

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: P. JACOBSON.

DREISSIGSTER JAHRGANG.

(1897)

BAND III.

Protokoll der Sitzung vom 25. October Seite 2383.
» » » 8. November » 2561.
» » » 22. » » 2739.
» » » 13. December » 2953.

Handy cited as Vol 30, 1897

BERLIN.

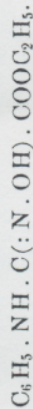
EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHE GESELLSCHAFT
COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N. W. CARLSTRASSE 11

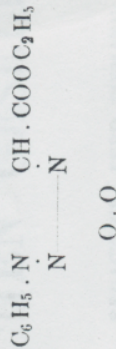
1898.

Wie die Hyperoxyde zeichnen sich auch diese Körper durch ihre grosse Beständigkeit aus, da bei längerem Kochen mit verdünnten Alkalien und Säuren der Atomcomplex intact bleibt.

Das zur Darstellung dieser Verbindungen dienende Ausgangsmaterial war das Anilinderivat des Oximidoessigsäureesters



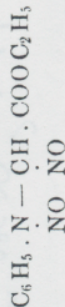
Wie schon früher von mir dargelegt¹⁾, verhalten sich die nicht-oximierten Körper, einem und demselben Reagens gegenüber, ganz anders wie die oximierten, insofern sie nämlich Anlass zur Bildung von sehr interessanten Körpern geben. So geschah es auch hier. Bei der Behandlung mit salpêtriger Säure entstand aus dem erwähnten Anilinderivat kein Nitrosoderivat, sondern folgende ringförmige Verbindung:



Wenn man den Umstand berücksichtigt, dass die Isonitrosoverbindungen in verschiedenen Reactionen als tautomere Verbindungen auftreten, so ist auch diese Reaction klar, bei welcher die Gruppe $>\text{C}:\text{N} \cdot \text{OH}$ in $>\text{CH} \cdot \text{NO}$ umgewandelt ist.

Zum Nachweis, dass keine eigentliche Nitrosogruppe hier vorhanden ist, dient die constatirte Abwesenheit der charakteristischen Liebermann'schen Reaction, welche bei der von Harries²⁾ untersuchten Nitrosoverbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wie er hervorgehoben hat, entschieden auftritt. Gesetzt, wir hätten trotzdem hier die Nitrosoverbindung, so müsste dann, der Sachlage nach, auch die Gruppe $:\text{N} \cdot \text{OH}$ vorhanden sein, also der Verbindung die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ zugeschrieben werden. Dies kann aber nicht zutreffen, da, wie schon erwähnt, auch bei längerem Kochen mit verdünnten Säuren keine Hydroxylaminabspaltung stattfindet.

Aus dem oben erwähnten Grunde ist auch die Constitution



hinfällig, da erst recht hier die Liebermann'sche Reaction sich kundgeben müsste. Ausserdem blieb der Versuch, die eventuell vorhandenen Nitrosogruppen zu Amidogruppen zu reduciren, erfolglos.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1213.

²⁾ Diese Berichte 28, 1223.

derjenigen solcher von $n + 1$ Kohlenstoffatomen in Beziehung setzt. Die Gesamtzahl der überhaupt möglichen Monosubstitutionsproducte (selbstverständlich mit gleichem Substituenten) der isomeren Paraffine von n Atomen Kohlenstoff ist nämlich gleich der Anzahl der isomeren, primären, gesättigten Alkohole von $n + 1$ Atomen Kohlenstoff.

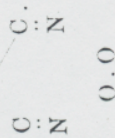
Die oben erwähnte kurze Notiz hatte nur den Zweck zwei von Cayley gemachte positive Zahlenangaben zu berichtigen. Die Anzahl der isomeren Paraffine von 12 Atomen Kohlenstoff ist 355, diejenige der isomeren Paraffine von 13 Atomen Kohlenstoff ist 802. Nur die zweite Zahl befindet sich in Uebereinstimmung mit den Angaben von Losanitsch. Indessen glaube ich für die damals angegebenen Zahlen sichere Gewähr leisten zu können. Der undankbaren Aufgabe einer genauen Durchsicht der von Losanitsch gegebenen Zahlen wurde ich überhoben durch die Wahrnehmung, dass in der Tabelle zu Seite 1918 die Summe der Isomeren für $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ unrichtig bestimmt ist, dieselbe beträgt nicht 354 sondern 355.

