

„Eines berühmten Medici
Gründliches Bedenken
und Physicalische Anmerkungen
Von dem tödtlichen Dampff der
Holtz-Kohlen/

Auf Veranlassung der in Jena beym Ausgang des
1715. Jahres vorgefallenen traurigen
Begebenheit

aufgesetzt, und nun zum gemeinen Nutzen, dem
Drucke überlassen.

Halle im Magdeburgischen 1716. Anfangs in der
Rengerischen Buchhandlung.“

nicht vorgelegen zu haben, sonst hätte er nicht behaupten können, daß die darin enthaltenen Angaben „nicht auf die Kenntniss einer besonderen Gasart hinführten“.

In dieser Abhandlung weist der Verf. nach, daß der Tod der in der Christnacht zwischen dem 24. und 25. Dezember 1715 in dem Heuchlerischen Weinberge bei Jena verunglückten beiden Weinbergswächter ausschließlich durch den Dampf der Holzkohlen herbeigeführt wurde, dem er allerdings noch einen Gehalt an Schwefel beimißt. Er beweist ausführlich an Hand einer Anzahl von Experimenten, daß man den tödtlichen Dampf, wie er von den Holzkohlen ausgeht, auch durch Anzünden von Branntwein bei Luftmangel, sowie durch Abdecken von Schornsteinen usw. zu erzeugen vermöge, und er konstatiert ganz richtig, daß dieser tödtliche Dampf immer dann entsteht, wenn der Zutritt reiner Luft zum Feuer behindert ist. Er führt dann auch noch eine Anzahl von Beispielen ähnlicher Unglücksfälle an.

Diese Abhandlung Hoffmanns ist nicht unwidersprochen geblieben, doch sind es nicht Gründe chemischer Natur, die gegen seine Ausführungen geltend gemacht wurden. Eine weitverbreitete Ansicht ging dahin, daß die Weinbergswächter in deren Nähe — während sie schliefen — Schatzgräber ihr Unwesen trieben, vom Teufel geholt worden seien. Die aufklärende und diesen Tod auf Vergiftung durch Kohlenoxydgas zurückführende Schrift Hoffmanns wurde deshalb mehrfach, angegriffen und insbesondere war es Erdmann, der an Hand einer ausführlichen Abhandlung darlegte, daß von einer Vergiftung keine Rede sein könnte, sondern daß die Weinbergswächter, weil sie die Zaubereien und Beschwörungen der Schatzgräber nicht verhinderten, der Gewalt des Teufels verfallen seien. Die Gegenschrift Erdmans gegen Hoffmann trägt den Titel:

„Erdman. Friedr. Andreae
Medicinae Doctoris et Practici,
Gründlicher Gegensatz

Auf das

ohnlängst in Halle im Magdeburgischen ausgegebene

Gründliche Bedenken

und Physicalischen Anmerkungen

Eines berühmten Medici

von dem tödtlichen Dampff der Holtz-Kohlen/
In welchem

die von GOTT dem Allerhöchsten

dem Teuffel über die Gottlosen verliehene Gewalt
abgestritten/

Und der Tod

derer in dem Heuchlerischen Weinberge zu Jena

am 1. Christ-Tage 1715. gefundenen
vorhero jedoch in würcklicher Citation der Teuffel
beschäftigt-gewesenen zweyen Männer/
lediglich natürlichen Ursachen zugeschrieben/

In jenem aber

das Gegentheil hinlänglich

und Acten-mässig erwiesen

auch

woher der schnelle Tod des einen Wächters
entstanden/ erkläret wird.

JENA, Zu finden bey Joh. David Werthern, 1716.“

Ich befinde mich im Besitze der beiden alten Originalabhandlungen, sowohl der Hoffmannschen wie der Erdmannschen, die durch ihre ausführlichen Darlegungen ein interessantes Streiflicht auf die Ansichten der damaligen Zeit und den Standpunkt der Wissenschaft, sowie ganz speziell auf die Kenntnisse von den Vergiftungen durch Kohlenoxydgas werfen. Ich behalte mir vor, hierauf an anderer Stelle ausführlich zurückzukommen.

