

Carl Liebermann seien nur einige genannt: H. Caro, C. Glaser, H. Brunck, W. Knecht, R. Bohn, Ph. A. Guye, A. Pictet, A. Eichengrün, F. Ullmann.

Nicht nur die, welche C. Graebe nahestehen, nein alle, die sein bedeutendes Wirken kennen und zu würdigen wissen, vereinigen sich in aufrichtigsten Wünschen für den jugendlich frischen Greis, dem sie ein herzliches Glückauf! für eine behagliche, an wahrer Freude reiche Zukunft zurufen.

Dresden, im Februar 1911.

E. v. Meyer.

## Jahresbericht über die Fortschritte der pharmazeutischen Chemie im Jahre 1910.

VON FERDINAND FLURY.

(Eingeg. 19.1. 1911.)

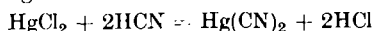
Durch die vielseitigen Beziehungen der pharmazeutischen Chemie zu verwandten Gebieten ist es bedingt, daß eine Anzahl von Neuerungen in vorliegender Zusammenstellung eine Berücksichtigung nicht finden konnte. Ihre Besprechung ist den Fortschrittsberichten über anorganische, organische und physiologische Chemie, über die Chemie der Gärung, der Fette und der ätherischen Öle, der Farbstoffe und der Nahrungs- und Genußmittel vorbehalten. Über die neuen Arzneimittel des abgelaufenen Jahres wird demnächst in zusammenhängender Form berichtet werden.

Eine Fülle von Änderungen und neuen Vorschriften für die Herstellung und Prüfung pharmazeutischer Produkte hat die im Dezember 1910 in einer Auflage von etwa 40 000 Exemplaren erschienene fünfte Ausgabe des Deutschen Arzneibuches mit sich gebracht. Durch die Neuaufnahme von 77 Arzneimitteln und Streichung von 33 Artikeln ist die Gesamtzahl der „offiziniellen“ Mittel auf 671 gestiegen. Von besonderer Wichtigkeit für die Großindustrie dürfte die Anführung von warenzeichenrechtlich geschützten Namen neuer Präparate, wie Anästhesin, Collargol, Lactophenin, Novocain, Stovain usw. sein. Das internationale Übereinkommen betreffend die einheitliche Gestaltung der Vorschriften über starkwirkende Arzneimittel (Aconit, Antimon, Arsenik, Belladonna, Canthariden, Cocain, Colechicum, Digitalis, Hyoscyamus, Jod, Ipecacuanha, Lobelia, Opium, Phenol, Secale, Strophanthus, Strychnos) hat im neuen Arzneibuch den im Jahre 1906 in Brüssel gefaßten Beschlüssen gemäß eine entsprechende Berücksichtigung erfahren. Nach seinem ganzen Inhalt trägt das Werk den Stempel modernen Geistes und streng wissenschaftlicher Bearbeitung.

### Aliphatische Verbindungen.

Die quantitative Bestimmung kleinster Blausäuremengen in pharmazeutischen Präparaten gelingt nach E. Berl und Max Delpy<sup>1)</sup> auf colorimetrischem Wege. Nach Überführung der Blausäure in Berlinerblau wird die Farbintensität der Pseudolösungen am besten in Krüßschen Colorimeter verglichen. Beim Vergleich der neuen Methode mit der Silbertitration ergeben sich sehr gut übereinstimmende Resultate. L. Rosen-

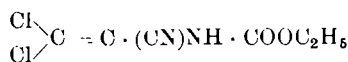
thaler<sup>2)</sup> empfiehlt zur titrimetrischen Bestimmung der Blausäure besonders in und neben Benzaldehydcyanhydrin, die in der pharmazeutischen Praxis häufig vorkommt, eine modifizierte Andrews'sche Methode, die bekanntlich auf der Gleichung



beruht, wobei an Stelle der kaum dissoziierten Blausäure die stark dissoziierte Salzsäure mit einem geeigneten Indicator titriert wird. Als solchen verwendet Rosenthaler statt des von Andrews empfohlenen p-Nitrophenols Jodeosin. Das Benzaldehydcyanhydrin setzt sich mit Sublimat ebenso wenig um als mit Silbernitrat.

