilen Wasser sind einfacher je 5 ccm verdünnte Salzsäure und Wasser zu verwenden. Die Menge des zum Übersättigen nöthigen Ammoniaks bei der zweiten Ausschüttelung des Hydrastins hätte genau vorgeschrieben werden müssen. Es genügen stets 5 ccm dazu. Die zweite Ausschüttelung mit Äther nimmt man zweckmässig in einem Scheidetrichter vor, weil man dann nach dem Ablassen der wässerigen Schicht leichter 40 g des Äthers abwägen kann als aus dem Arzneiglase. Bei Tinctura Strychni ist ebenfalls das Eindampfen auf Pergamentpapier zu empfehlen.

Bei den Chinaextracten und Extracten Strychni liegen Schwierigkeiten nicht vor, nur hätte die Menge des anzuwendenden Extracts grösser sein können. Letzteres ist unbedingt erforderlich bei Extractum Belladonnae und Extract. Hyoscyami. Votr. stellt die Menge der  $\frac{1}{100}$  N.-Säure, welche jeweilig zur Bindung des Alkaloids erforderlich ist, in einer Tabelle einmal nach Anzahl der ccm und einmal nach dem Gewichte als Chlorwasserstoff zusammen. Es werden danach gebraucht für:

g	ccm $\frac{1}{10}$ Säure	g HCl
5,000 Cort. Chinae	8,2 ccm $\frac{1}{10}$	= 82 = 0,02990
5,000 Rad. Ipecac.		= 40 = 0,01458
0,666 Extr. Chin. spir.	2,7 ccm $\frac{1}{10}$	= 27 = 0,09844
36,700 Tinct. Strychni		= 23 = 0,08386
5,000 Cort. Granati		= 14 = 0,00510
0,666 Extr. Chin. aquos.	1,3 ccm $\frac{1}{10}$	= 13 = 0,00474
1,333 Extr. Bellad.		= 7 = 0,00255
5,000 Tub. Aconiti		= 4 = 0,00146
1,333 Extr. Hyoscyami		= 3,5 = 0,00128

Votr. hält es zwar für recht gut möglich, im wissenschaftlichen Laboratorium mit solch kleinen Mengen wie 3,5 und 4 ccm  $\frac{1}{100}$  Säure genaue Untersuchungen auszuführen, nicht aber in einer kleinen Apotheke, wo vielleicht alle Monate einmal eine Alkaloidbestimmung ausgeführt wird. Es hätte bei allen Alkaloidbestimmungen des Arzneibuchs ein grösserer Werth darauf gelegt werden müssen, dass die zur Bestimmung gelangende Menge des Alkaloids in allen Fällen ungefähr dieselbe gewesen wäre und zwar am besten so gross, dass mit Zehntelnormalösungen hätte titirt werden können, was bei Rad. Ipecacuanhae schon sehr gut ausführbar ist und bei den Chinaalkaloiden ja auch durchgeführt ist. Die Aufnahme einer

Vorschrift zur Bestimmung des Hydrastins in Rhizoma Hydrastis hält der Votr. für durchaus nothwendig.