Dr. Albert Neuburger-Berlin.

Über das Atoxyl.

(Die p-Amidophenylarsinsäure.)

Das Arsenpräparat „Atoxyl“ hat in letzter Zeit vielfach zu Erörterungen — teils in medizinischer, teils in chemischer Hinsicht — Veranlassung gegeben. Es hat bekanntlich in der Heilkunde besonders zur Behandlung von Hautkrankheiten, von Syphilis und der Schlafkrankheit, Eingang gefunden. Auf dem Gebiete der Therapie der Schlafkrankheit war es zunächst von dem Tropeninstitut zu Liverpool vor wenigen Jahren mit Erfolg eingeführt worden, und heute gilt es als das bewährteste Mittel gegen diese berüchtigte Krankheit¹⁾. (Die Parasiten werden z. B. leicht zum Verschwinden bzw. zur Verminderung gebracht.) Gerade in den Tagen, nachdem eben Robert Koch aus Ostafrika zurückgekehrt ist, woselbst er dem Studium der verheerenden afrikanischen Schlafkrankheit oblag, ist das Atoxyl, in Verbindung mit letzterwähnter Seuche, in weiten Kreisen bekannt geworden. Auch Koch hat durch geeignete Behandlung mittels genannten Präparates beste Erfolge zu erzielen gehabt²⁾.

Hinsichtlich der chemischen Natur des Atoxyls ist man bis vor kurzem nicht aufgeklärt ge-

¹⁾ Vgl. u. a. P. Ehrlich, Chemotherapeutische Trypanosomenstudien. Berl. klinische Wochenschrift Nr. 10, S. 282, 11./3. 1907. (Vortrag, gehalten in der Sitzung der Berliner medizinischen Gesellschaft am 13./2. 1907.)

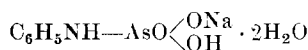
Dr. Hans Weber, Über Immunisierungs- und Behandlungsversuche bei Trypanosomenkrankheiten. Zusammenfassender Bericht. Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Berlin 1906. II. Heft, S. 576.

²⁾ Berl. klinische Wochenschrift Nr. 47, S. 1523, 25./11. 1907. Robert Kochs Schlussbericht über die Tätigkeit der deutschen Expedition zur Erforschung der Schlafkrankheit. (Reichsanzeiger 13. November 1907.)

wesen, und in der neuesten Literatur sind noch verschiedene, sich widersprechende Angaben zu finden. (Vgl. auch diese Z. **20**, 1956 [1907]: „Über das verschiedene Verhalten organischer und anorganischer Arsenverbindungen Reagenzien gegenüber, sowie über den Nachweis und ihre Bestimmung im Harn nach Einführung in den Organismus“!) Einige kurze Mitteilungen über die Chemie des Atoxyls, das, wie nun erwiesen, einer neuen Verbindungsklasse angehört, dürften daher von allgemeinerem Interesse sein, und das um so mehr, da es auch seiner Geschichte nach, vom rein chemischen Standpunkte aus betrachtet, nicht uninteressant ist.

Das vor wenigen Jahren in den Handel gebrachte Atoxyl, ein farbloses, geruchloses Pulver, wurde zunächst als ein Metaarsensäureanilid $C_6H_5NHAsO_2$, mit einem Arsengehalt von 37,69 % ausgegeben. Anfang dieses Jahres wies nun P. Ehrlich - Frankfurt a. M. in einer gelegentlich seiner Abhandlung „Chemotherapeutische Trypanosomen-Studien“ (a. a. O.) gegebenen Anmerkung vorläufig darauf hin, daß dem Atoxyl nicht die angeführte Zusammensetzung zukäme, sondern daß es nach seinen in Gemeinschaft mit Berthelm ausgeführten Versuchen als das Natriumsalz der Paraamidophenylarsinsäure, das 4 Mol. Wasser und 24,1% Arsen enthält, zu betrachten sei.