Winkel (Rheingau) im October 1897.

433. M. Z. Jovitschitsch: Ueber Verbindungen, welche einen bis jetzt unbekanntem Ring enthalten.

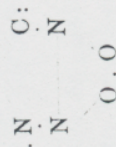
[Auszug aus der Mittheilung d. kgl. serb. Akad. d. Wissenschaften zu Belgrad.]
(Eingegangen am 19. October.)

Erst seit einigen Jahren ist die Constitution der Oxim-Hyperoxyde durch die folgende Formel



sichergestellt.

Die hier zu besprechenden Verbindungen unterscheiden sich von diesen Hyperoxyden erstens dadurch, dass die zwei Stickstoffatome mit je einer Valenz unter einander gebunden sind, ferner dadurch, dass ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoffatom ersetzt ist; folglich enthalten sie den Complex:



esse verliehen, welches dasselbe bisher nicht besessen hat. Wenn es indessen g^h , die Anzahl der isomeren Paraffine von n Atomen Kohlenstoff auf möglichst einfache Weise zu ermitteln, so empfiehlt sich der von Losanitsch eingeschlagene Weg nicht.

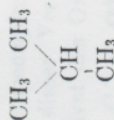
Vor einer Reihe von Jahren habe ich in diesen Berichten eine kurze Notiz¹⁾ über das fragliche Problem erscheinen lassen und dabei angegeben, dass es mir gelungen sei, eine Methode ausfindig zu machen, welche in etwas concreter Fassung als die Cayley'sche die sichere Berechnung der isomeren Paraffine von der Formel C_nH_{2n+2} ermöglicht. Ich habe es mir damals versagt, die gefundene Berechnungsmethode auch nur dem Principe nach anzudeuten, da ein derartiger Stoff von dem Verhandlungsmaterial dieser Blätter zu weit abliegt. Obgleich in dieser Beziehung meine Meinung nicht geändert ist, so möchte ich mir doch erlauben über die damals gefundene Berechnungsmethode einige Andeutungen zu geben, um den Lesern der Abhandlung von Losanitsch zu zeigen, auf wieviel einfachere und vor allen Dingen übersichtlichere Weise man durch Betrachtungen von gleich elementarer Natur zur Lösung des besprochenen Problems gelangen kann.

In dem Kohlenstoffgerüst eines Paraffines können Kohlenstoffatome von vier verschiedenen Bindungswisen vorkommen, welche je nach dem sie mit einem, mit zwei, mit drei oder mit vier anderen Kohlenstoffatomen in directer Bindung stehen, als primär, secundär, tertiär oder quaternär gebundene unterschieden werden. Die Anzahlen der vorkommenden secundär, tertiär oder quaternär gebundenen Kohlenstoffatome sind völlig unabhängig von einander. Dagegen ist die Anzahl der vorhandenen, primär gebundenen Kohlenstoffatome abhängig von der Anzahl der in anderer Weise gebundenen. Werden die Anzahlen der vorkommenden primär, secundär, tertiär und quaternär gebundenen Atome der Reihe nach mit p, s, t, q bezeichnet, so dass $p + s + t + q = n$, so ist, wie leicht bewiesen werden kann, $p = 2 + t + 2q$, d. h. sobald tertiär oder quaternär gebundene Atome vorkommen, so ist die Anzahl der primär gebundenen unabhängig von der Anzahl etwa vorhandener secundär gebundener Atome.