Die Bestimmung der Verseifungszahlen, resp. Säure- und Esterzahlen gehört nach Ansicht des Vortragenden zu den einfachsten und genauesten der neuen Vorschriften. Beim Wachs erhält man mit 5 g unsichere Resultate. Man darf, worauf schon Dieterich hinwies, nicht mehr als 3 g anwenden. Die anderen Zahlen des Arzneibuchs sind dann abzuändern in 2 bis 2,6 ccm  $\frac{1}{2}$  N.-Lauge für die Säurezahl und 11,9—12,2 ccm  $\frac{1}{2}$  N.-Säure zum Zurücktitiren. Die Flüssigkeit muss so heiss wie möglich titirt werden. Der Kolben darf nicht auf dem Wasserbad erhitzt werden, sondern muss direct im siedenden Wasser stehen. Bei Balsam. peruv. hat das Arzneibuch den Zusatz von Phenolphthalein vergessen; derselbe ist nicht zu gering zu bemessen, statt 10 Tropfen nehme man 20—30. Die Bestimmung des Cinnamengehalts kann vereinfacht werden, indem man 3 g des Balsams in einem Arzneiglase mit je 5 ccm Natronlauge und Wasser mischt, dann mit 60 g Äther schüttelt und von dem Äther 51,5 g verdunstet. Die Verseifungszahl des Cinnamens muss auf 1,4 umgerechnet werden. Beträgt das Gewicht des Rückstandes weniger als 1,4 g, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl natürlich überflüssig. Bei Balsamum Tolutanum sind vor dem Zurücktitiren mit Säure ebenso wie beim Balsam. peruv. 300 ccm Wasser zuzusetzen und ebenfalls anstatt 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung 20—30 Tropfen anzuwenden. Die Bestimmung der übrigen Verseifungszahlen macht keine Schwierigkeiten. Die Verwendung eines Rückflusskühlers, welche bei Oleum jecoris extra vorgeschrieben ist, ist natürlich auch in den anderen Fällen angezeigt.

Die Vorschrift zur Bestimmung der Jodzahlen berührt angenehm durch ihre von den anderen Prüfungsvorschriften gänzlich abweichende Fassung. Hier verlangt das Arzneibuch vom Apotheker wirkliche Kenntnisse der Chemie, welche bei fast allen anderen Vorschriften nicht nöthig sind, weil uns das Arzneibuch meist im Unklaren lässt, was und wie viel bestimmt werden soll, so z. B. bei den Verseifungszahlen und den Alkaloidbestimmungen, obgleich das Arzneibuch sagt: „zur Bestimmung des Alkaloidgehalts übergiesst man“ etc. Die Vorschrift zur Jodzahlbestimmung ist aber nicht ausführlich genug, weil nicht gesagt wird, wie die Jodlösung einzustellen ist und wie man schliesslich zum Endresultat kommt. Vortragender ist der Ansicht, dass es besser wäre, wenn in

der Einleitung des Arzneibuches ausführliche Vorschriften zur Bestimmung der Jodzahlen, Verseifungszahlen etc. gegeben würden, wie es jetzt schon für die Bestimmung des Schmelzpunkts der Fall ist.

Das Arzneibuch würde dadurch ein mehr wissenschaftliches Aussehen erhalten und bei den einzelnen Artikeln würden die Wiederholungen der Prüfungsvorschriften wegfallen. Zur Ausführung der Jodzahlbestimmungen bemerkt Vortragender, dass die Menge des Jodkaliums mit 1,5 g zu gering bemessen ist, da zur Wiederauflösung des Quecksilberjodids etwa 2,5 g erforderlich sind. Vor dem Titrieren empfiehlt Vortragender auszurechnen, wie viel der Thiosulfatlösung etwa verbraucht wird, wodurch man bedeutend an Zeit spart. Das Abwägen der Öle geschieht am einfachsten auf kleinen, entsprechend gefalteten Pergamentpapierstückchen, welche mit dem Öl in das Glas gebracht werden. Das Abwägen hat natürlich mit grösster Genauigkeit auf der analytischen Waage zu geschehen.

Die Bestimmung der Senföle macht keine Schwierigkeiten. Da das Schwefelsilber nach dem Umschütteln als Schaum auf der Flüssigkeit schwimmt, empfiehlt es sich, vor dem Auffüllen mit Wasser etwas Alkohol aufzugießen, wodurch der Schaum beseitigt wird.