Ganz kurz darauf, zu fast der gleichen Zeit, erschien eine Mitteilung von E. Fournéau über das Atoxyl (J. Pharm. et Chim. **25**, 332—333. 1./4. 1907), in welcher es als Mononatriumsalz des Orthoarsensäureanilides von der Formel



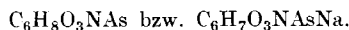
bezeichnet wird, und in der ein Arsensäuregehalt von 29% angegeben ist. Er macht vor allem darauf aufmerksam, daß diese Verbindung bereits im Jahre 1863 von Béchamp entdeckt worden sei.

Béchamp³⁾ hatte versucht, analog des von ihm aus Anilinnitrat durch Erhitzen gewonnenen „Nitranilids“ das Arsenanilid darzustellen. Er erhitzte zu diesem Zwecke arsensaures Anilin auf 190 oder 200°. Beim Behandeln mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium entstand unter Kohlensäureentwicklung ein kleberiges Produkt, während die schwach alkalisch reagierende Lösung nach dem Einengen auf Zusatz von Salpetersäure Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_8AsO_6N$ (d. h. nach heutiger Schreibweise $C_6H_5AsO_3N$) abschied, die es irrtümlicherweise als Arsenanilid ansprach. Durch Behandeln mit Carbonaten stellte er verschiedene Salze dar; so erhielt er u. a. auch das sehr leicht lösliche, in Prismen krystallisierende Natriumsalz $C_{12}H_7NaAsNO_6$, $10H_2O$ (also nach unserer Schreibweise $C_6H_7NaAsNO_3 \cdot 5H_2O$) — das heutige Atoxyl! Béchamp betrachtete diese Verbindung als ein

Phenarsenylammoniumoxyhydrat
 $[(C_6H_5H_2, AsO_4)N]O, HO. ---$

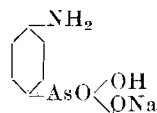
³⁾ Compt. r. de l'Acad. d. sciences 1863, 1172 bis 1175: „De l'action de la chaleur sur l'arséniate d'aniline et de la formation d'un anilide de l'acide arsénique.“ — Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1863, 414.

Einige Monate nach seiner ersten Atoxylveröffentlichung ließ dann E. Fournéau in bezug auf die von P. Ehrlich und Berthelm bekannt gewordene Angabe eine ausführliche Mitteilung erscheinen (J. Pharm. et Chim. **25**, 528—537. 1./6. 1907). Er hatte eingehende Vergleiche mit dem Atoxyl und der erwähnten von Béchamp beschriebenen Substanz angestellt; er gab einige Eigenschaften des Atoxyls an und brachte die Analysen beider Körper. Durch Umkrystallisieren von Handelsatoxyl aus Wasser erhielt er zunächst ein in Prismen sich ausscheidendes Produkt mit 5 Mol. Krystallwasser; 3 davon wurden bereits an der Luft abgegeben, woraus sich also der oben angegebene Wassergehalt erklären läßt. Das Béchampsche Präparat enthielt ebenfalls 5 Mol. Wasser. In dem unter besonderen Bedingungen krystallisierten Atoxyl des Handels konnte er nur 4 Mol. Krystallwasser nachweisen, und unter gleichen Bedingungen gewonnen, verhielt sich das Produkt von Béchamp ebenso. Der Arsengehalt betrug in Übereinstimmung ca. 30,4%, ebenfalls stimmten die anderen Analysenzahlen überein, und zwar auf die Formel



Fournéau kommt zu dem Schluß, daß die von Béchamp entdeckte Substanz völlig identisch mit dem Atoxyl ist, aber daß dieser Körper nicht wie früher angenommen und von diesem Forscher irrtümlich beschrieben wurde ein Natriumarsensäureanilid ist, sondern nach (Ehrlich und Berthelm) das Natriumanilarsinat, also das Natriumsalz der Amidophenylarsinsäure darstellt.

