

von denen ein Teil bei Beginn des Versuchs, am 24./6. 1908, verblüht war. Von Schädlingen wurden festgestellt: *Peronospora viticola* an Gescheinen — trotz wiederholten Bespritzens mit Kupferkalkbrühe —, zahlreiche Raupen von *Tortrix pilleriana* und von *Cochylis ambiguella* (I. Generation); von Oidium Tuckeri wurden nur ganz vereinzelte Spuren gefunden.

Am 24./6. 1908 wurden mittels Vermorel-Zerstäuber 12 kg Naphthalinschwefel in den Weinstöcken zerstäubt. Die Beobachtungen bis zum 30./6. ergaben, daß die Raupen von *Tortrix* wesentlich abgenommen hatten; bezüglich der Wirkung gegen *Cochylis amb.* war nichts festzustellen. Der Geruch nach Naphthalin war an obigem Tage verschwunden. Infolge erneuter Anwendung von Kupferkalkbrühe konnte die II. Behandlung der Versuchsparzelle mit Naphthalinschwefel erst am 21./7. erfolgen, die III. am 3./8.

Nach jedesmaliger Anwendung der Versuchsstoff war die Parzelle intensiv von Naphthalingeruch erfüllt, und die Motten verließen scharenweise den Weinberg. Die von *Cochylis amb.* (II. Generation) sind jedoch größtenteils nach Verflüchtigung des Naphthalins aus der Nachbarschaft wiedergekehrt, denn bei der Ernte war etwa die Hälfte des Behanges der Stöcke an Trauben durch *Cochylis amb.* (II. Generation) im Verein mit *Peronospora vit.* zerstört. Es fanden sich um diese Zeit, 25./10. 1908, viele Puppen davon und noch vereinzelte lebende Raupen.

Hier darf ich wohl einschalten, daß in derselben Gemarkung am 4./1. 1909 nach den starken Frösten der letzten Dezemberwoche noch lebende Raupen in den Weidenbändern gefunden wurden.

Nur an einzelnen Tragreben waren die Trauben ganz gesund geblieben, auf denen noch Reste des Schwefels der Versuchsstoff wahrnehmbar waren. Offenbar waren diese Stellen sehr reichlich von dem Naphthalinschwefel getroffen worden. Oidium Tuckeri fand sich später überhaupt nicht, während die Nachbarweinberge, die mit reinem Schwefel bestäubt worden waren, Oidium Tuck. in mäßigem Grade zeigten. Ihr Ertrag war wesentlich geringer als der der Versuchsparzelle.

Der zweite Versuch wurde in einer ebenfalls quadratischen Parzelle von ca. 8 Ar der Gemarkung Trarbach vorgenommen, in einer luftigen Lage mit sehr lockerem Hunsrück-schieferboden. Die erste Bestäubung mit 8 kg Naphthalinschwefel fand am 1./7., die zweite am 18./7., die dritte und vierte am 24./7. resp. 21./8. statt, mit je 12 kg Versuchsstoff. Bei Beginn des Versuchs zeigte sich viel *Tortrix pill.* u. *Cochylis amb.*, Oidium Tuck. trat in der Parzelle nicht auf, die Nachbarparzellen hatten etwas wenig. Die Beobachtungen über die Wirkung des Naphthalinschwefels decken sich fast ganz mit denen an der ersten Versuchsparzelle. Das Ernteergebnis scheint noch durch eine schädliche Nebenwirkung eines neuen Düngemittels beeinträchtigt gewesen zu sein.

Nach der Bestäubung vom 24./7. war am 26./7. aller Geruch nach Naphthalin verschwunden.

An der dritten Versuchsparzelle sollte festgestellt werden, ob die Versuchsstoff gegen Oidium Tuck. nur prophylaktisch wirksam sei, oder ob sie der Weiterverbreitung und dem Weiter-

wachstum von schon vorhandenem Oidium Tuck. Einhalt zu tun vermöge. Diese Weinbergsfläche von 6 Ar der Gemarkung Traben, mit schwerem Lehmboden, unmittelbar am Moselufer gelegen, war, wie fast alle Weinberge derselben Lage, Ende Juli sehr stark von Oidium befallen, trotz wiederholten Bestäubens mit feinstem Schwefel. Am 30./7. wurden die Weinstöcke reichlich mit Naphthalinschwefel (etwa 10 kg) bestäubt. Bis zum 18./8 ergaben die Beobachtungen, daß Oidium Tuckeri keine Fortschritte machte, daß vielmehr das vorhandene abstarb. Die von diesem Pilz befallenen Beeren gelangten größtenteils, soweit sie nicht dem *Cochylis amb.* und der *Peronospora vit.* zum Opfer fielen, zur Reife.

Schädliche Wirkungen des Naphthalinschwefels wurden bei allen Versuchen nicht beobachtet, weder auf die Pflanze, noch auf das geerntete Produkt. Ein Verbrennen der Blätter oder Beeren, wie es bei der Anwendung von Schwefelpulver in feuchter Sonnenhitze öfters auftritt, erfolgte nicht, auch wenn die Versuchsstoff Blätter oder Trauben ganz bedeckte. Das Tragholz ist in allen drei Versuchsparzellen gut ausgereift. Der auf ihnen geerntete Wein schmeckte beim ersten Abstich vollkommen rein, weder war ein Beigeschmack infolge des Naphthalins zu finden noch Böckser, den etwa der Schwefel hätte verursachen können.

Die Ergebnisse dieser vorläufigen Versuche über den Wert des Naphthalinschwefels zur Bekämpfung von Rebenschädlingen lassen sich dahin zusammenfassen:

Gegen Oidium Tuckeri verspricht das Mittel guten Erfolg, gegen *Tortrix pilleriana* scheint eine mäßige Wirkung vorzuliegen; gegen *Cochylis ambiguella* ist sie allerdings geringer. Gegen *Peronospora viticola* kommt das Mittel als ein kupferfreies Präparat nicht in Betracht.

Die Weinbergversuche sollen im kommenden Sommer fortgesetzt werden, da erst nach mehrjährigen Erprobungen eine Entscheidung darüber getroffen werden kann, ob die Einführung des Naphthalinschwefels in den Weinbau von wesentlicher Bedeutung ist, und da ferner hinsichtlich der Art und Zeit der Anwendung des Mittels und der Größe der Versuchsparzellen Änderungen möglich sind.

Jahresbericht über die Neuerungen und Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1908.

Von F. FLURY.

Fortsetzung von S. 784.

II. Glucoside und physiologisch wichtige Pflanzenstoffe.

Einen Versuch, die bis jetzt sehr mangelhaften Kenntnisse der chemischen Bestandteile der Konduorangorinde zu fördern, unternahm K. Kubler²⁹⁾. Die außerordentlichen Schwierigkeiten

²⁹⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 620 (1908).

ten, krystallisierende oder gut definierte einheitliche Produkte als Träger der Wirksamkeit aus dieser offizinellen Droge zu erhalten, bringen es mit sich, daß die Zusammensetzung der Rinde so lange nicht endgültig aufgeklärt werden konnte. Maßgebend für die Entwicklung der Chemie der Kondurangorinde war die Untersuchung T a n r e t s³⁰) über die Wurzel der gleichfalls zu den Asclepiaden gehörigen *Asclepias vincetoxicum*, wobei ein amorphes Glykosid, das *Vincetoxin*, erhalten wurde. Seine wässerigen Lösungen haben die Eigentümlichkeiten, sich beim Erwärmen zu trüben, bzw. gallertig zu ersticken, und beim Abkühlen sich wieder vollständig zu klären. *Vulpinus*, der das gleiche Verhalten bei den Auszügen der Kondurangorinde beobachtet hatte, nahm die Untersuchung der Rinde auf und gelangte zu der Auffindung eines dem Vincetoxin sehr ähnlichen Glykosides, das er *Kondurangin* nannte. *Kubler* arbeitete nun ein ziemlich umständliches Verfahren zur Reindarstellung dieses Kondurangins aus, welches ihm die Gewinnung eines von allen Begleitstoffen möglichst befreiten Glykosides ermöglichte. Das Kondurangoglykosid ist ein Kolloid und auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen; in gereinigtem Zustande ist es ein amorphes, hellgelbes Pulver, das in Wasser, Aceton, Alkohol und Chloroform löslich ist. Die analytisch gefundenen Werte lassen sich gut der Formel $C_{40}H_{60}O_{16}$ anpassen. Im Molekül Kondurangin ist 1 Mol. Zucker $C_6H_{12}O_6$, eine Glykose, gebunden. Den bis jetzt erhaltenen Resultaten der Untersuchung ist zu entnehmen, daß im Kondurangin ein vermutlich esterartiges, hochmolekulares *Zimtsäurederivat* vorliegt. Außer dem Glykosid gelang die Isolierung eines Alkohols *Kondurit* der Formel $C_6H_{10}O_4$, in dem eine cyclische Anordnung der Kohlenstoffe analog wie beim Quercit und Inositol anzunehmen ist. Er ist aber ungesättigt und enthält vier Hydroxylgruppen.