Zum Nachweis freier Blausäure in den Pflanzen wird von C. Ravenna und M. Tnegutti<sup>3)</sup> empfohlen, die Blätter oder sonstigen Pflanzenteile eine Minute in eine sehr verd. Lösung von siedender Kalilauge zu tauchen, dann die Flüssigkeit mit Weinsäure anzusäuern und das Wasserdampfdestillat über Kalilauge zu sammeln; in der Vorlage wird die Blausäure dann qualitativ als Berlinerblau, quantitativ mit Silbernitrat bestimmt. In freiem bzw. schwach gebundenem Zustande findet sich die Blausäure nach den Beobachtungen von L. van Itallie<sup>4)</sup> in der Gattung *Thalictrum*, besonders in den Blättern, nicht dagegen in unterirdischen Pflanzenteilen. In der Pflanze *Thalictrum aquilegifolium* kommt die Blausäure vermutlich in glykosidischer Bindung (wahrscheinlich als Phaseolunatin) vor, da unter den Spaltungsprodukten auch Aceton, wie in anderen cyanogenen Glucosiden, aufgefunden wurde.

Neuere Untersuchungen über das Chloralurethan von Otto Diels und A. Gukasianz<sup>5)</sup> haben den Nachweis erbracht, daß dem durch Cyankalium aus der Acetylverbindung entstehenden Nitril die ursprünglich angenommene Struktur:



wirklich zukommt. Diese Verbindung ist dadurch gekennzeichnet, daß sie an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom zwei Chloratome gebunden aufweist. Bei der Spaltung mit Ozon wurde neben Phosgen  $\text{COCl}_2$  ein Oxalsäurederivat erhalten, in ähnlicher Weise mit Salpetersäure neben Oxalsäure Dichlordinitromethan:

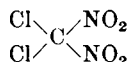
<sup>2)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 529 (1910).

<sup>3)</sup> Atti R. Accad. Linc. Rom. **19**, II, 19 (1910); durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 893.

<sup>4)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 251 (1910); diese Z. **23**, 1429 (1910).

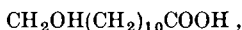
<sup>5)</sup> Berl. Berichte **43**, 3314 (1910).

<sup>1)</sup> Berl. Berichte **43**, 1430 (1910).



Die Eigenschaften des Amylenchlorals, das unter dem Namen Dormiol auch arzneiliche Verwendung gefunden hat, wurden von G. Mosler<sup>6)</sup> genau festgestellt und zur Ausarbeitung von Prüfungsmethoden auf Identität und Reinheit verwendet.

Nach M. J. Bougault<sup>7)</sup> sind die aus dem Coniferenwachs isolierten zwei Säuren, die Juniperussäure und die Sabinasäure, als Oxy Säuren aufzufassen, von denen die erstere einer Oxy laurinsäure der Formel

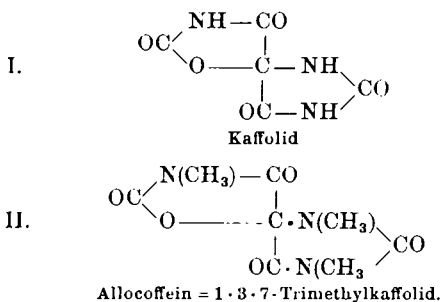


die letztere einer Oxypalmitinsäure der Formel



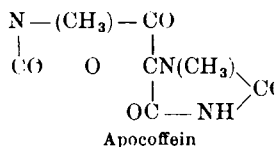
entspricht. Weiter konnte die Identität der Thapsiasäure mit der Tetradecamethylendicarbonsäure  $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$  nachgewiesen werden. Die Fettsäuren des Lebertrans wurden von A. Heiduschka und E. Rheinberger<sup>8)</sup> genauer untersucht, während die Konstanten des Lebertrans und anderer Fischöle von Alsöpp<sup>9)</sup> bestimmt und zur Unterscheidung beider Fette herausgezogen wurden. Bezüglich der Analyse und Chemie der Fette wird auf die fortlaufenden Referate und die regelmäßigen Fortschrittsberichte verwiesen.

