

Joh. Georg Bender, Chem. Univ.-Laborat., Berlin (durch O. Doebner und Ferd. Tiemann);

Dr. J. Forster, Prof. d. Hygiene an der Universität Amsterdam, Nicolaas Witsenkade No. 8 (durch A. Baeyer und C. Liebermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

Ludwig Landshoff. Ueber die Methylderivate und die Homologen des α -Naphtylamins. Inaug.-Dissert. Berlin 1878. (Vom Verf.)

M. C. Marignac. Sur l'Ytterbine, terre nouvelle contenue dans la Gadolinite. Sep.-Abdr. (Vom Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 19. December 1878.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, A. Franck, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, E. Schering, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus.

Es wird beschlossen, die erste Gesellschafts-Sitzung im Jahre 1879 am 13. Januar abzuhalten. Im April 1879 soll nur eine Sitzung und zwar am 28. April stattfinden, da der zweite Montag in diesem Monat mit dem zweiten Osterfeiertage zusammenfällt.

Der Schriftführer:

Ferd. Tiemann.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

1. N. Franchimont: Ueber das Betulin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anfang dieses Jahres machte ich die Mittheilung, dass Hr. Wigman sich mit einer Arbeit über das Betulin beschäftigte, und balte es deshalb für angemessen, die Erfahrungen mitzuthemen, obgleich sie nicht erfreulicher Natur sind.

Hr. Wigman hat Birkenrinde mit siedendem Alkohol von 96 pCt. ausgezogen, den Alkohol abdestillirt und den Rückstand mit Wasser, später mit Natronlauge, behandelt; dann zuerst aus Benzol krystallisirt und nachher zur völligen Entfärbung in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Er bekam so das Betulin in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 251°. Statt Benzol wandte er auch für die erste Krystallisation und zwar mit sehr gutem Erfolg Petroleum an.

Die Elementaranalysen des Betulins lieferten folgende Resultate:

C	80.1	80.12	79.49	79.7	79.57	80.18	79.37
---	------	-------	-------	------	-------	-------	-------

H	11.15	11.18	10.97	11.13	11.19	11.43	11.31.
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

Er stellte sich nach Hausmann's Angaben das Acetat vom Schmpkt. 216° dar, welches folgende Zahlen gab:

C	76.84	76.88
---	-------	-------

H	10.61	10.31.
---	-------	--------

Aus diesem Körper, der lange, farblose Nadeln bildete, regenerirte er auch das Betulin durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge, und dieses lieferte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol folgende Zahlen:

C	79.87	79.71
---	-------	-------

H	11.20	11.16.
---	-------	--------

Er hält also die Hausmann'sche Formel für die richtige, $C_{36}H_{60}O_3$ für das Betulin und $C_{36}H_{58}O(C_2H_3O_2)_2$ für das Acetat.

Die erste Absicht war, entweder durch Wasserentziehung oder durch Reduction aus dem Betulin einen Kohlenwasserstoff darzustellen. Nach einigen vorläufigen Versuchen im kleineren Maasstabe (Erhitzen des leicht zersetzbaren Einwirkungsprodukts von Brom auf Betulin für sich oder mit Anilin, Destillation des Betulins über Zinkstaub im Wasserstoffstrom u. s. w.) entschied er sich für die Einwirkung des Phosphorpentasulfids als die bequemste und grösste Ausbeute liefernde.

Er erwärmte 1 Th. Phosphorpentasulfid und 3 Th. bei 120° getrocknetes Betulin, beide zu Pulver gerieben und innig gemischt, jedesmal etwa 100 g, in einer Retorte. Das Gemisch schmilzt bald, und es entweichen Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff; deshalb wurden die Operationen im Kohlensäurestrom vorgenommen. Nach etwa zwölf Stunden war die Reaction beendet, und wurde die Flüssigkeit abdestillirt, bis das Thermometer etwa 300° zeigte, und nur noch braunrothe, dicke Massen übergingen. Das erste Destillat betrug etwa 20 pCt. des angewandten Betulins. Es wurde zuerst mit Kalilauge gewaschen und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Der über 290° siedende Theil bleibt dann zurück. Dieser hochsiedende Theil wurde nach dem Trocknen mehrmals mit Phosphorpentasulfid erhitzt, lieferte aber keine niedriger siedenden Produkte mehr. Die mit Wasserdampf überdestillirte Flüssigkeit wurde erst mit geschmolzenem Chlorcalcium, dann mit Natrium getrocknet und fractionirt destillirt. Nach 30 maligem Fractioniren waren die von 5 zu 5 Grade aufgefangenen Portionen zwischen 240 und 260° die grössten und ungefärbt, während sie sich beim längeren Stehen an der Luft färbten. Die Fraction 250—255° betrug etwa 10 pCt. der ganzen Menge und wurde analysirt. Sie gab folgende Zahlen:

C	88.63	88.75
H	11.73	11.12.

Die Flüssigkeit war also als ein Kohlenwasserstoff zu betrachten, welcher die Formel $C_{12}H_{18}$ haben könnte, welche C 88.88 und H 11.12 verlangt, obgleich auch $C_{11}H_{16}$ mit C 89.1 und H 10.9 und $C_{13}H_{20}$ mit H 88.65 und H 11.35 nicht ausgeschlossen sind.