*Kubler*³¹⁾ untersuchte zum Vergleich mit den Ergebnissen bei der Kondurangorinde auch die Bestandteile von *Radix Vincetoxicii*. Für das hier erhaltene Glykosid läßt sich nach den bisherigen Beobachtungen die Formel $C_{50}H_{82}O_{20}$ aufstellen. Die Ergebnisse hinsichtlich der Glykoside lassen sich nach *Kubler* dahin zusammenfassen, daß Kondurangin und Vincetoxin, trotz mancher Ähnlichkeiten in der Zusammensetzung und anderen wesentlichen Eigenschaften verschieden sind. Bei der Behandlung des Vincetoxins mit alkoholischem Kali entsteht keine Zimtsäure, während bei der Hydrolyse ebenfalls Glykose abgespalten wird. Vincetoxin ist stark linksdrehend im Gegensatz zu dem inaktiven Kondurangin. An Stelle des Kondurits wurde bei *Vincetoxicum* krystallisierte Saccharose gewonnen.

Chemisch nahestehend ist die südafrikanische *Kawawurzel*, die ebenfalls einer Pflanze aus der Familie der Asclepiaden angehört. Bei der Untersuchung dieser Droge durch R. Böhm und K. *Kubler*³²⁾ ergab sich eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Bestandteile der Kon-

durangorinde und der Kawawurzel. Neben erheblichen Mengen ätherischen Öles enthalten beide als wirksame Stoffe Glykoside. Aus dem ganz ähnlichen Verhalten der wässerigen Lösungen und der kolloidalen Natur des *Kawarins* und *Kondurangins*, des *Vincetoxins* und *Mundarins* scheint hervorzuheben, daß solche kolloidale Glykoside für die Familie der Asclepiaden charakteristisch sind. Das Kawarin ist optisch inaktiv und löst sich in Wasser und Chloroform. Bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure entsteht ein gärungsfähiger, rechtsdrehender Zucker, mit alkoholischem Kali wird jedoch keine Zimtsäure erhalten. Kondurit war in der Wurzel nicht nachzuweisen, dagegen reichliche Mengen von *Cholin*.

Nach der biochemischen Methode von *Bourquelot* konnte L. *Bourdier*³³⁾ in der *Verbena officinalis* ein durch Emulsin spaltbares Glykosid, das *Verbenalin*, nachweisen. Dasselbe bildet farb- und geruchlose Nadeln von sehr bitterem Geschmack und ist linksdrehend. Aus den reduzierenden Eigenschaften des Verbenalins ist auf das Vorhandensein einer freien Aldehydgruppe zu schließen. Bei der Spaltung liefert es neben d-Glykose eine amorphe, stark reduzierende Substanz von saurem Charakter. Als wahrscheinliche Formel wird $C_{12}H_{25}O_{10}$ angegeben, bemerkenswert ist, daß sich dieselbe von der des Syringins nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheidet. Eine toxische Wirkung konnte bei Versuchen an Meerschweinchen nicht beobachtet werden.

Über die Glykoside der *Kornrade*, *Agrostemma Githago*, liegen ausführliche Untersuchungen von *Braendlund* und *Mayer*³⁴⁾ vor. In dem Rohsapotoxin wurden 6–7% einer Saponinart, der Agrostemmasäure, nachgewiesen, die frei von Gerbsäure war und ammoniakalische Silberlösung reduzierte. Bei der Spaltung mit verd. Säure entstand wie bei der Spaltung von Agrostemma-Sapotoxin mehr als ein Drittel der angewandten Säure an Rohsapogenin. Die bei der Spaltung der Saponine entstehenden Zuckerarten sind Glucose, Galaktose und wahrscheinlich auch Arabinose. Die physiologische Wirkung der Agrostemmasäure beruht auf Hämolyse.

In einer weiteren Mitteilung bespricht E. *Schmidt*³⁵⁾ die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die *Rhamnose*. Frühere Arbeiten erstreckten sich auf das Rutin der *Ruta graveolens*, das Sophorin der *Sophora japonica*, das Cappernrutin der *Capparis spinosa* und das Robinin der *Robinia pseudacacia*. In der Zwischenzeit sind die unter Mitwirkung von A. *Wunderlich* in Angriff genommenen Studien über das Violarutin, das Buckweizenrutin von *Fagopyrum* und das Globulariarutin zum Abschluß gediehen. Das aus den Blüten von *Viola tricolor* isolierte Glykosid stimmt in seinen Eigenschaften mit dem Rutin aus der *Ruta graveolens* durchaus überein. Die Formel des *Viola-rutins* (*Violaquercitins*) ist $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$. Bei der hydrolytischen Spaltung durch verd. Mineralsäuren zerfällt es in Quer-

³⁰⁾ J. Pharm. Chim. 1885, 210.

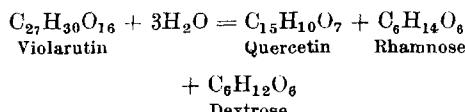
³¹⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 660 (1908).

³²⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 663 (1908).

³³⁾ A. d. Pharmacie 246, 272 (1908).
³⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 59, 245; durch Chem. Zentralbl.

³⁵⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 219 (1908).

cetin, Rhamnose (Isodulcit) und Dextrose nach folgender Gleichung:



Bei dem Rutin des Buchweizens ergab die Prüfung ebenfalls die Identität mit dem Glykosid der Gartenraute, auch die hydrolytische Spaltung verlief in genau demselben Sinne. Bei dem Cappernrutin zeigten sich jedoch geringe Abweichungen. Zur Charakterisierung der entstandenen Produkte wurden zahlreiche Analysen ausgeführt, ferner wurden, wo es angängig war, die Acetyl-, Benzoyl- oder Methylderivate hergestellt. Quercetin und Rutin fungieren beide als intensive Farbstoffe, während die am Protocatechusäurerest alkylierten Quercetine keinen oder doch nur sehr schwachen Farbstoffcharakter aufweisen. Dieser verschwindet vollständig, wenn beide Hydroxylgruppen im Protocatechusäurerest durch Alkoxygruppen ersetzt werden. Die Versuche, das Rutin durch Enzymwirkung zu spalten, haben bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt.

Ein neues Glykosid, das Sakuratin, wurde von Y. Asahina³⁶⁾ aus der Rinde des japanischen Kirschbaums, *Prunus Pseudocerasus*, isoliert. Demselben kommt die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ zu, es liefert ein Tetraacetyl- und Tetrabenzoylderivat, beim Kochen mit verd. Säuren wird es in Sakuratin $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_5$ und Traubenzucker gespalten. Das Sakuratin liefert eine Monobenzoylverbindung und enthält eine Methoxylgruppe. Bei der Kaliumschmelze entstehen Phoroglucin, Essigsäure und p-Oxybenzoësäure. Das Glykosid ist physiologisch unwirksam und verursacht im Gegensatz zu dem Phloridzin keine Glykosurie.

Zur Identifizierung der Digitoxonsäure ist nach einer Mitteilung von Kilianni³⁷⁾ besonders gut das Phenylhydrazid der Säure verwendbar. Da es bis jetzt noch nicht gelungen ist, dieselbe, sei es als solche oder als Lacton oder in Form ihrer Salze in krystallisierter Form zu erhalten, so bot eine Identifizierung stets gewisse Schwierigkeiten, welche Lücke nunmehr als ausgefüllt zu betrachten ist. Zur Herstellung werden berechnete Mengen Digitoxose mit Brom behandelt, worauf das Phenylhydrazid nach Entfernung des Bromwasserstoffes mit Silbercarbonat aus dem Reaktionsprodukt in schönen Krystallen isoliert werden kann.

Reaktionen zur Unterscheidung und Identifizierung des Digitalins neben anderen Digitalisglykosiden werden von Garnier³⁸⁾ angegeben. Nach dessen Angaben eignet sich die Kellerrische Reaktion, die mit Eisessig, Ferrisulfat und Schwefelsäure ausgeführt wird, zur Unterscheidung des krystallisierten Digitalins (des Digitoxins) vom amorphen; bei ersterem entsteht eine rein blaue, bei letzterem eine rein kirschrote Zone. Das Reagens nach Brissemore - Derriens (Eisessig, Oxalsäurelösung mit Natrium-

amalgam und Schwefelsäure) wird durch krystallisiertes Digitalin grün, durch amorphes kirschrot gefärbt. Zur Unterscheidung des krystallisierten Digitalins von den amorphen Basen ist Lafons Reagens geeignet, dasselbe (Alkohol, Schwefelsäure und Eisenchlorid) gibt nur mit der krystallisierten Base eine charakteristische grünblaue Färbung. Durch die erstgenannten Reagenzien ist es auch möglich, die Gegenwart der amorphen Basen festzustellen.