Kommen nur secundär gebundene Atome vor, so ist die Anzahl der primär gebundenen stets $p = 2$. Dieser Fall umfasst die Paraffine mit normaler Kohlenstoffkette, bei denen Isomere nicht möglich sind. Ist $t = 1, q = 0$, so ist $p = 3, s = n - 4$. Dieser Fall umfasst die zweite Abtheilung der Paraffine, in welcher, wenn $s > 1$, Isomeren

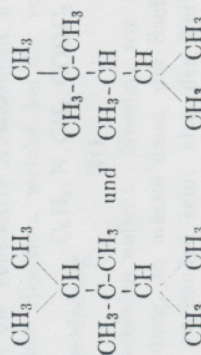
¹⁾ Ebendasselbst 13, 792.

vorkommen. Dieselben können leicht gefunden werden, wenn wir uns den Typus der Abtheilung:



vorstellen und untersuchen, auf welcher verschiedene Art es möglich ist, $n - 4$ secundär gebundene Kohlenstoffatome an Stelle der drei gleichwerthigen Bindungsstriche einzuschieben. Die Anzahl dieser Möglichkeiten ist in der Ausdrucksweise der Combinatorik gleich der Summe der Complexionen von $n - 4$ gleichwerthigen Elementen zur ersten, zweiten und dritten Klasse. Die zweite Abtheilung umfasst die Paraffine mit einer unverzweigten Seitenkette.

Bei der nächsten Abtheilung ist $p = 4, s = n - 5, t = 0, q = 1$; sie umfasst die Paraffine mit zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen, unverzweigten Seitenketten. Diese Andeutungen werden genügen, um zu erkennen, wie man weiter zu verfahren hat. Mit der steigenden Anzahl tertiär und quaternär gebundener Kohlenstoffatome steigert sich selbstverständlich die Complication. Insbesondere ist darauf zu achten, dass, sobald die Anzahl der tertiär oder quaternär gebundenen Atome grösser ist, als drei, oder deren Summe mindestens drei beträgt, die betreffende Abtheilung mehr, als einen Typus besitzt. So hat z. B. die Abtheilung $p = 6, s = n - 9, t = 2, q = 1$ die beiden Typen



aus deren jedem durch Einschiebung von secundär gebundenen Kohlenstoffatomen verschiedene Isomere erhalten werden. Es würde zu weit führen, an diesem Orte auf die Hilfsmittel einzugehen, welche gestatten die Anzahl der Typen für die höheren Abtheilungen zu bestimmen. Während nach Losanitsch die Paraffine $C_{12}H_{26}$ 71 verschiedene Arten²⁾ aufweisen, vertheilen sich dieselben nach obigem Verfahren [auf] nur 14 Abtheilungen, von denen nur 9 mehr als 10 Isomere umfassen. Die von Losanitsch für homologe Reihen gefundenen Gesetzmässigkeiten treten bei der ange deuteten Betrachtungsweise nicht hervor. Es besteht indessen eine Gesetzmässigkeit anderer Art, welche die Gesamtheit der möglichen isomeren Derivate bestimmter Gattung der Paraffine von n Kohlenstoffatomen zu

Herrmann (1897)
Ber. Vol 30 2422

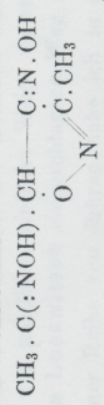
He comeds Cayley's
erows in 4602
let out in 422 on 4200

Herrmann (2)

602
Scanned

Not

welchen Scholl auf Grund seiner, in diesem Jahre veröffentlichten Arbeiten die Constitutionsformel



aufstellte, und somit ihm den Isoazolonoximen einreichte.

Wenn man dies berücksichtigt, dann ist auch die Entstehung dieses Körpers aus Isonitrosoacetessigester und Hydroxylamin in saurer Lösung, wie ich sie fand, leicht erklärlich.

431. A. Stavenhagen: Zur Kenntniss der Gährungs-erscheinungen.

(Eingegangen am 15. October.)