Die Konstitutionsformel des Allocoffeins wurde durch die Untersuchungen von Heinrich Biltz<sup>10)</sup> über methylierte Harnsäuren endgültig aufgeklärt. Zur Abkürzung wurden bei diesen Arbeiten neu eingeführt die Bezeichnungen „Hydantoyl“ für den Rest der Hydantoin-5-carbonsäure und „Kaffolid“ für das lactonähnliche Anhydrid (I), das beim Abbau des Coffeins und anderer Purinderivate entsteht; demnach wäre das Allocoffein einfach zu bezeichnen als ein 1.3.7-Trimethylkaffolid (II):



Von neuen Bereitungsweisen für Allocoffein sind zu nennen die Synthesen aus Dimethylalloxan und Dimethylharnstoff, ferner aus Monomethylalloxan und Dimethylharnstoff, beim Methylieren von Dimethylkaffolid und Dimethyloxyhydantoylharnstoff. Das Ergebnis der Arbeiten über den Ab-

bau der Harnsäuren macht es wahrscheinlich, daß das Apocoffein die Formel:



besitzt und nach der neuen Bezeichnung als 1.7-Dimethylkaffolid angesprochen werden muß. Außer dem Apocoffein wurden die Eigenschaften des Isoapocoffeins eingehend studiert. Beide Verbindungen erwiesen sich optisch inaktiv. Die pharmakologische Prüfung einer Reihe hierher gehöriger Präparate im pharmakol. Institut von J. Pohl in Prag ergab keine wesentlichen Wirkungen auf den tierischen Organismus.

Den Chemischen Werken vorm. Dr. H. Byk wurde die Darstellung von therapeutisch wertvollen Estern der Allophanensäure<sup>11)</sup> durch D. R. P. Nr. 226 228 geschützt. Zur Gewinnung derselben werden tertiäre Alkohole, z. B. Amylenhydrat, mit Cyansäure in Reaktion gesetzt, da diese leichter verseifbare Ester geben als die primären und sekundären Alkohole.

Den von Hermann Pauly und K. Gundermann<sup>12)</sup> gewonnenen jodierten Abkömmlingen des Imidazols und des Histidins ist vom physiologischen Standpunkte eine hohe Bedeutung zuzuschreiben, da sie die Bindungsverhältnisse des Jods in den natürlichen Jodproteinen näher zu beleuchten vermögen. Besonders wertvoll sind die Beobachtungen über die wesentlichen Unterscheidungsmerkmale zwischen C- und N-jodierten Imidazolen. Außer den Bindungsverhältnissen des Jods im Imidazol- oder Glyoxalinkern wurden auch die Zersetzungsweisen der Jodimidazole näher studiert. Von dem weiteren Ausbau der Untersuchungen können sicherlich wertvolle Resultate für das Verständnis der Chemie der Schilddrüsenpräparate erwartet werden: die pharmakologische Wirkung der Jodimidazole wurde im Institut von Edwin Stanton Faust in Würzburg durch Traumann und Gundermann einer Prüfung unterzogen, bei welcher insbesondere das Trijodimidazol eine starke Steigerung der Atmung und des Pulses bewirkte.

Ernest Fournau<sup>13)</sup> beschäftigte sich mit dem Studium von Aminoalkoholen der Fettreihe und ihren Derivaten, die wegen ihrer engen Beziehungen zu vielen Arzneimitteln große therapeutische Bedeutung besitzen. Hierbei wurde eine Anzahl von Carbinolen und ihren Verbindungen hergestellt und eingehend beschrieben, so z. B. das Dimethylaminodimethyläthylcarbinol,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , und mehrere Homologe mit den zugehörigen Jodmethylenen, weiter das Aminodimethyläthylcarbinol mit einer Reihe von Verwandten. Die tertiären Aminoalkohole geben mit den meisten Alkaloidreagenzien in der Regel

<sup>6)</sup> Pharm. Ztg. 55, 724 (1910).

<sup>7)</sup> J. de Pharm. et de Chim. 1910, Nr. 9; durch Pharm. Ztg. 55, 480 (1910).

<sup>8)</sup> Pharm. Zentralh. 1910, Nr. 11, durch Pharm. Ztg. 55, 480 (1910).

<sup>9)</sup> Diese Z. 23, 2237 (1910).

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 43, 1600 (1910).

<sup>11)</sup> Diese Z. 23, 2230 (1910).

<sup>12)</sup> Berl. Berichte 43, 2243 (1910), diese Z. 23, 1913 (1910).

<sup>13)</sup> J. Pharm. et Chim. [7] 2, 56 (1910) durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2.