Die Unsicherheit der Dosierung der Digitalispräparate hat schon zu wiederholten Malen Vorschläge gezeigt, nach denen bei diesen an Stelle der empirischen Anwendung die physiologische Dosierung treten sollte, da die aus den Fingerhutblättern isolierten chemischen Stoffe einen vollwertigen Ersatz für die Droge oder ihre Zubereitungen nicht zu bieten vermögen. Nach dem Vorschlag von Gottlieb wird der Wirkungswert dieser Heilmittel nach Art der Wertbestimmung der Heilsera in Froscheinheiten ausgedrückt. Ein Einheit wird diejenige kleinste Menge betrachtet, die bei einem Frosch von etwa 30 g Gewicht in 30 Minuten den systolischen Herzstillstand herbeiführt. Ein solches Digitalispräparat ist das von der Firma Knoll & Cie. in Ludwigshafen in den Handel gebrachte Digiportum, ein Digitalispulver, welches durch Mischung mit Milchzucker auf bestimmte Stärke eingestellt ist und in Form von Pulvern oder Tabletten gegeben wird.

Mit den Veränderungen der Zuckerarten durch Alkalien beschäftigte sich Jakob Meisenheimer³⁹⁾. Derselbe zeigte in Gemeinschaft mit E. Buchner und H. Schade⁴⁰⁾ vor kurzem, daß Fructose mit 2%iger Natronlauge bei Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von viel Ameisensäure, wenig Glykolsäure und erheblichen Mengen einer nicht völlig sicher bestimmbarer, nicht krystallisierender mehrwertiger Oxsäure, vermutlich einer Erythronsäure, zerfällt. Wegen des Zusammenhangs mit den Vorgängen bei der alkoholischen Gärung war es nun von Interesse, das Verhalten der Hexosen gegen verdünnte Natronlauge auch bei Ausschluß eines Oxydationsmittels quantitativ zu verfolgen und das Vorkommen der Erythronsäure unter den Spaltungsprodukten nachzuweisen. Die angestellten Versuche erstreckten sich auf drei verschiedene Hexosen, Glucose, Fructose und Galaktose. Die beiden ersten lieferten über die Hälfte ihres Gewichtes inaktive Milchsäure, der Rest des Zuckers verwandelt sich größtenteils in ein Gemisch mehrwertiger Oxsäuren, in ganz geringer Menge entstanden Ameisensäure, Kohlensäure und vermutlich Alkohol. Eine sehr sorgfältige Prüfung ergab die Abwesenheit von Glykol und Glycerin, sowie von Glykolsäure und Oxalsäure. Unter den gleichen Bedingungen lieferte die Galaktose noch nicht 20% Milchsäure, dafür etwa 70% des Polyoxysäurengemisches. Ebenso wie bei den anderen Zuckerarten entstanden sehr geringe Mengen von Ameisensäure, dagegen keine Spur von Glykol oder Glycerin. Über die theoretische Deutung der Milchsäurebildung steht wohl mit Sicherheit fest, daß ihrer Entstehung

³⁶⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 259 (1908).

³⁷⁾ Berl. Berichte **41**, 656 (1908).

³⁸⁾ J. Pharm. Chim. **27**, Nr. 8 (1908); durch Pharm.-Ztg. 1908, 379.

³⁹⁾ Berl. Berichte **41**, 1009 (1908).

⁴⁰⁾ Berl. Berichte **39**, 4217 (1906).

der Zerfall des Zuckers in einen Aldehyd oder ein Keton mit dreigliederiger Kohlenstoffkette vorausgeht, während durch nachträgliche Umlagerung die inaktive Säure entsteht. Die Ameisensäurebildung dürfte zum Teil auf Oxydation durch Luftsauerstoff, zum Teil aber auch auf direkte Spaltung des Zuckers zurückzuführen sein. Bezüglich der Aufklärung des Polyoxyxsäuregemisches nimmt Meisenheimer auf Grund der Analysen der Calciumsalze einen anderen Standpunkt als Neff⁴¹⁾ ein, der die Bildung von isomeren, sechs Kohlenstoffe enthaltenden Saccharinen annimmt. Aus der Unlöslichkeit des Benzoylierungsproduktes in Alkali schließt Meisenheimer auf das Vorhandensein von γ -Oxysäuren bzw. Lactonbildung aus solchen. Aus der Zusammensetzung der Calciumsalze ließ sich ein Schluß auf Anwesenheit von Dioxybuttersäure ziehen.

Die Aufstellung einer neuen Theorie der Saccharinsäurebildung durch Neff⁴²⁾ und die Angabe von experimentellen Erfolgen bei der Aufspaltung von Zuckerräten veranlaßten Kilianni⁴³⁾ zur vorläufigen Veröffentlichung der Fortschritte seiner Studien über die Saccharinsäuren und die aus Milchzucker und Calciumhydroxyd entstehenden Produkte. Nach den bisher gemachten Erfahrungen ist ungefähr ein Drittel der Zersetzungprodukte des Milchzuckers als endgültig aufgeklärt zu betrachten, das neben geringen Mengen von Milchsäure und Oxalsäure im wesentlichen aus den drei Saccharinen besteht. Es bleibt nun die Frage nach der Natur des Restes der Hauptmenge der gebildeten Substanzen, zu beantworten. Nach der Theorie von Neff sollen diese in der Hauptsache ein Gemenge von Raumisomeren der von Kilianni untersuchten Saccharinsäuren sein, deren Entstehung im Sinne der Benzilsäureumlagerung zu erklären versucht wird. Gegen diese Auffassung spricht jedoch die große Beständigkeit sowohl des reinen Saccharins, wie der Meta-, Iso- und Paraverbindung gegen Säuren, selbst bei hohen Temperaturen. Wie nun zahlreiche vergebliche Versuche gezeigt haben, bietet die Entwirrung und direkte Charakterisierung des unaufgeklärt bleibenden Restes erhebliche Schwierigkeiten. Bei der neuerdings zur Lösung der gestellten Aufgabe in Angriff genommenen Oxydation der passend fraktionierten Restprodukte mit Salpetersäure verschiedener Konzentration ergaben die ersten orientierenden Versuche sofort drei leicht faßbare Oxydationsprodukte, nämlich L-Weinsäure, eine dreibasische Säure $C_6H_8O_3$ und eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_7$. Über die genauere Formulierung der beiden letzteren Säuren sollen die im Gange befindlichen Untersuchungen Entscheidung bringen.

An dem Aufbau der Inosinsäure, des einfachsten und des einzigen in krystallisierten Salzen bekannten Vertreters der Nucleinsäuren, sind nach den Befunden von Neuberg und Brahn⁴⁴⁾ und neuerdings von Fr. Bauer⁴⁵⁾

⁴¹⁾ Liebigs Ann. **335**, 326 (1904); **357**, 294 (1907).

⁴²⁾ Liebigs Ann. **357**, 301.

⁴³⁾ Berl. Berichte **41**, 158 u. 2650 (1908); diese Z. **21**, 2188 (1908).

⁴⁴⁾ Biochem. Zeitschr. **5**, 439 (1907).

⁴⁵⁾ Beitr. z. chem. Phys. u. Path. **10**, 345 (1908).

aus dem Hofmeisterischen Laboratorium nur drei Bestandteile beteiligt, Phosphorsäure, Hypoxanthin und eine Pentose, die von Neuberg und Brahn nach der Form ihres Phenylsazons als eine L-Xylose angesprochen wird. Nach den eingehenden Untersuchungen der Verff. dürfte sich die Bauerse Auffassung der Pentose als einer racemischen Arabinose nicht weiter halten lassen. Zur Gewinnung der Inosinsäure eignet sich am besten Fleischextrakt.

