

die früher angeführten Fragen an größeren und kleineren Vogelarten — wobei mitunter nur Bruchteile von Milligrammen des Giftes zur Verwendung kamen — eingehend studiert und dabei gefunden, daß das Strychnin selbst in Mengen von nur 0,5 mg dem Vogeltierkörper einverleibt — bei gesonderter Untersuchung der Applikationsstelle — in diesem noch nachgewiesen werden kann. Die resorbierte, also tödende Giftmenge ist außerordentlich gering, diese Tatsache ergibt sich durch einfache rechnerische Bestimmung nach Abzug der am Applikationsort zurückgebliebenen, nicht zur Aufnahme in den Körper gelangten, gewichtsmäßig erhöhten Giftmenge. Die Resorption von der Schleimhaut des Verdauungskanales (Speiseröhre, Kropf und Magen) erfolgt nur langsam.

Diese Verhältnisse sind bei den verschiedenen Vogelarten fast gleich, nur bei den Hühnern fand der Vortragende — wie zu erwarten — wesentliche Abweichungen.

Auch bei dieser Vogelart ist die Resorption des inkorporierten Giftes — in Substanz und wässriger Lösung — sehr verzögert. Gleichzeitig konnte Molitoris den Nachweis führen, daß der Hühnerkörper die Fähigkeit besitzt, sich verhältnismäßig großer

Giftmengenschadlos zu entledigen, ohne daß diese Mengen durch die bekannten Reaktionen in den Entleerungen wieder nachgewiesen werden können. Er fand, daß das Gift in einen zwar noch bitteren, aber auf den tierischen Organismus nicht mehr schädlich — vergiftend — wirkenden Körper übergeführt werde, und führt deshalb die schon von älteren Autoren beobachtete „Immunität“ der Hühner gegenüber dem Strychnin — gleich wie Falck in Kiel — auf verlangsamte Resorption bei gleichzeitiger Fähigkeit, die allmählich resorbierten Mengen zu entgiften, zurück. Molitoris beschreibt die zur Beobachtung kommende Reaktion des durch die Passage des Hühnerkörpers veränderten Giftes.

Die Frage, ob ein ähnlicher Vorgang auch bei den übrigen Vogelarten — wenn auch in wesentlich geringerem Maße — statt hat, läßt der Vortragende vor der Hand offen und behält sich die Beantwortung derselben für die Zeit des Abschlusses der noch im Gange befindlichen Untersuchungen vor.

## Sitzungsberichte.

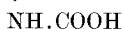
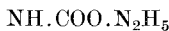
### Chemische Gesellschaft zu Heidelberg.

Sitzung vom 18./11. 1905.

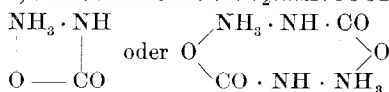
Vorsitzender: Prof. Th. Curtius.

R. Stollé hat die Einwirkungsprodukte der Kohlensäure auf Hydrazin studiert und dabei *Hydrazincarbonsäure* und *hydrazincarbonsaures Hydrazin* erhalten.

Hydrazincarbonsaures Hydrazin kann in manchen Fällen mit Vorteil an Stelle des freien Hydrazins benutzt werden. So bildet sich daraus durch Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther Hydrazinmono- und -disulfosäure. Stark wasserentziehende Mittel wie die Chloride des Phosphors führen hydrazincarbonsaures Hydrazin in Carbohydrazid über. Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid lieferten mit wasserfreiem Hydrazin keine faßbaren Reaktionsprodukte, dagegen bilden sich bei der Einwirkung von Benzhydrazid hochschmelzende, gut charakterisierte Phosphorstickstoffverbindungen. Für die Hydrazincarbonsäure ist auch die Formel



diskutierbar, denn es bilden sich beim Lösen der Säure in Natronlauge hydrazindicarbonsaure Salze. Letztere entstehen aber auch aus hydrazincarbonsaurem Hydrazin, mithin findet beim Lösen ein Übergang der hydrazincarbonsauren in hydrazindicarbonsaure Salze statt. Hydrazincarbonsäure liefert in konz. Lösung mit Benzaldehyd benzalhydrazincarbonsaures Natrium, was für die Formel:  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{COOH}$ , bzw.



spricht.