Im Juli erschien dann eine ausführliche Arbeit von P. Ehrlich und A. Berthelm: „Über p-Aminophenylarsinsäure“ (Berl. Berichte **40**, 3292—3297; 20./7. 1907), in der zunächst gleichfalls gezeigt wird, daß das „Orthoarsensäureanilid Béchamp“ chemisch identisch ist mit der aus Handelsatoxyl nach Ansäuern erhaltenen sauren Verbindung, die ebenfalls in glänzenden weißen Nadeln, die leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser sind, krystallisierte und auch im übrigen mit der ersterwähnten Substanz übereinstimmte. Aus der sauren Béchampschen Verbindung erhielten sie bei Neutralisation mit genau 1 Mol. Alkali gleichfalls das Atoxyl, also die Mononatriumverbindung. Den Krystallwassergehalt fanden sie ungefähr 4 Molekülen H_2O entsprechend; sie weisen jedoch darauf hin, daß derselbe ein schwankender sei, wie andere Bestimmungen beweisen (3—6 Mol.). Aus Alkohol und Wasser krystallisierte es mit 2 Mol. Wasser (dementsprechend besaß es 27,2% Arsen). — Endlich zeigen sie, daß das Atoxyl (und die Béchampsche Natriumverbindung), wie in der bereits oben angeführten Bemerkung kurz angedeutet war, das Mononatriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure ist:



Die Konstitution wurde folgendermaßen erbracht. Das Atoxyl und die Béchampsche Sub-

stanz wurden beim Kochen in wässriger Lösung mit Alkalien, konz. Salzsäure oder 30%iger Schwefelsäure kaum angegriffen — ein Zeichen, daß keine Anilide vorlagen, da diese unter genannten Bedingungen leicht gespalten werden. — Das Vorhandensein einer primären Aminogruppe, entsprechend einer aromatischen Verbindung $R.NH_2$, wurde dadurch bewiesen, daß mittels salpetriger Säure leicht ein Diazokörper entsteht, der mit Aminon und Phenolen in Azofarbstoffe (mit β -Naphthylamin rot) übergeführt werden konnte. Ferner läßt sich das Atoxyl leicht und in fast theoretischer Ausbeute acetylieren; es entsteht dabei die Acethyl-p-aminophenylarsinsäure, eine in farblosen Blättchen kristallisierende beständige, kaum noch basische Eigenschaften besitzende Substanz. Sie reagierte nicht mit Naphthochinonsulfosäure; durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wurde sie leicht in die Komponenten zerlegt. Mit β -naphthochinonsulfosaurem Natrium ergab das Atoxyl ein Kondensationsprodukt (rot gefärbt). Als Beweise, die ferner das Atoxyl als aromatische Arsensäure $R.AsO(OH)_2$ erkennen lassen, wurden folgende erbracht: Die Bindung des Arsensäurerestes an den Benzolkern geht mit daraus hervor, daß das Kondensationsprodukt mit β -Naphthochinonsulfosäure und die erhaltenen Azofarbstoffe noch arsenhaltig sind und sich leicht in Sodalösung lösen. Der Arsensäurerest konnte durch Erhitzen der Substanz mit Jodkalium und verd. Schwefelsäure durch Jod unter Bildung von p-Jodanilin ersetzt werden. Dadurch ist also die 1,4 Stellung der beiden Radikale im Atoxyl festgelegt. — Die Substanz verhielt sich auch analog der von Michaelis untersuchten Phenylarsinsäureverbindung (vgl. weiter unten!).