Die Untersuchung der wichtigeren Bestandteile der Wurzelrinden verschiedener indischer Morindaarten durch O. A. Oesterle und Ed. Tisza⁴⁶⁾ ergab, daß in der Morinda citrifolia folgende Substanzen enthalten sind: Das Morindin, ein Glykosid der Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$, das bei der Hydrolyse in einen Körper Morindon und in einen nicht vergärbaren Zucker zerfällt; der Monomethyläther des Dioxymethylanthrachinons; das Morindadiol der Formel $C_{15}H_{10}O_4$, identisch mit dem Dioxymethylanthrachinon; endlich das Soranjidiol, das ein Dioxymethylanthrachinon der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ darstellt. Der Gehalt an den wichtigeren Bestandteilen wechselt bei den verschiedenen Arten, ferner scheint das Morindin, das als charakteristischer Bestandteil der Wurzelrinde von M. citrifolia und M. umbellata zu betrachten ist, nicht in allen Morindaarten vorzukommen. Nach den Ergebnissen einer von Barrowcliff und Tuttin⁴⁷⁾ ausgeführten Untersuchung der M. longiflora ist in derselben kein Morindin vorhanden. Von Anthrachinonderivaten enthält sie den Monomethyläther des 1, 3-Dioxy-2-methylanthrachinons und den Alizarinmonomethyläther. Außer zu Färbereizwecken finden die Morindaarten in Indien und in Westafrika arzneiliche Verwendung.

Als Heilmittel bei Hautkrankheiten soll das Bursracin aus dem Harz der Myrrhe Verwendung finden. Die von W. v. Bolton⁴⁸⁾ gewonnene Verbindung hat die Formel $C_{20}H_{28}O_8$, ist ein starkes Reduktionsmittel und zeigt ausgeprägt wundheilende Eigenschaften. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geht sie in ein Oxybursracin über, eine explosive Verbindung von ähnlicher Wirkung, die deutlich radioaktive Erscheinungen zeigt.

Die neueren Untersuchungen von Emling⁴⁹⁾ über das Euphorbon aus dem Harze der Euphorbiaceen haben die Untersuchungen von Tschirch und Paul in den wesentlichen Punkten bestätigt. Am reinsten wird das Euphorbon aus dem käuflichen Harz erhalten, wenn die beim freiwilligen Verdunsten des Petrolätherauszuges bleibenden Rückstände aus Methylalkohol und zuletzt wiederholt aus Aceton umkristallisiert werden. Die Analyse ergab die Richtigkeit der von Paul aufgestellten Formel $C_{30}H_{48}O$. Beim Benzoylieren in kaltem Pyridin wurde ein Benzoat erhalten, beim Behandeln mit Brom bildeten sich zwei Bromderivate mit vier und acht addierten Bromatomen. Bei der Behandlung mit starker Salpetersäure entstand Dinitroisopropan, so daß in dem Euphorbon

⁴⁶⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 150 (1908).

⁴⁷⁾ Trans. Chem. Soc. **91**, 1907 (1907).

⁴⁸⁾ Z. f. Elektrochem. **14**, 211; durch Chem. Zentralblatt; diese Z. **21**, 1324 (1908).

⁴⁹⁾ Berl. Berichte **41**, 1373 (1908).

ähnlich wie im Cholesterin der Atomkomplex $(\text{CH}_3)_2\text{C}\text{X}$ angenommen werden darf.

Über die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen von A. Tschirch und S. Gauchmann über die Glycyrrhizinsäure, den Süßstoff der Süßholzwurzel, ist in dieser Z.⁵⁰⁾ bereits berichtet. Die Untersuchungen über das Vorkommen der Glycyrrhizinsäure in anderen Pflanzen haben zu dem Resultat geführt, daß auch der Periandrasüßstoff aus der Periandra dulcis, einer Leguminose, und derjenige der Pradosia latescens, einer brasiliischen Sapotacee, welche die sog. Cortex Monesiae liefert, mit der genannten Säure identisch ist.

Neuere Untersuchungen über das Arbutin von Bourquelot und Hérissey⁵¹⁾ haben die von Schiff zuerst geäußerte Vermutung, daß in dem gewöhnlichen Arbutin ein Gemisch aus Arbutin und Methylarbutin vorliege, bestätigt. Durch die Bestimmung des Molekulargewichts auf kryoskopischem Wege ließ sich die Richtigkeit der Schiff'schen Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$ bestätigen. Die aus diesem Arbutin nach den Angaben Schiff's und Streckers dargestellten Derivate, wie das Methylarbutin, Benzylarbutin, Dinitroarbutin, die in wässriger Lösung linksdrehen, lieferten bei der Einwirkung von Emulsin rechtsdrehende, Fehling'sche Lösung reduzierende Flüssigkeiten, so daß ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Regel, daß die durch Emulsin hydrolysierbaren Glykoside Derivate der D-Glykose und linksdrehend sind, erbracht werden konnte.

Die Anwendung der biochemischen Methode zum Nachweis der Zuckerarten und der Glykoside in den Pflanzen ergab nach den Versuchen von Lefebvre⁵²⁾ bei der Familie der Taxineen durch Invertin und Emulsinspaltung die Bildung von Raffinose neben sehr geringen Mengen von Rohrzucker. Dieser Befund veranlaßte zum Studium der aufeinander folgenden Wirkung von Invertin und Emulsin auf Raffinose, wobei sich das Resultat ergab, daß Invertin allein die Raffinose nur in Lävulose und in Melibiose spaltet, während die weitere Spaltung der Melibiose erst durch das Emulsin bewirkt wird. Da bei der kombinierten Einwirkung von Invertin und Emulsin aus Raffinose neben Melibiose auch Dextrose, Lävulose und Galaktose erhalten wird, erscheint es bemerkenswert, daß bei Anwendung der Invertinmethode sowohl Raffinose als auch Rohrzucker die gleichen Spaltungsresultate liefern können.

Dem Pimpinellin der Wurzel von Pimpinella saxifraga kommt nach den Untersuchungen von J. Herzog und V. Hancu⁵³⁾ die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_5$ zu. Nach seinen Eigenschaften kommt ihm der Charakter eines Lactons zu, das durch Alkali aufgespalten wird und ein Salz bildet, welches durch Wasser und sehr verd. Säuren in das ursprüngliche Lacton zurückverwandelt werden kann. Im

⁵⁰⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 545 u. 558 (1908); diese Z. **21**, 2584 (1908); **22**, 266 (1909).

⁵¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **146**, 764; durch Chem. Zentralbl.

⁵²⁾ Ar. d. Pharmacie **245**, 493 (1907).

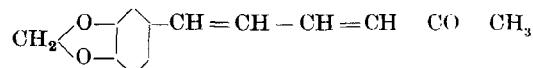
⁵³⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 402 (1908); diese Z. **21**, 2464 (1908).

Molekül sind zwei Methoxylgruppen enthalten. Bei der Oxydation wird das Pimpinellin in eine Säure übergeführt, die der Phthalsäure nahesteht, so daß die Vermutung, daß das Pimpinellin ein Derivat des Naphthalins ist, sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Neue Ergebnisse von Arbeiten über die Agaricinsäure veröffentlichten Thomas und Vogelsang⁵⁴⁾. Nach den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen des Methyl- und Äthylesters ergab sich für die freie Säure die Formel $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_7$, und zwar ist dieselbe nach der Auffassung der Verff. eine dreibasische Oxsäure der Zusammensetzung $\text{C}_{19}\text{H}_{36}(\text{OH})_3(\text{COOH})_3$. Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure lieferte die Agaricinsäure ein Heptadecylmethylketon. Beim Erhitzen entstand unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure ein dem Anhydrid der Citraconsäure entsprechendes Anhydrid einer zweibasischen ungesättigten Säure, woraus sich eine Reihe von Analogien mit der Citronensäure ergibt. Die Agaricinsäure ist optisch aktiv und dreht schwach links. Bei der Verseifung des Triäthylesters wurde neben der freien Säure auch Stearinäure erhalten, was für die Konstitution der Agaricinsäure von Bedeutung ist.

Über die Gifftstoffe von Amanita Phalloides berichten Abel und Ford⁵⁵⁾: zur Gewinnung des Amanitatoxins wird der wässrige Pilzauszug mit Bleiessig und Phosphorwolframsäure gefällt. In demselben ist organisch gebundener Schwefel vorhanden, das Hämolyisin der Amanita ist in dem vom Eiweiß befreiten, durch ein Berkefeldfilter filtrierten Pilzaft enthalten und stellt ein graues oder braunes amorphes Pulver dar, das in sehr geringer Menge in den Pilzen vorhanden ist. Seine wässrige Lösung reduziert stark und wird durch Metallsalze gefällt. Die hämolytische Kraft des Pilzaftes wird durch wiederholte Fällung mit Bleiessig erheblich gesteigert, bei Behandlung einer solchen Lösung mit Kupferacetat bis 1:250 000. Trotz ihrer Bemühungen gelang es den Verff. nicht, das Amanitahämolyisin aschenfrei zu erhalten, da ein Teil der Salze in Lösung gehalten wird und durch Dialyse nicht zu trennen ist.