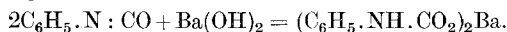
E. Mohr berichtet über die

### *Darstellung primärer Amide aus Säureamiden.*

Durch die Einwirkung von Natriumhypochlorit auf Phtalimidnatrium entsteht nach dem D. R. P. 127 138 saures isatosaures Natrium



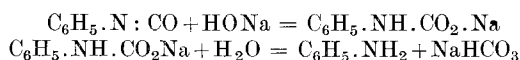
Ganz analog kristallisiert bei der Einwirkung von Barytlauge auf Benzoylchloramid das bisher noch unbekannte phenylcarbaminsäure Baryum,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2)_2 \cdot \text{Ba}$ , aus. Phenylisocyanat liefert beim Behandeln mit nicht zu verdünnter Barytlauge dasselbe Salz:



Wählt man die günstigsten Bedingungen oder benutzt statt des Barytwassers verdünnte, kalte Natron- oder Kalilauge, so erhält man klare Phenylcarbaminalösungen, völlig frei von Carbonat und Anilin.

Der Zerfall des Phenylcarbaminals erfolgt unter diesen Umständen bei Zimmertemperatur in zwei bis drei Tagen, beim Kochen in 1–2 Minuten.

Die Verseifung des Phenylisocyanats erfolgt nach dem Schema

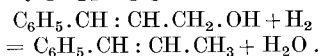


August Klages sprach

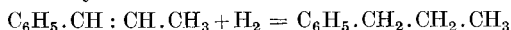
### *Über die Reduktion aromatischer Carbinole*

durch Natrium und Alkohol. Als Nebenprodukte sind bei der Reduktion aromatischer Ketone und Carbinole oftmals Kohlenwasserstoffe beobachtet worden. Bei der Verwendung von Zinkstaub in geringer Menge, bei der Verwendung von Natrium und Alkohol bisweilen als Hauptprodukt. So er-

zeugt das letztere Reduktionsmittel aus Benzophenon glatt Diphenylmethan<sup>1)</sup>, während aus Benzophenon und Zinkstaub-Eisessig vorwiegend Benzhydrol gebildet wird. Auch der Zimtalkohol, der mit Zinkstaub-Eisessig nach R ü g h e i m e r Phenylpropylalkohol liefert, geht, wie der Vortragende mitteilte, beim Behandeln mit Natrium und Alkohol in ein Kohlenwasserstoffgemisch über, das aus Propyl- und Propenylbenzol zusammengesetzt ist. Die Bildungsweise dieser Kohlenwasserstoffe läßt mancherlei Erklärung zu. Es ließ sich aber zeigen, daß das Propenylbenzol das primäre Reaktionsprodukt ist, und durch direkten Ersatz der Hydroxylgruppe gegen Wasserstoff entsteht:



Propylbenzol entsteht dann durch Reduktion dieses Hydrols

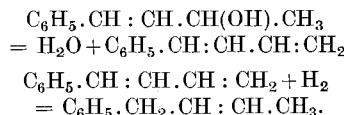


Es ist die Nachbarschaft der Doppelbindung, die eine derartige Reaktion zuläßt, denn der Phenyläthylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  und Phenylpropylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$  verhalten sich bei der Reduktion ganz indifferent. Benzylalkohol dagegen geht glatt in Toluol über, woraus folgt, daß auch eine benachbarte Benzoldoppelbindung einen ähnlichen Effekt bewirkt. Dementsprechend liefert Triphenylcarbinol Triphenylmethan, Benzhydrol Diphenylmethan, während das von Klages beschriebene Tribenzylcarbinol,  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{COH}$ , nicht reduzierbar ist.