**J. Gadamer** (Marburg) spricht

#### Über die Alkaloide von *Corydalis cava*.

Aus den Wurzelknollen von *Corydalis cava* sind bisher folgende Alkaloide isolirt worden:

Corydalin  $C_{22}H_{27}NO_4$ , Schmp. 134,5°,

Corybulbin  $C_{21}H_{25}NO_4$ , Schmp. 238—239°,

Corycavin  $C_{23}H_{23}NO_6$ , Schmp. 216—217°,

Bulbocapnin  $C_{19}H_{19}NO_4$ , Schmp. 199°,

Corytuberin  $C_{19}H_{25}NO_4$  nach Dobbie und Lauder, Schmp. über 200°,

Corydin, amorphes, physiologisch stark wirkendes, von E. Merck beschriebenes Alkaloid von unbekannter Zusammensetzung, Schmp. 65—75°.

Diese 6 Alkaloide sind nicht immer von allen Bearbeitern der *Corydalis*basen gefunden worden, so dass es gewissermaassen zweifelhaft war, ob sie wirklich stets alle zusammen in den Knollen von *Corydalis cava* vorkommen. Zum Theil sogar erschien ihre Existenz überhaupt fraglich, wenigstens nach den sich widersprechenden Litteraturangaben.

Vortragender ist jetzt in der Lage, das Vorkommen der fünf ersten Alkaloide bestätigen zu können. Hingegen ist das amorphe Corydin ein Gemenge aus den verschiedensten krystallisirbaren, z. Th. wohl auch amorphen Basen.

Bezüglich der Darstellungsweise möge die Andeutung genügen, dass durch Ausschütteln der ammoniakalischen verdünnten Extractlösungen mit Äther erhalten wurden:

I. In den Äther gingen hinein:

A. Direct auskrystallisierende Basen: 1. Corydalin, 2. Corybulbin, 3. Corycavin, 4. Bulbocapnin.

B. Amorphes Basengemisch (Corydin Merck?):

a) Krystallisirte Basen: 5. Isocorybulbin  $C_{21}H_{25}NO_4$ , Schmp. 179—180°, 6. Corycavamin  $C_{21}H_{21}NO_5$ , Schmp. 149°, 7. Corydin  $[C_{21}H_{25}NO_4]$ , Schmp. 129—130°, 8. Base  $[C_{21}H_{23}NO_4]$ , Schmp. 135°; noch nicht untersucht, mit Corydalin aber nicht identisch; sehr wenig.

b) Amorphe Basen: 9. eine Base, deren Chlorhydrat prachtvoll krystallisirt, 10. Basengemische aus schwächeren und stärkeren Basen; als Basen und Salze amorph; noch nicht untersucht.

II. Von Äther nicht aufgenommen, also in dem ausgeschüttelten Extract verbleibend: 11. Corytuberin.

Ihrer chemischen Natur nach lassen sich die krystallisirten Basen in drei Gruppen einteilen.

I. Gruppe des Corydalins; hydroberberinartige, schwache Basen, welche bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung gelbfärbte berberinähnliche Basen bilden.

Corydalin  $C_{22}H_{27}NO_4 \rightarrow C_{22}H_{23}NO_4$  Dehydro-Corydalin

Corybulbin  $C_{21}H_{25}NO_4 \rightarrow C_{21}H_{21}NO_4$  Dehydro-Corybulbin

Isocorybulbin  $C_{21}H_{25}NO_4 \rightarrow$  Dehydroverbindung noch nicht dargestellt.

II. Gruppe des Corycavins, mittelstarke Basen, die vielleicht zum Protopin und Narkotin in Beziehung stehen und durch alkoholische Jodlösung kaum verändert werden.

Corycavin  $C_{23}H_{23}NO_6$

Corycavamin  $C_{21}H_{21}NO_5$

III. Gruppe des Bulbocapnins, stärkste Basen, durch Jodlösung zwar verändert, jedoch gut charakterisirte Verbindungen dabei bisher nicht gebend.

Bulbocapnin  $C_{19}H_{19}NO_4$

Corydin  $C_{21}H_{23}NO_4$  ( $C_{21}H_{25}NO_4$ ?)

Corytuberin  $C_{19}H_{23}NO_4$  ( $C_{19}H_{25}NO_4$ ; Dobbie und Lauder).