Über die wirksamen Bestandteile des Piper methysticum, die Harze der Kawawurzel, deren Lösung in ostindischem Sandelöl unter dem Namen Gonosan als erfolgreiches Gonorrhoeikum bekannt ist, berichtet E. Winzheimer⁵⁶⁾. Nach seinen Angaben enthält die Kawawurzel neben un wesentlichen Bestandteilen Harze, Methysticin, γ -Methysticin, Yangonin, ein Alkaloid, zwei Glykoside und eine amorphe Säure. Das Methysticin ist ein β -Ketonsäureester und enthält den Rest der Piperinsäure, da die Identität des aus ihm gewonnenen Methysticols mit dem von Scholz synthetisch dargestellten Piperonylenaceton der Formel



erwiesen wurde. Scholz⁵⁷⁾ stellte diesen Körper

⁵⁴⁾ Liebigs Ann. **357**, 145.

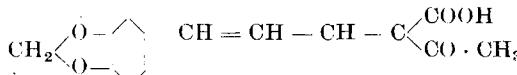
⁵⁵⁾ Arch. exp. Path. u. Pharmakol. 1908, Suppl. durch Chem. Zentralbl.

⁵⁶⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 338 (1908).

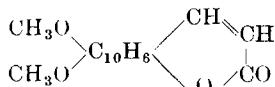
im Anschluß an seine in Gemeinschaft mit L a d e n - b u r g durchgeführte Synthese der Piperinsäure aus Aceton und Piperonylacrolein



dar. In der Methysticinsäure und dem Methysticin liegt eine in α -Stellung durch einen Aldehydrest substituierte Acetessigsäure, eine Piperonylenacetessigsäure und deren Methylester



vor. Das Yangonin ist ein Lacton der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$, die auf Grund der bis jetzt gewonnenen Ergebnisse aufgelöst werden kann in die erweiterte Formel



Die wichtigeren Bestandteile des javanischen Giftbaumes, dessen Milchsaft ein gefürchtetes Pfeilgift liefert, sind das Antiarin, ein glykosidartiger Körper, das Antiarol, ein Trimethyltetraoxybenzol und das Antiarharz, ein krystallisierender Körper, der nach den Untersuchungen von W i n d a u s und W e l s c h ⁵⁸⁾ die Formel $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_2$ besitzt und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Zimtsäure und α -Amyrin zerfällt. Demnach ist das von K i l i a n i ⁵⁹⁾ zuerst isolierte Antiarharz als der Zimtsäureester des α -Amyrins aufzufassen.

Das M u n c h i p f e i l g i f t besteht nach den Untersuchungen von M i n e s ⁶⁰⁾ wesentlich aus dem Glykosid von Strophanthus. Nach den Beobachtungen des Verf., die zum Teil von den von F r ö h l i c h gemachten abweichen, ist der hauptsächliche Anteil des Giftes in Wasser löslich, ferner wird seine Wirkung beim Kochen nicht verändert. Die physiologische Prüfung ergab die Strophanthinwirkung auf die verschiedenen untersuchten Organe.

III. A r o m a t i c h e S ä u r e n .

Einen weiteren Beitrag zur Konstitutionsfrage des Tannins liefert M. N i e r e n s t e i n ⁶¹⁾. Derselbe hatte vor kurzem gefunden, daß das Acetyl-tannin sich in zwei verschiedene Acetylprodukte auflösen läßt. von denen eines sich durch seine Oxydierbarkeit zu Ellagsäure auszeichnet. Nach neueren Befunden seigte sich ferner, daß dasselbe Acetylprodukt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig teilweise in das andere übergeht, während unter denselben Reduktionsbedingungen das zweite Produkt unverändert bleibt. Von weiteren Unterschieden zwischen beiden Acetyl-derivaten — das reduzierbare nennt N i e r e n s t e i n A zum Unterschiede von dem Produkt B — sind zu nennen die verschiedenen Acetylierungs-

⁵⁷⁾ Berl. Berichte **23**, 1193 (1895).

⁵⁸⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 504; diese Z. **21**, 2464 (1908).

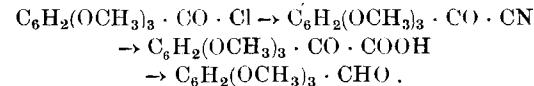
⁵⁹⁾ Ar. d. Pharmacie **234**, 439.

⁶⁰⁾ Journ. Physiol. **37**, 37; durch Chem. Zentralbl.

⁶¹⁾ Berl. Berichte **41**, 77 (1908); diese Z. **21**, 1808 (1908) u. **22**, 466 (1909).

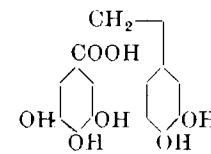
möglichkeiten mit Acetylchlorid in Pyridin und die Oxydationsprodukte, unter denen sich bei B bemerkenswerterweise auch Gallussäurealdehyd neben Pyrogallol, Gallussäure und Spuren von Ellagsäure befindet. N i e r e n s t e i n glaubt daher, daß sich das Tanningemenge in Digallussäure, für die er den Namen Tannin beibehält, und in eine in der Brücke hydroxylierte Digallussäure „Leukotannin“ auflösen läßt. Über die diesen Verbindungen erteilten Konstitutionsformeln siehe das Referat in dieser Z. Durch diese Annahme werden nach seiner Ansicht die beim Tanningemenge gemachten Erfahrungen, wie die Bildung von Gallussäure, Di- und Triacetyl-, Di- und Trimethylgallussäure, Diphenylmethan bei der Zinkstaubdestillation, Ellagsäure aus I und Gallussäurealdehyd aus II bei der Oxydation, Reduktion des Tannins I zum Leukotannin II ebenso wie auch das Drehungsvermögen des Tannins erklärt.

Wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen Naturprodukten beanspruchen die A l d e h y d e der G a l l u s s ä u r e ein größeres Interesse. Auf synthetischem Wege sind bisher von den Aldehyden des Pyrogallols der Daphnetinaldehyd und der Syringaldehyd dargestellt worden. F. M a u t h n e r ⁶²⁾ wandte sich zum A u f b a u d e s G a l l u s s a l d e h y d e s, den fast gleichzeitig, wie oben erwähnt, M. N i e r e n s t e i n bei der Oxydation des Acetyl-tannins mittels Kaliumpersulfat erhalten hatte, und des T r i m e t h y l g a l l u s a l d e h y d e s, zu welchem Zwecke er als Ausgangsmaterial das Trimethylgallussäurechlorid verwendete. Durch Kondensation mit wasserfreier Blausäure nach der C l a i s e n s chen Methode bei Gegenwart von Pyridin als säurebindendes Mittel wurde zunächst das Trimethoxybenzoylcyanid erhalten, das bei mehrätigem Verseifen mit rauchender Salzsäure die Trimethoxyphenylglyoxylsäure lieferte. Diese α -Ketocarbonsäure geht beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung in das Anil des Trimethylgallusaldehyds über. Bei der hydrolytischen Spaltung mittels verd. Säuren liefert das Anil den Trimethylgallusaldehyd, der von M a u t h n e r durch Überführung in die Trimethylgallussäure, in das Paranitrophenylhydrazon und das Semicarbazone näher charakterisiert wurde.



Auf dem gleichen Wege beabsichtigt M a u t h n e r auch die Synthese des freien Gallusaldehyds durchzuführen.

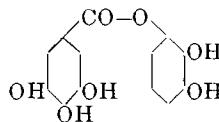
Bei der R e d u k t i o n d e r E l l a g s ä u r e, die auf synthetischem Wege aus Gallussäure und Tannin dargestellt worden war, mit Natriumamalgam erhielt M. N i e r e n s t e i n ⁶³⁾ einen Körper, den er als Glaukohydroellagsäure



⁶²⁾ Berl. Berichte **41**, 920 (1908).

⁶³⁾ Berl. Berichte **41**, 1649 (1908).

angesprochen hatte. Bei einer näheren Untersuchung dieser Verbindung gelangte er jedoch neuerdings zu der Erkenntnis, daß es sich nur um die Bildung des von A. G. Perkin und ihm beschriebenen Pentaoxybiphenylmethylolids

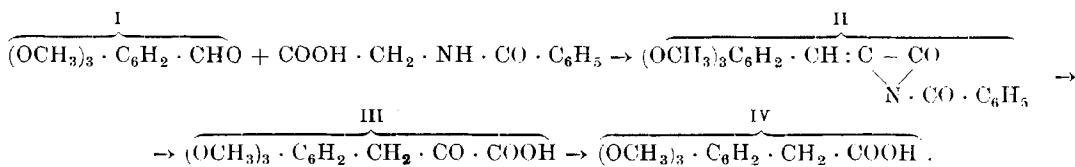


handle, so daß die Glaukohydroellagsäure zu streichen ist. Zur weiteren Identifizierung des Methyloolid wurde ein Benzoylderivat verwendet, das sich nach seiner Zusammensetzung als Pentaacetoxybiphenylmethyloid darstellte.