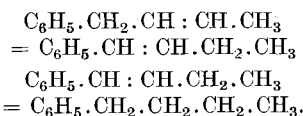
Zimtalkohol und der isomere  $\alpha$ -Phenylallylalkohol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , der aus Acrolein gewonnen wurde, sind gegen wasserentziehende Mittel außerordentlich beständig. Den Halogeniden dieser Carbinole ließ sich ebenfalls Halogenwasserstoff nicht so entziehen, daß die Bildung des Phenylallens,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C} : \text{CH}_2$ , realisierbar gewesen wäre. Die Atomgruppierung  $\text{C} : \text{C} : \text{C}$  scheint

sich überhaupt schwer zu bilden<sup>2)</sup>. Bei der Reduktion lieferte  $\alpha$ -Phenylallylalkohol Allylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , dem allerdings geringe, aber variable Mengen von Propylbenzol beigemengt waren.

Die Untersuchung wurde auf eine Anzahl von Homologen des Zimtalkohols ausgedehnt. Diese Carbinole spalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol primär Wasser ab, liefern sogen.  $\Delta^{1,3}$  Styrolene, die zu  $\Delta^2$ -Styrolen reduziert werden:

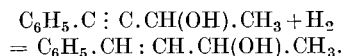


Als Nebenprodukte treten auch hier Benzole auf, die durch Umlagerung der  $\Delta^2$ -Styrole und Reduktion entstehen:



Diese Reaktion ist sehr von der Umlagerungsfähigkeit der  $\Delta^2$ -Styrole abhängig, die mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Seitenkette abnimmt. Bisweilen entstehen dann reine  $\Delta^2$ -Styrole.

Mittels der Grignard'schen Reaktion wurden dann aus Phenylpropargylaldehyd bzw. Bromzimaldehyd noch einige Alkohole von der Art des Phenylpropargylalkohols dargestellt. Sie sind gegen wasserabspaltende Mittel außerordentlich beständig. Naszierender Wasserstoff greift zuerst die dreifache Bindung an, es entstehen Carbinole aus der Reihe des Zimtalkohols:



die dann in der oben skizzierten Weise weiter verändert werden. A. Klages.

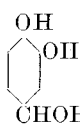
## Referate.

### I. 6. Physiologische Chemie.

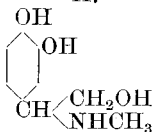
**T. B. Aldrich.** Adrenalin, der wirksame Bestandteil der Nebenniere. (Science **22**, 80. 22./6. 1905. Buffalo.)

Die von dem Verf. zuerst vorgeschlagene Formel  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  ist durch verschiedene Forscher bestätigt worden. Die Struktur, deren Einzelheiten noch nicht sämtlich bekannt sind, wird vielleicht durch eine der nachstehenden Formeln repräsentiert

I.



II.



Synthetisch gemäß Formel I dargestellte Präparate scheinen in physiologischer Beziehung dem Adrenalin ähnlich zu sein. Neuere Arbeiten des Verf.

<sup>1)</sup> A. Klages, Berl. Ber. **31**, 998 (1898).

haben für Formel II indessen ein gleiches Ergebnis geliefert. Die Untersuchungen werden fortgesetzt. D.

**H. M. Gordin.** Das kristallinische Alkaloid von *Calycanthus glaucus*. (J. Am. Chem. Soc. **27**, 144—155. Februar 1905. Chicago.)

Verf. hat das von Dr. G. R. Eccles in dem Samen der Pflanze gefundene kristallinische Alkaloid, „Calycanthin“, dargestellt und gereinigt; es bildet, kleine schneeweiße, seidenartige Nadelkristalle, die 0,5 Mol. Kristallwasser enthalten. Durch langsames Kristallisieren aus heißem Alkohol läßt sich das Alkaloid auch in großen, harten Kristallen derselben Form erhalten. Bei längerem atmosphärischen Einfluß nimmt es eine gelbliche Nuance an, ohne das Kristallwasser zu verlieren. Es schmilzt zwischen 216—218° und, falls die dabei nutzte Röhre nicht zu eng ist, läßt sich bei dieser

<sup>2)</sup> Vergl. Dimroth, Ber. **35**, 2884 (1902).