Da die Aminoverbindung der Phenylarsinsäure noch nicht bekannt bzw. bisher noch nicht erkannt worden ist, so gehört also das Atoxyl einer neuen Verbindungsgruppe, der p-Aminophenylarsinsäure, an. Andererseits ist das in der Literatur irrümlich Eingang gefundene Arsensäureanilid (Béchamp), wie Ehrlich und Bertheim bemerken, „aus der Reihe der bekannten Verbindungen zu streichen“. Demnach ist eine Auffassung, die sich 44 Jahre lang in der Literatur fälschlicherweise behauptet hat, heute durch Aufklärung des Atoxyls für unrichtig bewiesen worden. — Die beiden letzterwähnten Forscher weisen schließlich noch auf die ähnliche Bildungsart der von Béchamp dargestellten Substanz und der Sulfanilsäure, die bekanntlich u. a. aus schwefelsaurem Anilin gleichfalls durch Erhitzen auf 180–200° erhalten wird, hin und schlagen in Anschluß an die gebräuchliche Bezeichnungsweise für die p-Aminophenylarsinsäure den Namen

Arsanilsäure

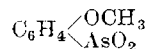
vor.

Die Phenylarsinsäure selbst $C_6H_5.AsO(OH)_2$ — gewissermaßen die Muttersubstanz des Atoxyls — wurde von La Coste und A. Michaelis⁴⁾ als beständige kristallisierte Verbindung aus Phenylarsintetrachlorid $C_6H_5.AsCl_4$, durch Zersetzen mit Wasser gewonnen oder einfacher von Michaelis und H. Loesner⁵⁾ durch Einleiten von Chlor in

Phenylchlorarsin, $C_6H_5.AsCl_2$, bei Gegenwart von Wasser; ferner wurde sie von A. W. Palmer und W. M. Dehn⁶⁾ beim Behandeln von Monophenylarsin, $C_6H_5.AsH_2$, mit konz. Salpetersäure erhalten. Durch Alkalien oder Erdalkalimetalle wird ebenfalls nur 1 Atom Wasserstoff der Säure ersetzt, Schwermetalle dagegen vertreten beide Wasserstoffatome. Beim Erhitzen auf 140° geht sie bereits in das Anhydrid $C_6H_5.AsO_2$ über (La Coste, Michaelis). Das Aminoderivat der Phenylarsinsäure ist also, wie bereits erwähnt — seiner Erkennung nach — neu. [Eine analog zusammengesetzte Phosphinsäure, die Aminophenylphosphinsäure



ist schon vor längerer Zeit beschrieben worden (Michaelis, Bänzinger)]. Verbindungen vom Typus $R_2N.C_6H_4.AsO$, z. B. $(C_2H_5)_2N.C_6H_4.AsO$ (Michaelis, Rabinerson), dann ebenfalls eine p-Anisylarsinsäure, $CH_3O.C_6H_4.AsO(OH)_2$ (auch von Michaelis in Gemeinschaft mit Weitz beschrieben⁷⁾) sind dagegen des längeren bekannt; die letztere Substanz geht beim Erhitzen auf 190–200° gleichfalls in das Anhydrid



über. Die Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) konnte dagegen ohne Zersetzung über 200° erhitzt werden. Sie stellt eine schwach basische Verbindung dar. Die Natriumsalzlösung wird zunächst mit Mineralsäure gefällt, ein Überschuß von Säure erzeugt aber wieder klare Lösung; Essigsäure dagegen vermag den Niederschlag nicht zu lösen. Von den Derivaten wurde noch das Chorchydrat dargestellt⁸⁾. (Von der schon genannten Acetyl-p-amidophenylarsinsäure sei noch erwähnt, daß sie nach den Versuchen von P. Ehrlich⁹⁾ an Mäusen sich als viel weniger toxisch als Atoxyl ergab.) —