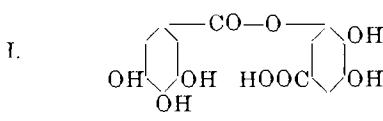
Anschließend an die Synthese des Trimethylhydroxyallusaldehyds, der später auch von Semmler beim Abbau des Isoleamicins erhalten wurde, stellte F. Mauthner⁶⁴⁾ größere Mengen der Verbindung dar und untersuchte sie auf die wichtigsten Kondensationsreaktionen. Unter den hierdurch erhaltenen Produkten ist von besonderem Interesse die aus dem Aldehyd nach der Perkin-schen Reaktion erhaltene Trimethoxyzimtsäure, da sie zur Synthese der von J. Gadamér durch Alkylierung der Sinapinsäure erhaltenen Methyleinsinapinsäure führte. Nach derselben Reaktion wurde aus dem Aldehyd mit propionsaurem Natron die Trimethoxy- α -methylzimtsäure gewonnen. Als Nebenprodukt ließ sich hierbei ein Öl beobachten, in dem wahrscheinlich das durch Kohlensäureabspaltung aus der Carbonsäure entstandene Trimethoxypropenylbenzol vorlag. Bei der großen Rolle, die diesem Verbindungstypus in der

Gruppe des Anethols zukommt, ist eine eingehendere Untersuchung in dieser Richtung geplant. Mit Hydrazinhydrat lieferte der Aldehyd ein in gelben Nadeln krystallisierendes Azin, mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Benzidin ein Dibenzylidenbenzidin, mit Pyrazolonen, Acetophenon, Naphthylamin und Brenztraubensäure ebenfalls charakteristische gut krystallisierte Kondensationsprodukte. Die Untersuchung der Einwirkung von magnesium-organischen Verbindungen auf den Trimethylgallus-aldehyd ist im Gange.

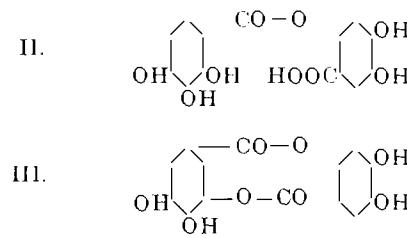
Die Homogallussäure ist wegen ihrer Beziehungen zu verschiedenen Produkten des oxydativen Abbaues von Pflanzenstoffen von größerer Bedeutung. Beispielsweise ist die Iridinsäure, die durch die Spaltung des Glykosides der Veilchenwurzel erhältlich ist, ein Dimethyläther derselben. In enger Beziehung steht dieselbe ferner auch zu den ätherischen Ölen des Elemiharzes, wie aus den Arbeiten Semm勒s⁶⁵⁾ ersichtlich ist, der beim Abbau des Elemicins nach der Ozonmethode die Trimethylhomogallussäure erhalten hatte. Die Synthese dieser letzteren Säure ist auch von Mauthner⁶⁶⁾ auf nachfolgendem Wege erreicht worden. Durch Kondensation mit Hippursäure wurde der als Ausgangsmaterial dienende Trimethylgallusaldehyd (I) in das Trimethoxybenzoyliminozimtsäureanhydrid (II) übergeführt, das bei der hydrolytischen Spaltung mit verdünntem Alkali die Trimethoxyphenylbrenztraubensäure (III) lieferte. Beim Stehenlassen der alkalischen Lösung dieser Säure mit Wasserstoffsuperoxyd wurde die Carbonylgruppe in Form von Kohlensäure eliminiert und die Trimethylhomogallussäure (IV) erhalten. Den Gang veranschaulichen folgende Formeln:



Die von Nierenstein⁶⁷⁾ durch Oxydation des Tannins erhaltene Ellagsäure wurde zugunsten der Digallussäureformel für die eine Komponente des Tanningemenges angeführt. In dem Wasserstoffsuperoxyd fand sich nun ein geeignetes Oxydationsmittel, bei dem die Aufspaltung in Gallussäure bzw. Ellagsäure ausgeschlossen war. Bei diesem verläuft nämlich die Oxydation des Tannins (I) zum Teil bis zur Ellagsäure (III), zum Teil bleibt sie aber auch bei der Pentaoxybiphenylmethylolidcarbonsäure (II) stehen. Der Übergang des Tannins in Ellagsäure beruht demnach auf vorhergehender Oxydation unter Zusammenschweißung der Kerne und darauffolgender Wasserabspaltung:



64) Berl. Berichte **41**, 2530 (1908).



Zum Zwecke der Umkehrung in dieser Reaktion wurde Acetyltannin in Pyridinlösung acetyliert, wobei sich ein Tetraacetyl digallid bildete. Dieses ergab bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und darauffolgender Behandlung mit Essigsäure-anhydrid Tetraacetyllellagsäure. Die bei der Verseifung des Digallids erhaltene Gallussäure gab alle

⁶⁵⁾ Berl. Berichte **41**, 1918 (1908); diese Z. **21**, 1803 (1908).

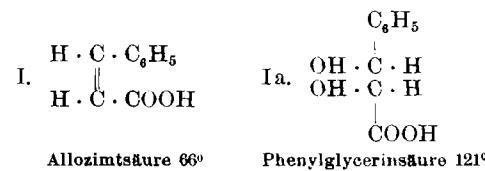
⁶⁶⁾ Berl. Berichte **41**, 3662 (1908).

87) Berl. Berichte 41, 3015 (1908)

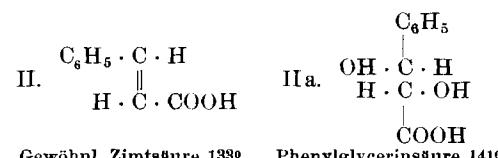
Reaktionen für Gallussäure (Rufigallussäure, Rotfärbung mit Kaliumcyanid usw.).

Neuere Tanninverbindungen für pharmazeutische Zwecke sind die der chemischen Fabrik von Heyden in Radebeul geschützten *Wismutverbindungen*, die durch Umsetzung von normalen Wismutsalzen mit Tanninsalzen erhalten werden [eine solche Verbindung kommt dem Wismutdianat der Formel $(C_{14}H_9O_9)_2$. BiOH sehr nahe]; ferner die Verbindungen des Chinnins mit Gerbsäure in verschiedenen Verhältnissen, dann mit Eiweiß und ähnlichen Stoffen, wie Gelatine usw., die der Firma Knoll & Cie. in Ludwigshafen geschützten Caseinverbindungen, die aus Tannin und chlorierten und gleichzeitig oxydierten Derivaten des Caseins erhalten werden. Solche Verbindungen sind gegen den Magensaft in hohem Maße widerstandsfähig, in alkalisch gemacht Wasser jedoch leicht löslich, so daß die antiseptischen Eigenschaften der Komponenten im Darm zur vollen Wirkung gelangen können. Hierher gehört auch das von Gehe & Cie. in Dresden hergestellte Tannyl, ein antiseptisches Adstringens, das eine Verbindung des Oxychlorcaseins mit Tannin darstellt und sich pharmakologisch wie die soeben genannten Verbindungen verhält. Ähnliche Präparate werden durch gleichzeitige Fällung von Eiweißlösungen mit Silber- und Tanninlösungen erhalten (DRP. 198 304).