E. Buchner veröffentlicht im Bd. 30 dieser Berichte, S. 117 und 1110, unter dem Titel: »Alkoholische Gährung ohne Hefezellen« ein Verfahren, welches die Trennung der Gährwirkung von der lebenden Hefezelle bezweckte. Da ich mich zur gleichen Zeit mit der Zersetzung von Pflanzenalkaloiden durch Bacterien, Spross- und Schimmel-Pilze beschäftigte, so erschien mir das Verfahren von Buchner ganz ausserordentlich geeignet, um schnell zum Ziele zu gelangen. Bedenken erregten mir nur die auf S. 123 der Arbeit veröffentlichten mikroskopischen und bacteriologischen Untersuchungen, aus denen sich ergab, dass der zu den Gährungsversuchen verwendete Hefepresssaft sich auf Peptongelatine niemals steril erwies, sondern in 1 ccm ca. 50—100 Keime enthielt. Die Filtrationsversuche durch sterilisirte Berkefeld-Filter erschienen mir ebenso wenig einwandfrei, da mir die unsichere Wirkung der Berkefeld'schen Kieselgubfilter aus der Arbeit von Severin-Jolin: »Einige Untersuchungen über die Leistungsfähigkeit von Kieselgubfiltern« (Zeitschr. f. Hygiene 17, 517), sowie aus eigener Erfahrung bekannt waren und die eigenartige Sporenbildung der Hefen besondere Schwierigkeiten verursachen musste. Ich glaubte jedoch den genau nach der Buchner'schen Vorschrift gewonnenen Hefepresssaft leicht dadurch vollkommen steril erhalten zu können, wenn zur Filtration die von Kitasato (Zeitschr. f. Hygiene 10, 263) angegebene Filtrirvorrichtung verwendet würde.

Kitasato verwendet als Filter eine poröse Porcellankerze, wie beim Filter nach Chamberland.
Der mit dieser Abweichung von mir hergestellte Presssaft besass genau die von Buchner beschriebenen Eigenschaften, nur das spec.

Gewicht wurde etwas höher gefunden. Die bacteriologische Untersuchung auf Würze- und Nähr-Gelatine in Petri'schen Culturenschaalen ergab vollständige Sterilität des Presssaftes. Als ich jedoch die Gährungsversuche mit steriler Rohrzuckerlösung vornehmen wollte, stellte sich heraus, dass mit dem von mir hergestellten Presssaft unter keinen Umständen irgend welche Gährungserscheinungen hervorzurufen waren. Sterile Lösungen von Trauben- und Milch-Zucker zeigten mit Hefepresssaft, in der von Buchner vorgeschriebenen Weise versetzt, selbst nach 14-tägigen Stehen unter Watterverschluss keine Spur von Kohlen-säureentwicklung.

Wenn auch wie Firotini (Zeitschr. f. Hygiene 4, 288) behauptet, die Porcellanfilter den Uebelstand besitzen sollen, nicht alle gelösten Stoffe durchzulassen und hierin der Grund meiner abweichenden Resultate gesucht werden kann, so erscheint mir doch andererseits der Beweis für eine Gährung ohne lebende Hefezellen, ein Umstand der zu der Pasteur'schen Theorie im vollstem Gegensatz stünde, nicht eher möglich, als bis bei diesen Versuchen die Mitwirkung irgend welcher Mikroorganismen vollständig ausgeschlossen ist. Sicherlich ist die Ausschaltung dieser Nebenwirkungen bei dem eigenartigen Charakter der hier in Frage kommenden Mikroorganismen keine einfache Aufgabe, meines Erachtens kann aber die Intensität der Gährungserscheinungen, speciell der Kohlen-säureentwicklung, niemals als Maass der Beurtheilung für die Nichtmitwirkung der neben dem Hefezym im Presssaft vorhandenen Mikroorganismen angenommen werden.

Schliesslich möchte ich noch hervorheben, dass die obigen Versuche auf meine Veranlassung von Hrn. Pritzko w wiederholt wurden, der jedoch zu gleichem Resultate wie ich gelangte.

Charlottenburg, den 14. October 1897.

432. F. Herrmann: Ueber das Problem, die Anzahl der isomeren Paraffine von der Formel C_nH_{2n+2} zu bestimmen.

(Eingegangen am 18. October.)

Die allgemeine Lösung dieses Problems ist bekanntlich von dem englischen Mathematiker Cayley gegeben worden. In einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ hat Losanitsch bemerkenswerthe Gesetzmässigkeiten bezüglich der Isomerien homologer Reihen der Paraffine aufgestellt und dadurch dem Problem ein gewisses analytisches Inter-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1917.