ölige Niederschläge und besitzen einen stark anhaftenden Fischgeruch.

Die Darstellung neuer Verbindungen der Isovaleriansäure wurde Knoll & Co., Ludwigshafen, durch das D. R. P. Nr. 227013 geschützt. Dieselben werden erhalten durch Einwirkung der Halogenide der Isovaleriansäure oder der  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure auf Phenyltrimethylaminopyrazolon. Wie viele isopropylhaltige Verbindungen, so haben auch diese neuen Arzneimittel nervenberuhigende Wirkung. Den gleichen Zweckon soll der Bromdiäthylacetylarnstoff dienen, dessen Darstellung Gegenstand des D. R. P. Nr. 225710 der Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. ist.

#### Alkaloide.

Ed. Schaefer<sup>14)</sup> prüfte das Verhalten der wichtigeren Alkaloide gegen Perhydroschwefelsäure, wobei sich eine Reihe von Farbreaktionen beobachten ließ, die für die Erkennung und Prüfung obiger Verbindungen verwertbar sind. Typische Färbungen zeigten sich u. a. beim Chinin (gelb), Strychnin (purpurrot), Brucin (rötlichgelb bis orange), Berberin (dunkelkirschrot), Hydrastin (schokoladenrot), Emetin (blutrot). Der Eintritt der Farbreaktion wird in einigen Fällen durch gleichzeitigen Zusatz einer kolloidalen Platinslösung (Bredig's Metallsol) bedingt. Auch bei negativer Färbung ist der Wert der neuen Reaktionen in der Möglichkeit einer Kontrolle und Bestätigung bereits bekannter Prüfungsmethoden gegeben.

Zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden scheint sich nach Mitteilungen von M. Javillier<sup>15)</sup> die Silicowolframsäure zu eignen. Der Vf. beschreibt die Silicowolframate des Coniins, Sparteins und Atropins, von denen sich besonders das Sparteinsalz wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Analyse eignet. Die Säure ruft noch in Verdünnungen von 1:500 000 eine deutliche Trübung in einer Lösung von Sparteinsulfat hervor.

Als Fällungsmittel für Alkaloide wurden von L. Rosenthaler und P. Görner<sup>16)</sup> zahlreiche aromatische Nitroprodukte verwendet. Am empfindlichsten von allen geprüften Substanzen wurde das Trinitrothymol gefunden. Während die Dinitrophenole nur die starken Basen fällten, gaben die Trinitrophenole mit fast allen untersuchten Basen Niederschläge. Manche der bei diesen Versuchen beobachteten Krystallbildungen sind so charakteristisch, daß sie zum Nachweis von Arecolin, Hordenin, Cinchonin, Hydrastinin, Cocain, Coniin und Strychnin herangezogen werden können. Lösungen von Berberin gelatinisieren beispielsweise auf Zusatz von Dinitro- $\alpha$ -naphtholsulfosäure, die ein brauchbares Fällungsmittel für zahlreiche Alkaloide abgibt.

Von besonderer Bedeutung für das Studium der Alkaloide dürfte die Einführung der Überchlorsäure als Reagens in der organischen Chemie sein. K. A. Hofmann, August

Metzler und Kurt Höbold<sup>17)</sup> berichten über ihre guten Erfahrungen bei der Verwendung dieser Säure zur Trennung von Carbinolen, Ketonen und Aminen von harzigen Beimengungen. Als besonderer Vorteil gegenüber der Pikrinsäure wird mitgeteilt, daß die Abspaltung der Säure und die Isolierung der gereinigten Substanzen mit Kalk oder Kaliumsalzen ohne jede Schwierigkeit möglich ist. Der Hauptwert der wässerigen verd. Überchlorsäure als Trennungsmittel für Alkaloide und stark basische Amine geht unter anderem daraus hervor, daß sich konstitutive Einflüsse in der Löslichkeit ganz auffallend scharf ausprägen; so wird angegeben, daß z. B. quartäre Ammoniumbasen schwer lösliche Perchlorate bilden.