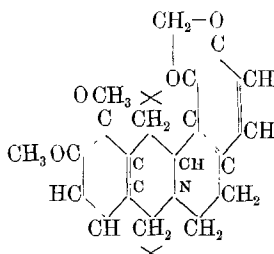
I. Gruppe des Corydalins.

Die durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung entstandenen berberinähnlichen Basen, welche quaternär sein dürften, gehen durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure unter Wiederaufnahme von 4 H in Basen über, die mit dem Ausgangsmaterial die gleiche Zusammensetzung haben, aber inactiv sind.

i-Corydalin, Schmp. 135°. Zusammen mit H. Wagner hat G. versucht, i-Corydalin in d- und l-Corydalin zu spalten, jedoch ohne Erfolg. Unter besonderen Bedingungen wird jedoch ausser dem obigen i-Corydalin noch eine bei 158—159° schmelzende, isomere, inactive Base erhalten, welche sich mit Hülfe von Bromkamphersulfosäure in eine rechts- und linksdrehende Componente zerlegen lässt. Leider war das zur Verfügung stehende Material zu gering, um entscheiden zu können, ob die d-Componente mit dem naturellen Corydalin identisch sei. Die Spaltung tritt nämlich nur in geringem Umfang ein. Wahrscheinlich dürfte aber in dieser Base das racemische Corydalin zu erblicken sein.

Voraussetzung für diese Annahme ist, dass Corydalin zwei asymmetrische Systeme enthält, was mit Rücksicht auf die Ähnlichkeit desselben mit dem Hydroberberin wahrscheinlich ist. Letzteres enthält nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist von G. jetzt in d- und l-Canadin gespalten worden. Die Formel des Hydroberberins lautet  $C_{17}H_{13}N(OCH_3)_2(O_2CH_2)$ , die des Corydalins  $C_{18}H_{15}N(OCH_3)_4$ .

Bei der grossen Ähnlichkeit der beiden Basen kann man daher annehmen, dass im Corydalin ein methylierter Hydroberberinkern enthalten ist. Dadurch wird das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom im Corydalin sehr wahrscheinlich, wie aus der Perkin'schen Hydroberberinformel leicht ersichtlich ist.



Hydroberberin.

Und zwar könnte die Methylgruppe nur an einem der beiden mit  $\times$  versehenen Kohlenstoffatome stehen; dieses würde dann ebenfalls asymmetrisch sein. Anderenfalls wäre die Inaktivierung des Corydalins bei der Oxydation nicht erklärlich. Danach erscheint das i-Corydalin vom Schmp. 135°, da in keinem Falle die beiden asymmetrischen Systeme gleichwerthig sein können, durch das Schema  $\begin{matrix} + \\ - \\ + \end{matrix}$  ausdrückbar, während dem bei 158—159° schmelzenden das Schema  $\begin{matrix} + \\ - \\ - \end{matrix}$  zukäme.

Corybulbin ist von Dobbie und Lauder durch Methylierung seiner Hydroxylgruppe in Corydalin übergeführt worden. Die nahen

Beziehungen des Corybulbin zu Corydalin hat G. zusammen mit D. Bruns durch das Verhalten gegen Jodlösung und darauf folgende Reduction nachgewiesen. Das reducirte Dehydrocorybulbin ist ebenfalls inactiv.

Das Isocorybulbin  $C_{21}H_{25}NO_4$  wurde in den schwächst basischen Antheilen der amorphen Alkaloide gefunden. In seiner Elementarzusammensetzung ist es mit dem Corybulbin identisch; wie letzteres enthält es 3 Methoxylgruppen und färbt sich am Licht gelb (Dehydroverbindung). Es unterscheidet sich wesentlich von dem Corybulbin durch die viel leichtere Löslichkeit in Alkohol. Wahrscheinlich besteht die Isomerie in einer anderen Anordnung der Hydroxylgruppe zu den drei Methoxylgruppen. Dass andere Unterschiede nicht bestehen, dafür spricht das optische Verhalten.  $[\alpha]_D^{20}$  beträgt für Isocorybulbin + 299,8°, während G. mit Bruns für Corybulbin + 303,3° fand.