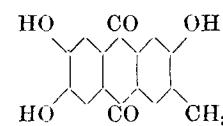
Mitteilungen über die Oxydation der Allozimtsäure macht C. N. Rieber⁶⁸⁾. Die von Fittig und Rür beobachtete Überführung der gewöhnlichen Zimtsäure in die eine Phenylglycerinsäure durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte durch Wiederholen des Versuchs bestätigt werden. Bei Wiederholung der von Michael⁶⁹⁾ ausgeführten Versuche, die Allozimtsäure auf ähnlichem Wege zu oxydieren, ergab sich jedoch, daß hierbei fast nur Benzoësäure und Oxalsäure gebildet wurden. Die bei 121° schmelzende isomere Phenylglycerinsäure wurde in befriedigender Ausbeute erhalten, wenn der Allozimtsäuremethylester in alkoholischer Lösung bei stark herabgedrückter Temperatur mit einer wässrigen halbprozentigen Kaliumpermanganatlösung oxydiert wurde. Die erhaltene Säure erwies sich identisch mit der aus Phenylchlormilchsäure nach dem Verfahren von Lipps durch Zersetzen mit Alkalien dargestellten Verbindung. Bei der Darstellung von Phenylglycerinsäure durch Anlagerung von unterchloriger Säure an gewöhnliche Zimtsäure und weitere Behandlung mit Natronlauge wurde im wesentlichen die bei 141° schmelzende Säure erhalten, das bei 121° schmelzende Isomere aber nur in untergeordneten Mengen. Rieber stellt auf Grund der experimentellen Ergebnisse folgende Auffassung bezüglich der Konfiguration der aus der Allozimtsäure erhaltenen, bei 121° schmelzenden Phenylglycerinsäure zur Diskussion. Unter Grundlegung der Annahme, daß der Allozimtsäure die maleinartige Formel I zukomme, muß der erstenen die Formel Ia zugeschrieben werden:



Dementsprechend kommen der gewöhnlichen Zimtsäure und der aus dieser erhaltenen Phenylglycerinsäure 141° folgende Formeln zu:



Bei Alkylierungsversuchen von Hydroxylgruppen, die zu einem Carbonyl die Orthostellung einnehmen, ist in einer großen Reihe von Fällen beobachtet worden, daß sich die Reaktion nicht oder nur sehr schwierig durchführen läßt. So entsteht in der Gruppe der Oxyanthrachinone beispielsweise bei der Methylierung des Alizarins nur der Alizarin- β -methylester, beim Flavopurin und Anthrapurin nur der Dimethyläther, bei den Tetraoxyanthrachinonen treten nur die in β -Stellung befindlichen Hydroxylgruppen in Reaktion. Diese Tatsache gewinnt auch bei der Konstitutionsermittlung vieler pharmazeutisch wichtigen Substanzen praktische Bedeutung, da anzunehmen ist, daß das Verhalten solcher Oxyanthrachinone bei der Methylierung geeignet ist, über die Anordnung der Hydroxylgruppen in bezug auf die Carbonyle Aufschluß zu geben. O. A. Oesterle und E. D. Tisza⁷⁰⁾ unternahmen, von diesen Erwägungen ausgehend, zur Feststellung, ob auch Oxymethylanthrachinone bei der Alkylierung Unterschiede zeigen, die Überführung des Frangulä- und Aloëmodins, welche beide die Konstitution von Trioxymethylanthrachinonen besitzen, in die zugehörigen Methyläther und die Gewinnung von weiteren Verbindungen. Bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat zeigten die beiden Emodine ein verschiedenes Verhalten, indem aus dem Frangulämodin sehr leicht und fast quantitativ der Trimethyläther gebildet wurde, während die vollständige Methylierung bei Aloëmodin nur sehr schwierig erfolgte. Die Verff. glauben unter der Voraussetzung, daß sich die bei den Oxyanthrachinonen gemachten Erfahrungen auf die Hydroxylderivate der Methylanthrachinone übertragen lassen, dem Frangulämodin die Formel



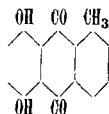
zuteilen zu dürfen, da die Anwesenheit von α -ständigen Hydroxylgruppen nicht anzunehmen ist, und nach den Liebermannschen Untersuchungen⁷¹⁾

⁶⁸⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 114, 435 (1908).

⁶⁹⁾ Berl. Berichte 41, 2411 (1908).

⁷⁰⁾ Berl. Berichte 8, 970 (1875); Ann. Chim. 183, 163 (1908).

das Frangulaemodin vom β -Methylanthracen ableiten ist. Für die Annahme von α -ständigen Hydroxylen beim Aloemodin spricht die unvollkommene Methylierbarkeit und das geringe Färbevermögen, weshalb diesem Körper das Chrysazin zugrunde gelegt werden kann. Das Verhalten des aus Frangulaemodin durch Zinkstaubdestillation dargestellten Kohlenwasserstoffes, namentlich seine Überführbarkeit in Methylanthrachinon bestätigen diese Auffassung. Das Frangulaemodin ist identisch mit dem Rhabarberemodin. Die Hesse sche Formel für die Chrysophansäure



wird bei Berücksichtigung der leichten Methylierbarkeit eine Änderung insoweit erfahren müssen, daß wenigstens eine Hydroxylgruppe als β -ständig aufgefaßt werden muß.

IV. Fette, Cholesterine.

Über den Eisengehalt der Fette, Lipoide und Wachsarten macht W. Glikin⁷²) eine Reihe von Mitteilungen, denen manches Neue zu entnehmen ist. Glikin hat eine große Zahl von Analysen des Fettes aus dem Knochenmark verschiedener Tiere und Menschen, von Fetten und Wachsarten tierischen und pflanzlichen Ursprungs ausgeführt und hierbei die Beobachtung gemacht, daß diese ebenso wie die Lipoide Eisen in organischer Bindung enthalten. Zur Wahrung von Prioritätsrechten gegenüber einigen von Diehls und Linn gemachten Beobachtungen⁷³⁾ werden von Glikin die vorläufigen Ergebnisse über diesen Gegenstand veröffentlicht. Diehs und Linn hatten nämlich beobachtet, daß das Cholesterin beim Erhitzen auf 300—320° eine eigenartige Metamorphose erleidet. Durch einen Oxydationsvorgang entsteht bei Gegenwart von Kupferoxyd ein Keton, das Cholestenon. Ohne den Zusatz des Oxydationsmittels findet diese Reaktion bei völlig reinem Cholesterin nicht statt, wohl aber bei Gegenwart eines Katalysators, der nach den gemachten Beobachtungen aus geringen Mengen Eisen- oder Zinkverbindungen zu bestehen schien, die dem aus Eigelb gewonnenen Cholesterin hartnäckig anhafteten. Die von Glikin im Knochenmark aufgefundenen organischen Eisenverbindungen unterscheiden sich wesentlich von der von Nassau im Knochenmark nachgewiesenen und als Nucleoalbumine oder Eisenalbuminate angesprochenen, indem sie sich in Äther, Alkohol und Chloroform lösen. Die nach der bewährten Neumannschen Methode ausgeführten Bestimmungen lassen erkennen, daß das Knochenmark junger Tiere einen höheren Eisengehalt aufweist als das älterer, und daß der Eisengehalt mit dem Wachstum abnimmt. Von pharmazeutisch wichtigen Präparaten zeigten einen mehr oder weniger beträchtlichen Eisengehalt eine Reihe von pflanzlichen Fetten und Ölen, ferner die verschiedenen

⁷²) Berl. Berichte 41, 910 (1908).

⁷³) Berl. Berichte 41, 260 (1908).

Wachsarten, das Bienenwachs, das chinesische und japanische Wachs, das Kakaofett, der Walrat usw. Wenn auch die Frage, welcher Natur das in den genannten Naturprodukten aufgefundene Eisen ist, noch nicht ohne weiteres beantwortet werden kann, so ist doch die Tatsache interessant, daß nicht nur in den Fetten, sondern auch in ihren regelmäßigen Begleitern in der Zelle, dem Lecithin und dem Cholesterin, ein Gehalt an Eisen festgestellt werden konnte. In den besten Lecithinpräparaten des Handels, ferner im Protagon und im Cholesterin wurden mit Sicherheit wägbare Eisenmengen nachgewiesen. Über die quantitativen Verhältnisse gibt eine aus den Analysenergebnissen zusammengestellte Tabelle Auskunft, nach welcher zwischen Eisen, Phosphor und Lecithin konstante Beziehungen zu bestehen scheinen.

Über die unverseifbaren Bestandteile des Kakao fettes haben H. Matthes und O. Rohdich⁷⁴⁾ eingehende Untersuchungen angestellt, um zu ermitteln, ob außer dem in der Literatur als „Phytosterin“ beschriebenen unverseifbaren Anteil noch andere Verbindungen, insbesondere solche, die für den Geschmack des Kakao wesentlich bestimmend wären, enthalten sind. Betr. der Resultate kann auf die Referate in dieser Z. verwiesen werden.⁷⁵⁾.

A. R a t h j e⁷⁶⁾ unternahm die genaue Untersuchung mehrerer pharmazeutisch interessanter Fette. Bei dem Öl des M u t t e r k o r n s wurden die Konstanten und Variablen bestimmt. Die Acetylzahl zeigte ziemlich hohe Werte, so daß sich die Anwesenheit hydroxylierter Säuren vermuten läßt. In der anorganischen Substanz des Fettes wurde Eisen, Calcium und Phosphor nachgewiesen. Von wirksamen Bestandteilen des Mutterkorns wurden im Öl 0,6% Alkaloide und eine intensiv nach Pyridin riechende Masse gewonnen. In dem Öl des Lycopodiums wurden neben Stearin-, Palmitin- und Myristinsäure große Mengen einer Lycopodium-ölsäure der Formel $C_{16}H_{30}O_2$ aufgefunden. Eine in geringer Menge isolierte Lycopodiumsäure scheint ihren Zahlen und sonstigen Eigenschaften entsprechend eine Dioxystearinsäure zu sein. Die Fettsäuren der A r e c a n u ß bestehen aus Stearin-säure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Caprinsäure und Ölsäure, außerdem wurden geringe Mengen von Alkaloiden beobachtet.