Er bestimmte nach der V. Meyer'schen Methode die Dampfdichte und fand das eine Mal 170, das andere Mal 175 als Molekulargewicht. Nun verlangt $C_{12}H_{18}$ 162, $C_{13}H_{20}$ 176 der Theorie nach. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass der Kohlenwasserstoff nicht vollständig rein war.

Er studirte auch das Verhalten dieses Kohlenwasserstoffs Oxydationsmitteln gegenüber aber ohne entscheidende Resultate. Stets wurde viel Essigsäure gebildet und daneben äusserst kleine Mengen von anderen Säuren, bisweilen mit dem Geruch der höheren Fettsäuren. Es gelang ihm aber nicht, diese zu reinigen. Die Versuche wurden mit dem Chromsäuregemisch, mit Kaliumpermanganatlösung und mit verdünnter Salpetersäure, angestellt. Im letzteren Falle entstanden klebrige, stickstoffhaltige Massen.

Um sich über die Natur des Kohlenwasserstoffs eine Ansicht bilden zu können, wurde sein Verhalten gegen verschiedene andere Reagentien studirt. So wurde er nach und nach mit Brom zusammengebracht und beide Flüssigkeiten zuvor mit Schwefelkohlenstoff verdünnt und abgekühlt, da starke Erwärmung stattfand. Anfangs wurde das Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen, aber bald darauf fand starke Entwicklung dieses Gases statt. Es gelang aber nicht, ein Bromderivat mit einigermaassen guten Eigenschaften zu erhalten.

Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, wurde der Kohlenwasserstoff schwarz, und es entwich schweflige Säure. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt und mit Bariumcarbonat gesättigt, es konnten aber nur Spuren eines Bariumsalzes erhalten werden. Mit verdünnter Schwefelsäure veränderte sich der Kohlenwasserstoff auch nach längerer Zeit nicht. Mit etwas concentrirterer Säure färbte er sich, lieferte aber weder Sulfo Säuren noch Hydrate.

Beim Behandeln mit Salpetersäure von verschiedener Concentration wurden Nitro Körper erhalten, am besten mit verdünnter Säure. Der Kohlenwasserstoff wurde mit dem doppelten Volum Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 längere Zeit auf 70° erwärmt. Die anfangs oben auf schwimmende Flüssigkeit war nun verschwunden, und eine schwerere, unten liegende hatte sich gebildet. Diese wurde mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen versucht, das Produkt zu destilliren, wobei aber Zersetzung unter Blausäureentwicklung stattfand. Die Stickstoffbestimmung ergab einen Gehalt von 5.008 pCt., zu wenig also, die Einführung einer Nitrogruppe zu beweisen. Der Kohlen-

wasserstoff wurde weiter unter Abkühlen in rauchender Salpetersäure gelöst. Rothe Dämpfe entstanden dabei nicht, und beim Ausgiessen in Wasser stellte er eine dickflüssige Masse dar. Mit demselben schlechten Resultate wurde die Nitrirung in Essigsäurelösung versucht; hier wurde selbst schliesslich erhitzt, ohne dass sich rothe Dämpfe zeigten. Die gebildeten Körper aber enthielten nur 3.5 pCt. Stickstoff.

Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Salzsäure durch Einleiten von Salzsäuregas unter Abkühlen oder in ätherischer Lösung oder endlich beim Erhitzen zu verbinden, lieferten ihm nur Körper mit 2 bis 3 pCt. Chlor. Jod wirkt auf den Kohlenwasserstoff selbst beim Erhitzen so gut wie gar nicht ein.

Aus diesen Versuchen einen Schluss über die Natur dieses Kohlenwasserstoffs zu ziehen, ist leider nicht möglich, denn einerseits erinnert dieser Körper an gewisse Terpene, andererseits an gewisse hoch molekulare, aromatische Kohlenwasserstoffe. Es muss also vorläufig dahin gestellt bleiben, zu welcher Gruppe er gehört.

2. N. Franchimont: Ueber Lactucon.

[Mittheilung aus dem Laboratorium zu Leiden.]

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da ich von Hrn. de Vry eine ziemliche Menge Lactuconium (von Hrn. Aubengier aus Clermont-Ferrand herrührend und aus *Lactua altissima* dargestellt) bekommen hatte, veranlasste ich Hrn. Wigman das Lactucon darzustellen und mit dem Betulin in seinem Verhalten zu vergleichen.

Das Lactuconium wurde zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol wiederholt ausgezogen. Der Rückstand, mit Alkohol von 90 pCt. gekocht, lieferte beim Abkühlen Warzen, welche, einige Male aus Alkohol unter Beifügung von Thierkohle umkrystallisirt, sich als Anhäufungen mikroskopisch kleiner Nadeln zeigten. Der Schmelzpunkt lag bei 296°. Nach dem Schmelzen ist es amorph. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Petroleum. Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	Ber. f. $C_{14}H_{24}O$
C	80.83	80.90	80.78	80.76	80.77
H	11.55	11.86	11.75	11.41	11.53.

Diese Zahlen stimmen nicht mit denen, welche Lenoir und Ludwig erhalten haben, überein. Das Lactucon wurde mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 20 Stunden lang am aufsteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, dann das Anhydrid abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 295°, und das Produkt gab die Analyse III, zeigte sich also als unverändertes Lac-