## II. Gruppe des Corycavin.

In den mittelstark basischen Antheilen des amorphen Basengemisches wurde das Corycavin vom Schmp. 149° gefunden. Die Isolirung gelang durch Überführung der betreffenden Basenantheile in Rhodanide. Beim Übergiessen mit Alkohol blieb das Corycavinrhodanid ungelöst zurück. Das Corycavin ist nach  $C_{21}H_{21}NO_5$  zusammengesetzt. Es enthält keine Methoxylgruppe und anscheinend ebensowenig Hydroxylgruppen. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es in eine isomere Base vom Schmp. 216 bis 217° über, welche in Äther äusserst schwer löslich ist. Die Isomerie scheint eine physikalische zu sein. Die naturelle Base ist rechtsdrehend, und zwar beträgt  $[\alpha]_D^{20} = +166,4^\circ$ , während die isomere inactiv ist. Es erinnert diese Umwandlung an das Verhalten des Narkotins, welches beim Erhitzen mit Essigsäure in das isomere inactive Gnoskopin übergeht. Noch glatter wird das Corycavin durch Schmelzen inactivirt. Corycavin schmilzt bei 149°, bei etwa 175° wird es allmählich wieder fest, um gegen 213—214° von Neuem zu schmelzen.

Die Schwerlöslichkeit des i-Corycavamin in Äther, die optische Inaktivität und der Schmelzpunkt liess an eine Identität mit Cryptopin denken, da die Formel des letzteren nach Hesse nur zwei Wasserstoffatome mehr enthält, als G. und Bruns für das Corycavin ermittelten. i-Corycavin ist jedoch verschieden von Cryptopin.

## III. Gruppe des Bulbocapnins.

Die zur Bulbocapningruppe gehörenden Basen zeichnen sich durch ihre leichte Oxydirbarkeit durch den Luftsauerstoff nament-

lich in alkalischer Lösung aus; es entstehen dabei schwarze oder doch dunkel gefärbte Substanzen.

Corydin wurde aus den am stärksten basischen Antheilen der amorphen Basen mit Hülfe des salzsauren Salzes isolirt. Salze wie auch Base sind in vollständig reinem Zustande von grosser Krystallisationsfähigkeit. Die freie Base verbleibt, wenn noch etwas unrein, beim Verdunsten der ätherischen Lösung als ein amorpher Lack, der bei etwa  $64^{\circ}$  schmilzt. Ihr wurde daher der Name Corydin beigelegt, welches nach E. Merck zwischen  $65-75^{\circ}$  schmelzen soll. Im reinen, krystallisirten Zustande schmilzt jedoch das Corydin bei  $129^{\circ}\text{C}$ .

Die Elementarzusammensetzung ist noch nicht ganz sicher ermittelt. Nach den Analysen der freien Base ist die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_4$  anzunehmen, während das besonders gut krystallisirende Nitrat zu  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  führt. G. zieht die letztere Formel vor, welche einem Dimethylbulbocapnin entsprechen würde. Das Corydin enthält nämlich drei Methoxylgruppen, während im Bulbocapnin nur eine nachgewiesen ist. Die übrigen Sauerstoffatome sind in beiden Basen als Hydroxyl gebunden. Danach wäre Bulbocapnin  $= \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}(\text{OH})_3\text{OCH}_3$ , Corydin  $= \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NOH}(\text{OCH}_3)_3$ .