Interessante Untersuchungen über die Bildung und Verbreitung der Opiumalkaloide in der Mohnpflanze liegen vor von J. van Itallie und M. Kerbosch<sup>18)</sup>. Danach enthalten die blühenden Pflanzen bis zur Reife in allen ihren Organen mit Ausnahme der Staubfäden Narcotin, Papaverin, Kodein und Morphin, während die reifen Pflanzen in allen Organen Narcotin, Kodein und Morphin aufweisen. Von der Blüte ab ist die Alkaloidmenge in dem Fruchtknoten größer als in allen übrigen Organen. Die Bildung von Narkotin aus dem Sameneiweiß konnte durch Keimung von Samen in stickstofffreiem Boden nachgewiesen werden.

Die Wanderung der Alkaloide in die Pflropflinge von Solanaceen auf Solanaceen wurde von M. Javillier<sup>19)</sup> einer systematischen Prüfung unterzogen, wobei die Pflropfung von Belladonna auf Tomate und umgekehrt unzweifelhaft Atropin in der Frucht nachweisen ließ. Dagegen konnte ein Übergang der giftigen Basen nicht nachgewiesen werden bei Belladonna und Tabak auf Kartoffel.

Von G. G. Cohn<sup>20)</sup> werden die Versuche zur Veredlung von Alkaloiden durch Überführung wertloser Nebenalkaloide in therapeutisch brauchbare oder durch Umformung von Alkaloiden zur Erzielung gewünschter neuer physiologischer Wirkungen oder zur Ausschaltung unwillkommener Begleiterscheinungen in umfassender Weise zusammengestellt.

Die Verteilungsverhältnisse der Strychnosalkaloide während der Keimung wurden von O. Tunnann<sup>21)</sup> zum Gegenstand einer größeren Untersuchung gemacht, aus der unter anderem hervorgeht, daß ein Teil der durch das Keimungswasser im Erdreich gelangenden giftigen Basen zum Schutz der jungen wachsenden Pflanze gegen Tierfraß dient. Der Alkaloidgehalt der einzelnen Pflanzenteile in den verschiedenen Wachstumsstadien wurde quantitativ und qualitativ ermittelt.

Bei der Einwirkung von 30%igem Wasserstoff-superoxyd auf Thebain, Morphin und dessen Äther wurde von Martin Freund

<sup>14)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 458 (1910); diese Z. **23**, 2327 (1910).

<sup>15)</sup> Bll. d. Sciences Pharmacol **17**, 315 (1910) durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 885.

<sup>16)</sup> Z. f. anal. Chem. **49**, 340 (1910); diese Z. **23**, 1426 (1910).

<sup>17)</sup> Berl. Berichte **43**, 1080 (1910); diese Z. **23**, 1285 (1910).

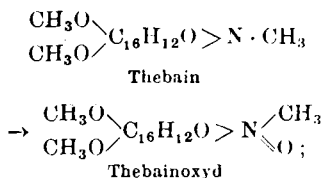
<sup>18)</sup> Ar. d. Pharm. **248**, 536 (1910).

<sup>19)</sup> Compt. r. d. Acad. d. Sciences **150**, 1360 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 235.

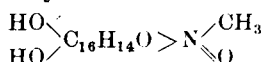
<sup>20)</sup> Pharm. Zentralbl. **51**, 265 (1910).

<sup>21)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 656 (1910).

und Edmund S p e y e r<sup>22)</sup> eine Reihe von neuen Körpern erhalten, die zu den Aminoxyden zu rechnen sind und eine bemerkenswerte Beständigkeit aufweisen. Durch schweflige Säure wurden sie zum Teil in die ursprünglichen Basen zurückverwandelt. Bei Einwirkung von Schwefelsäure wurden Sulfosäuren erhalten. Ihre Bildung ist folgendermaßen zu formulieren:



auf gleiche Weise wurde aus dem Morphin ein Morphinoxyd



erhalten, aus dem Methymorphin (Kodcin) ein Kodeinoxyd, aus dem Äthylmorphin (Dionin) ein Dioninoxyd. Auch bei diesen Oxyden zeigte sich das beim Übergang von Methylpiperidin, Brucin und Strychnin in die entsprechenden Aminoxyde beobachtete Verschwinden der physiologischen Wirksamkeit. Nach den Versuchen von Heinz in Erlangen bewirkt die geringe chemische Änderung im Molekül eine völlige Änderung in pharmakologischer Beziehung. Die neuen Aminoxyde waren im Organismus fast unwirksam. Auch eine verzögerte Alkaloidwirkung konnte nicht beobachtet werden, so daß man daraus auf die Unfähigkeit des Organismus zur Reduktion des angelagerten Sauerstoffs schließen muß.