Jüngst erschien nun noch eine Arbeit — „Oxydation aromatischer Amine mittels Mangansalz unter Bildung von Farbstoffen“ — (aus dem Kgl. Institut für Infektionskrankheiten) von F. Croner (Chem.-Ztg. 76, 948. 21./9. 1907), die sich mit dem Nachweis kleiner Mengen Atoxyl befaßt, und in der durch die dabei aufgefundenen, neue, interessante Reaktion, die übrigens allgemeiner Anwendung zur Ermittlung gewisser aromatischer Amine fähig ist, gleichfalls noch eine Stütze der von Ehrlich und Bertheim erbrachten Konstitution des genannten Präparates gegeben wird. Croner versuchte mittels irgend einer Oxydationsfarbreaktion eine Bestimmungsmethode auszuarbeiten. Chlorkalk, Eisenchlorid, Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure ergaben keine Färbung. Wurde dagegen eine sehr verd. wässrige Atoxyllösung (1 ccm einer 2%igen Lösung auf 10 ccm verdünnt) mit 10 Tropfen einer 8%igen eisenfreien Manganchlorürlösung versetzt und dann 3 Tropfen etwa 20%igen Ammoniaks zugefügt, so entstand alsbald aus dem zuerst gebildeten weißen Manganoxyhydr-

⁶⁾ Berl. Berichte 34, 3594 (1901).

⁷⁾ Berl. Berichte 20, 48 (1887).

⁸⁾ Ehrlich u. Bertheim, a. a. O.

⁹⁾ Berl. klinische Wochenschrift, a. a. O.

⁴⁾ Liebigs Ann. 201, 1880.

⁵⁾ Berl. Berichte 27, 263 (1894).

oxyd durch Oxydation an der Luft braunes Manganihydroxyd, das sich auf Zusatz eines mäßigen Überschusses von Schwefelsäure unter intensiver Rotfärbung auflöste. Bei Ausdehnung dieser Methode auf aromatische Amine ergaben sich je nach der Natur des betr. Amino verschiedene Färbungen und Farbübergänge. Als Gesetzmäßigkeit stellte sich heraus, daß Nitroverbindungen keine Farblösung gaben, und daß irgend eine Färbung überhaupt nur dann eintrat, wenn wenigstens einer der Aminowasserstoffe unbesetzt war, und das den einen Aminwasserstoff ersetzende Radikal einen Säurecharakter hatte. Diese letzte Beobachtung läßt also ebenfalls die frühere Auffassung des Atoxyls als Anilid für hinfällig erscheinen. Bemerkt sei hier noch kurz, daß bei eben erwähnter Reaktion das Chromogen an den Manganhydroxydniederschlag gebunden ist; wurde von der auf Zusatz von Ammoniak entstandenen Fällung abfiltriert, so gab nur der Niederschlag mit Schwefelsäure die charakteristisch gefärbte Lösung. Da ein Überfluß von Ammoniak den Niederschlag leicht löst, so wird an Stelle desselben Natronlauge, die auch im Überschuß nicht lösend wirkt, empfohlen. Die Reaktion ist übrigens von der zugesetzten Menge Manganchlorür abhängig, und zwar ergab sich nach verschiedenen Versuchen, daß die Abstufung der Färbung proportional dem Mangan-gehalt ausfällt. Die Gegenwart von Blausäure und Rhodanwasserstoff wirkte hemmend (in geringem

Maße) auf die Farbbildung ein; arsenige Säure und Sublimat zeigten dagegen keinen Einfluß.

Die Konstitution des Atoxyls ist jetzt also nach den obigen Arbeiten als Mononatriumsalz der p-Aminophenylarsinsäure (= Arsanilsäure) bewiesen.

Zum Schluß sei noch auf eine kurze Übersicht über die Verwendung des Atoxyls, die E. Fournau in seiner Arbeit: „Sur l'Atoxyl“¹⁰⁾ zusammengestellt hat, verwiesen und ebenfalls auf die kürzlich veröffentlichten Mitteilungen von M. J. Bougault¹¹⁾ über Reaktionen dieses Präparates, Nachweis im Harn usw. Pharmakologische Untersuchungen führten neuerdings F. Cromer und E. Seligmann aus; in ihrer Veröffentlichung¹²⁾ „Über das Verhalten des Atoxyls im Organismus“ zeigten sie, daß sowohl beim Menschen als beim Hunde nach wiederholter Injektion von Atoxyl während längerer Zeit Arsenausscheidung durch den Urin stattfindet als nur nach einmaliger Eingabe, und daß dann auch Arsen im Kot zu finden ist. — Da diese Arbeiten besonderen Charakter tragen, so können sie hier nicht näher bedacht werden. K. K.