Diese nahe Beziehung ist um so wahrscheinlicher, als das spezifische Drehungsvermögen des Corydins:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +204.35^{\circ}$ , dem des Bulbocapnins:  $[\alpha]_{\text{D}} = +237.1^{\circ}$ , nahe kommt. Noch deutlicher wird die Übereinstimmung im optischen Verhalten, wenn man das moleculare Drehungsvermögen zum Vergleich heranzieht:  $[\text{M}]_{\text{D}}$  für Corydin  $= +721.4^{\circ}$ ,  $[\text{M}]_{\text{D}}$  für Bulbocapnin  $= +770.6^{\circ}$ .

Corytuberin dürfte ebenfalls dem Bulbocapnin sehr nahe stehen, obwohl es eine schwächere Base zu sein scheint. Es wird erhalten, wenn man die mit Äther ausgeschüttelten, zum Syrup eingedickten, ammoniakalischen Extracte mit etwas Chloroform — einige Cubikcentimeter auf mehrere Kilo Extract — durchschüttelt. Es ballt sich dabei harzig zusammen und wird allmählich krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem verdünntem Alkohol wird es gereinigt.

Das in voluminösen, seideglänzenden Blättchen krystallisirende, am Licht leicht grau werdende Alkaloid schmilzt wasserfrei bei  $240^{\circ}\text{C}$ , und ist nach Analysen von H. Wagner nach der Formel  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt, während Dobbie und Lauder

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{NO}_4$  aufgestellt haben. Es besitzt im Übrigen die von Dobbie und Lauder angegebenen Eigenschaften.

Die Annahme, Corytuberin sei ein tetrahydrirtes Bulbocapnin, hat sich nicht bestätigt, da das Corytuberin 2 Methoxyl- und 2 Hydroxylgruppen enthält. Die offenbar bestehenden Beziehungen werden durch nachstehende Formeln erläutert: Bulbocapnin  $= \text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}(\text{OH})_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{mehr: CH}_2$ , Corytuberin  $= \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2 \rightarrow \text{mehr: 4 H}$ .

Das spezifische Drehungsvermögen kann nicht zum Vergleich herangezogen werden, da es in alkoholischer Lösung ermittelt werden musste, während es bei allen anderen in Chloroformlösung bestimmt wurde.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +282.65^{\circ}$ .

#### A. Zeitter (Strassburg i. E.) spricht über Neuere Erfahrungen über Coffeinbestimmungen.

Der Vortragende theilt nach einigen Bemerkungen übersichtlicher Art die vielen zur Zeit bestehenden Coffeinbestimmungsmethoden in 2 grosse Klassen ein, und zwar in Bezug auf die darin zur Verwendung kommenden Extractionsmittel (Wasser und organische Lösungsmittel), sowie auf die darin angewandten Reinigungsmittel (Methoden mit und ohne Reinigungsmittel). Nach kritischer Betrachtung dieser verschiedenen Gruppen kommt er zu dem Schluss, dass den Methoden, welche möglichst ohne Benützung fester Reinigungsmittel das Coffein durch Extraction mit Chloroform gewinnen, bei Weitem der Vorzug zu geben sei, da sie die besten und sichersten Resultate lieferten; er giebt vor allen derartigen Methoden der Keller'schen den Vorzug. Da jedoch mit dieser Methode ein ganz weisses, reines Coffein nicht oder nur selten erzielt werden kann, so schlägt er eine von ihm erprobte Reinigungsmethode des nach der Keller'schen Vorschrift erhaltenen Chloroform-Extractionsrückstandes unter Benützung eines Chloroformperforators vor, nach welcher auf bequeme Weise sehr gute Resultate gewonnen werden können, welche besonders für Pasta Guarana viel höher sind, als die seither für dieselbe angegebenen Coffeinwerthe. Redner kommt zu dem Schluss, dass eine gleichmässige Behandlung der coffeinhaltigen Drogen bei der Bestimmung ihres Coffeingehaltes wegen der jetzt noch herrschenden Verschiedenheit der Methoden und der dadurch bedingten unsicheren Litteraturangaben der Wissenschaft wie der Praxis von grossem Nutzen sein würde.

J.