Das auch im Opium enthaltene Alkaloid Protopin wurde von G. Heyl<sup>23)</sup> neben zwei anderen noch nicht näher bestimmten Alkaloiden in den Knollen der Fumariace Corydalis solida Sm. aufgefunden.

Nach Untersuchungen von Pictet und Kramers<sup>24)</sup> gibt das synthetisch erhaltene Alkaloid Papaverin fast keine einzige der in der Literatur beschriebenen „Papaverinreaktionen“, diese sind vielmehr seinem ständigen Begleiter, dem Kryptopin, zuzuschreiben. Alle Handelsproben von Papaverin, das aus Opium gewonnen war, gaben die violette Färbung mit Schwefelsäure, deren Eintritt durch eine geringe Beimengung von Kryptopin bedingt ist. Die Reinigung des Handelspapaverins gelingt am einfachsten durch Überführung in das schwer lösliche saure oxalsaure Papaverin. Durch die genannten Arbeiten wurde weiter eine Reihe neuer Tatsachen bezüglich der Konstitution des Kryptopins erbracht.

In weiterer Fortführung seiner Studien in der Morphinreihe berichtet A. Pschorr mit A. Rollet<sup>25)</sup> und Kreck über die Darstellung von vier isomeren Äthylthiokodiden, die

bei der Substitution des Halogens im Bromokodid durch Sulfäthyl entstehen. Durch Kochen der Jodmethyle mit Alkalien gehen drei von diesen Isomeren in die entsprechenden Äthylthiomethylmorphimethine über, bei deren Abbau wertvolle Einblicke in die Konstitution des Moleküls, besonders hinsichtlich der Sauerstoffbrücke und der Kohlenstoffseitenkette, gewonnen werden. Ebenso wie aus Bromokodid lassen sich aus Bromomorphid die entsprechenden Äthylthiomorphide gewinnen (Pschorr und G. Hoppe). Weiter wurde die Konstitution des Thebenins festgestellt (Pschorr und H. Loewen) und die Aufklärung der Konstitution des Morphothebains durch Abbau zu einem Tetramethoxyphenanthren weiter gefördert (Pschorr und H. Rettberg). Das beim Abbau des Thebenins erhaltene Dimethoxyäthoxyphenanthren wurde von Pschorr und F. Zeidler synthetisiert.

Bezüglich der Mitteilungen von Harnack und Hildebrandt sowie von Frerichs über unzuverlässige moderne Handelspräparate des Apomorphins siehe diese Z.<sup>26)</sup>, ebenso über das Pseudomorphin<sup>27)</sup>.

In einer vorläufigen Mitteilung berichten Paul Rabe und Andrew McMillan<sup>28)</sup> über das im Opium enthaltene Alkaloid Gnoscopin. Die von H. Smith im Jahre 1878 in den bei der Reinigung des Narkotins hinterbleibenden Mutterlaugen aufgefundene Base dürfte sich nach den vorliegenden Beobachtungen kaum ursprünglich im Mohnsaft vorfinden, sondern erst bei der Aufarbeitung des Opiums durch Racemisierung aus Narcotin entstehen. Aus den Mitteilungen von Rabe und McMillan ergibt sich aus der Gleichheit der prozentischen Zusammensetzung, aus den übereinstimmenden Resultaten der Molekulargewichtsbestimmungen und dem ganzen chemischen Verhalten des Gnoscopins, daß es als rac. Narkotin aufzufassen ist. Da im Narkotin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, sind vier optisch aktive und zwei racemische Formen möglich. Die Komponenten des optisch inaktiven Gnoscopins sind noch nicht festgestellt.

Bei der Untersuchung der Angosturalalkaloide wurden von J. Tröger und O. Müller<sup>29)</sup> im Galipin die Anwesenheit von drei Methoxylgruppen festgestellt. Die Oxydation des Galipins lieferte neben kleinen Mengen eines Amins und einer stickstoffhaltigen Säure von unbekannter Konstitution Veratrumsäure und Anissäure. Bei der Chromatoxydation des Galipidins ergaben sich zwei aromatische Säuren, von denen die eine die Veratrumsäure sein dürfte, weiter wurden Ameisensäure und zwei noch nicht weiter studierte Basen aufgefunden.