Die wichtigeren Arbeiten, die sich mit der Konstitution des Cholesterins befassen, sind bereits in dieser Z.⁷⁷⁾ referiert. Besonders sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von Windaus⁷⁸⁾ hingewiesen, der dem Cholesterin $C_{27}H_{48}O$ eine Konstitutionsformel zuweist, die seine eigenartige Stellung im Organismus zum Ausdruck bringt. Es sei auf das Referat in dieser Z.⁷⁹⁾ verwiesen und nur bemerkt, daß das Cholesterin ein kompliziertes Terpen vorstellt, das 'augenscheinlich mit den Fetten, Kohlehydraten und Eiweißkörpern und deren Spaltungsprodukten nichts zu tun hat. Eine

⁷⁴⁾ Berl. Berichte **41**, 19 u. 1591 (1908).

⁷⁵) Diese Z. **21**, 1512 u. 1800 (1908).

⁷⁶⁾ Ar. d. Pharmacie **246**, 692 (1908).

77) Diese Z. 21, 1416, 1420, 1513, 1753, 2146, 2147 (1908).

⁷⁸) Ar. d. Pharmacie **246**, 117 (1908).

⁷⁹) Diese Z. 21, 416 (1908).

Verwandtschaft scheint nur mit den Gallensäuren zu bestehen, besonders der Cholsäure und den Gallensäuren in gewissen Tierklassen. Näheres über diese Verbindungen und wichtigeren Derivate findet sich in dieser Z.⁸⁰⁾.

Das Ergosterin des Mutterkorns ist nach neuerten Beobachtungen von Tanret⁸¹⁾ von einem zweiten krystallinischen, dem Fungisterin, begleitet. Durch fraktionierte Krystallisation aus Äther lassen sich diese beiden Körper trennen. Das reine Ergosterin hat die Formel $C_{27}H_{42}O \cdot H_2O$ und ist ebenso wie seine krystallisierbaren Ester linksdrehend. Das Fungisterin ist wie das Ergosterin ein einwertiger Alkohol und bildet diesem sehr ähnliche, nicht verwitternde Krystalle der Zusammensetzung $C_{25}H_{40}O \cdot H_2O$. Das Fungisterin ist leichter oxydierbar als das Ergosterin. Von dem Ergosterin wurden die Ester mit Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure hergestellt. Charakteristische Reaktionen des Ergosterins, Fungisterins und Cholesterins werden wie folgt angegeben: Die beiden ersten sind in konz. Schwefelsäure völlig löslich, die Lösung bleibt beim Schütteln mit Chloroform wie dieses klar zum Unterscheid vom Cholesterin, das sich nach Behandlung mit konz. Säure rot färbt und dann von Chloroform mit dieser Farbe gelöst wird. Je nach der Verdünnung der Schwefelsäure geben die erstgenannten Alkohole noch charakteristische Farbenreaktionen.

Aus den Studien von N. H. Cohen⁸²⁾ über Phytosterine aus afrikanischem Rubber scheint die für die Charakterisierung der unverseifbaren Substanzen der Fette wichtige Tatsache hervorzuheben, daß gewisse cholesterinartige Körper sowohl im Tierreich als auch im Pflanzenreich vorkommen. Sollte sich diese Annahme bestätigen, so würde der Unterschied zwischen Cholesterinen (cholesterinartigen Körpern aus dem Tierreich) und Phytosterinen (cholesterinartigen Körpern aus dem Pflanzenreich) keine Bedeutung mehr haben. Aus afrikanischem Kautschuk wurde ein Phytosterin isoliert, das eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem von Schulze⁸³⁾ aus Wolf-fett isolierten Isocholesterin zeigt. Auch die überreiche Anzahl von Namen für die verschiedenen Phytosterine dürfte sich bei weiteren eingehenden Nachprüfungen biochemischer Arbeiten wesentlich verkleinern lassen. So machen z. B. die Untersuchungen Cohens über das Lupeol es sehr wahrscheinlich, daß in dem Phytosterin der Blüten der römischen Kamills Anthemis nobilis, dem von Kloob der Name Anthesterin beigelegt worden ist, ein mit dem Lupeol identischer Stoff vorliegt. Bei der Prüfung von Dammarharz, Benzoeharz und Parakautschuk konnte Lupeol nicht gefunden werden. In dem Phytosterin des Insektenpulvers, das von M. Zucco⁸⁴⁾ als ein Homologes des Cholesterins beschrieben wird, wurde weder α -Amyrin noch Lupeol nachgewiesen. Beim Vergleich von Isocholesterinpräparaten, Iso-

cholesterin und Isocholesterinbenzoat, die E. Schulze aus Wolf-fett hergestellt hatte, mit Phytosterinen aus Euphorbia ließ sich endgültig der experimentelle Nachweis bringen, daß dieselben Produkte vorlagen. Somit ist bewiesen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den tierischen und pflanzlichen Cholesterinen, oder Phytosterinen nicht besteht. Das Phytosterin aus dem Fett der Lorbeer-⁸⁵⁾ besitzt nach H. Matthes und H. Sandner⁸⁵⁾ die Formel $C_{27}H_{44}O + H_2O$ und schmilzt bei 133° . Um zu ermitteln, ob dasselbe ein Gemisch von zwei Phytosterinen war, wurde sein Acetat nach der von Windaus angegebenen Methode mit Brom und Eisessig behandelt. Da hierbei ein Tetrabromid nicht gebildet wurde, mußte das aus dem Lorbeeröl gewonnene Produkt als ein reines Phytosterin der obigen Zusammensetzung angesprochen werden. Ein Vergleich der Reaktionen des Lorbeerphytosterins, Mutterkornergosterins und Kakaophytosterins nach den Angaben von Salkowski, Denigès, Liebermann, Burchard, Tschugajeff und Neuberg, ließ bemerkenswerte Unterschiede nicht erkennen.

(Fortsetzung folgt.)

Die Nahrungsmittelchemie im Jahre 1908.

Von G. FENDLER.

Seit meinem letzten Jahressberichte¹⁾ hat sich an der allgemeinen Lage auf dem Gebiete der Nahrungsmittelkontrolle, -untersuchung und -beurteilung im Deutschen Reiche nichts Wesentliches geändert. Eine gewisse Rechtsunsicherheit besteht fort und wird fortbestehen, solange als unsere gesetzlichen Bestimmungen dem Ermessen des Richters vielfach einen so weiten Spielraum lassen, wie es heute der Fall ist.

Ein erfreulicher Umschwung, dessen Anfänge bereits Jahre zurückliegen, vollzieht sich langsam, aber, wie es scheint, in befriedigender Weise. Es vermindern sich die Gegensätze, welche zwischen den Organen der Nahrungsmittelkontrolle und den Vertretern der Nahrungsmittelgewerbe bestanden oder vielfach auch nur zu bestehen schienen. Gegen seitiges Sichverstehen greift allmählich mehr und mehr Platz, wodurch einem Handinhandarbeiten die Wege geebnet werden. Die Nahrungsmittelkontrolle, welche sich früher vielfach auf die Untersuchung und gegebenenfalls Beanstandung selbst entnommener oder durch die Polizeiorgane in das Laboratorium eingelieferter Proben beschränkte, beginnt jetzt fast allgemein, ihre Tätigkeit weniger bürokratisch aufzufassen. Dem Vorgange weniger folgend, scheinen heute die meisten Untersuchungsämter ihre vornehmste Aufgabe darin zu erkennen, in erster Linie belehrend und vorbeugend zu wirken und erst in zweiter Linie die Bestrafung böswilliger Übertretungen herbeizuführen. Andererseits lernen die reellen Gewerbetreibenden in der Nahrungsmittelkontrolle mehr und mehr einen Bundesgenossen schätzen, der sie im Kampfe gegen gewisse

⁸⁰⁾ Diese Z. 21, 368 1513, 2126, (1908).

⁸¹⁾ Ann. Chim. Phys. 13, 313; durch Chem. Centralbl.

⁸²⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 520, 592 (1908).

⁸³⁾ J. prakt. Chem. 25, 458 (1882).

⁸⁴⁾ Gaz. chim. ital. 19, 208 (1889).

⁸⁵⁾ Ar. d. Pharmacie 246, 176 (1908).

¹⁾ Diese Z. 21, 721, 769 (1908).