¹⁰⁾ a. a. O., S. 532.

¹¹⁾ J. Pharm. et Chim. **26**, 16 (1907.)

¹²⁾ Deutsche Medizinische Wochenschrift, Nr. 25 (1907) S. 995.

Referate.

Anmerkung: Die Abkürzungen der häufig wiederkehrenden Firmen der chemischen Industrie werden bei den Überschriften der Patent-Referate in derselben Weise wie im Register des Jahrganges 1907 angewendet.

I. 6. Physiologische Chemie.

A. Tschirch. Untersuchungen über Sekrete. Grundlagen einer physiologischen Chemie der pflanzlichen Sekrete. (Ar. d. Pharmacie **245**, 380 bis 388. 31./8. [7./7.] 1907. Bern.)

Seit 15 Jahren hat sich Verf. mit der Untersuchung der Harzsekrete, einschließlich der Milchsäfte, beschäftigt. Die Harzsekrete sind wegen ihrer großen Mannigfaltigkeit in besondere Klassen einzuteilen. Eine Einteilung derselben nach den Pflanzenfamilien ist nur in beschränktem Maße durchführbar. Wesentliche und gemeinsame Züge sind in der chemischen Physiognomie der Sekrete aufzusuchen. Die erste Klasse bilden die Tannolharze, Ester von Resinotannolen und aromatischen zur Benzoesäure- und Zimtsäurereihe gehörenden Säuren. Zur ersten Reihe gehören die Benzoe- und Salicylsäure, zur zweiten die Zimt- und Oxyzimtsäuren (Paracumar-, Kaffee-, Ferulasäure und Umbelliferon). Die erwähnten Harzester denkt man sich in der lebenden Zelle durch Ringschließung ursprünglicher Kohlenstoffketten gebildet. Anders verhält es sich mit den Resinolsäuren (Harzsäuren) und Re-

sinolen (Harzalkoholen). Die Harzsäuren der Coniferen gehören vermutlich zu den hydroaromatischen Verbindungen. Sie leiten sich von einem hydrierten Resen ab und stehen sowohl zu den Terpenen wie den Phytosterinen in Beziehung. Doch weder das Phytosterin, noch die Terpene der Formel $C_{10}H_{16}$ werden die Muttersubstanzen der Coniferenharzsäuren sein. Auch bei den Harzalkoholen oder Resinolen treten Beziehungen zu den Cholesterinen und Terpenen hervor. Einige der Harzalkohole treten in verschiedenen Pflanzenfamilien auf und kristallisieren sehr gut. Die Resinole des Guajacharzes verhalten sich anders. Vermutlich handelt es sich hier um Kondensationsprodukte zwischen aliphatischen Substanzen (Tiglinaldehyd) und aromatischen Phenolen (Guajacol, Kreosol). Aber auch Vertreter der aliphatischen Reihe selbst sind in Harzen gefunden worden, z. B. die Aleuritinsäure des Stocklacks usw. — Vorläufig läßt sich jedoch nur sagen, daß die Harze überhaupt keine chemisch einheitliche Gruppe bilden, sondern sich aus den verschiedensten Körperklassen rekrutieren, für die eine gemeinsame Muttersubstanz vorläufig nicht erkennbar ist. Ähnliches gilt für die „Beisubstanzen“, d. h. Substanzen, welche die Harzkörper begleiten, wie Bitter- und gummiartige Stoffe. Schließlich macht Verf. noch darauf aufmerksam, daß eine zur Zellmembran gehörige Schicht resinogen funktioniert. Pektin geht aus der Interzellularsubstanz hervor, letztere betrachtet Verf. somit als ein Protopektin und wird sie auch ferner-