In einer weiteren Mitteilung berichtet J. Gadamers<sup>30)</sup> über die Corydalisalkaloide. Danach ist die Gruppe des Corydalins in der Hauptsache durchforscht, und der Abschluß der

<sup>22)</sup> Berl. Berichte **43**, 3310 (1910).

<sup>23)</sup> Apotheker-Ztg. **5**, 1910, durch Pharm. Praxis **9**, 56 (1910).

<sup>24)</sup> Berl. Berichte **43**, 1329 (1910); diese Z. **23**, 1428 (1910).

<sup>25)</sup> Liebigs Ann. **373**, 1ff. (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, 2106, 2108.

<sup>26)</sup> Diese Z. **23**, 269, 464, 465 (1910).

<sup>27)</sup> Diese Z. **23**, 87 (1910).

<sup>28)</sup> Berl. Berichte **43**, 800 (1910).

<sup>29)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 6 (1910); diese Z. **23**, 951 (1910).

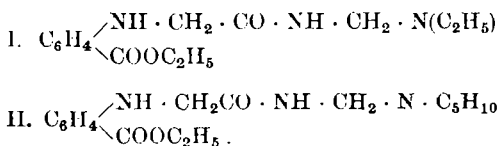
<sup>30)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 204, 681 (1910); diese Z. **23**, 1192, 1428 (1910).

Untersuchungen über das Bulbocapnin ist in nächster Zeit zu erwarten. Als wesentliches Ergebnis ist hervorzuheben, daß im Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin das Ringsystem des Apomorphins enthalten ist, und daß das Corycavin in enger Beziehung zu einem auch im Opium enthaltenen Alkaloid steht, zum Protopin. Die Chemie des Corycavins wurde von G. O. Gaebel<sup>31)</sup>, die des Protopins von Danekwort<sup>32)</sup> weiter aufgeklärt.

Mit den Alkaloiden des Mutterkorns beschäftigten sich weitere Untersuchungen von G. Barger und A. J. Ewins<sup>33)</sup>. Das Ergotinin,  $C_{35}H_{39}O_5N_5$ , ist ein Anhydrid des Ergotoxins und nach seiner chemischen Natur ein Lacton bzw. Lactam. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse in Alkali ist in dem letzteren zum Unterschiede vom erstgenannten eine freie Carboxylgruppe anzunehmen. Eine Reihe von neuen Derivaten der beiden Körper wurde hergestellt und beschrieben, von denen das bei der trockenen Destillation erhaltene Isobutyrylformamid das interessanteste ist. Ein neuer wirksamer Bestandteil des Mutterkorns, das „Ergoxanthin“, wurde von W. T. Wenzell<sup>34)</sup> aus dem Fluidextrakt als amorpher, orangegelb gefärbter Körper beschrieben. Über die chemische Natur der Verbindung, die bei der physiologischen Prüfung den Blutdruck erhöhte und die Pulsfrequenz herabsetzte, sind abschließende Untersuchungen noch nicht ausgeführt.

Von T. Kozniowski<sup>35)</sup> wurden weitere Beiträge zur Kenntnis der Alkaloide aus den Wurzeln von *Sanguinaria canadensis* erbracht. Das Sanguinarin,  $C_{26}H_{15}NO_4$ , ist in der Pflanze in Form der rotgefärbten Salze einer stabileren verwandten Verbindung enthalten, außerdem wurden Chelerythrin und Protopin in derselben aufgefunden.

In sehr naher Beziehung zu dem Novocain, dem salzsauren Salz des p-Amidobenzoesäurediäthylaminoäthylesters, das als Lokalanästhetikum eine außerordentliche Bedeutung in der Medizin erlangt hat, stehen die Ester der p-Amidobenzoesäure, die von Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert<sup>36)</sup> aus dem p-Carbonsäureester des Phenylglycinamids dargestellt wurden. Bei der Einwirkung von Formaldehyd und Diäthylamin bzw. Piperidin wurden erhalten der Phenylglycindiäthylaminomethylamid-p-carbonsäureäthylester I und die entsprechende Piperidinverbindung II:



<sup>31)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 207 (1910).

<sup>32)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 216 (1910).

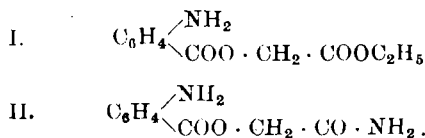
<sup>33)</sup> J. Soc. Chem. Lond. **97**, 284 (1910); diese Z. **23**, 1192 (1910).

<sup>34)</sup> Amer. J. Pharm. **82**, 410 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1390.

<sup>35)</sup> Anz. Akad. Wiss. Krakau 1910, 235, durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1932.

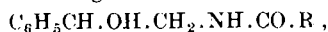
<sup>36)</sup> Berl. Berichte **43**, 2995 (1910).

Zur Veresterung der p-Aminobenzoesäure mit Estern und Amiden aliphatischer Alkoholsäuren ließen die genannten Autoren p-nitrobenzoesaures Natrium mit Jodkaliumzusatz auf Chloressigsäureäthylester oder Chorcetamid einwirken. Nach Reduktion der intermediär entstandenen Nitroverbindungen wurden die p-Aminobenzoylglykolsäureäthylester (I) und das p-Aminobenzoylglykolsäureamid (II) erhalten:

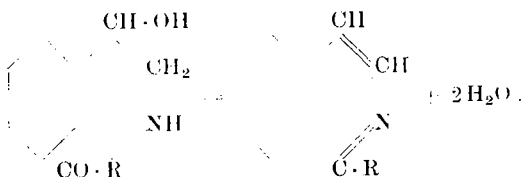


Die genannten Verbindungen zeigten in ihrem physiologischen Verhalten keine Vorteile gegenüber den bekannten Lokalanästhetica der hierher gehörenden Gruppe.

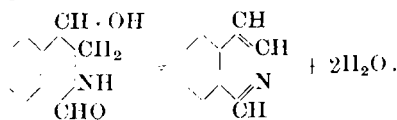
Im Anschluß an die Synthese des Papaverins berichten Amé Pictet und Alfons Gams<sup>37)</sup> über eine neue Methode zur synthetischen Darstellung der Isochinolinbasen, die von hoher Bedeutung für den Aufbau wichtiger Alkaloide sein dürfte. Durch Kondensation von acylierten Aminocarbinolen der allgemeinen Formel



wobei R sowohl Methyl als auch Phenyl oder Benzyl bedeuten kann, wurden in einfacher Weise in Stellung 1 substituierte Isochinoline erhalten:



Weiter reagierte auch das Formylderivat des Aminomethylphenylcarbinols in gleicher Weise unter Bildung von Isochinolin selbst:



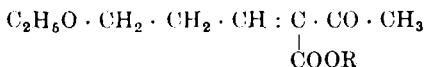
In der Abhandlung wird eine Reihe neuer Verbindungen, die nach der neuen, überaus einfachen Methode dargestellt wurden, näher beschrieben. F. Kuncell<sup>38)</sup> stellte eine Reihe von Derivaten — Ketone und Säuren — des Tetrahydrochinolins, des Tetrahydro-o- und -p-toluchinolins dar. Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren des Nicotins, Coniins und Chinolins als Dämpfe und Flüssigkeiten und in Lösung machte J. E. Purvis<sup>39)</sup> u. a. die interessante Beobachtung, daß eine alkoholische Lösung von Nicotin das ultraviolette Absorptionsband der Pyridinderivate zeigt, während Coniin ebenso wie Piperidin in alkoholischer Lösung keine selektive Absorption hat. Diese Resultate weisen auf einen Einfluß der molekularen Symmetrie und des physikalischen Zustandes hin.

<sup>37)</sup> Berl. Berichte **43**, 2384 (1910).

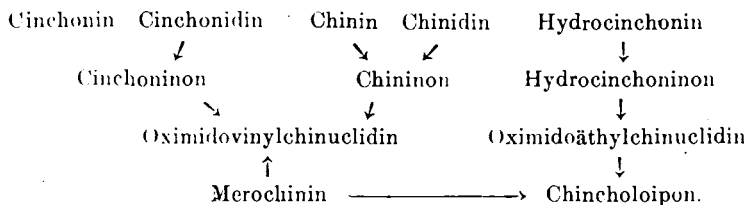
<sup>38)</sup> Ber. Pharm. Ges. **20**, 277 (1910).

<sup>39)</sup> J. Soc. Chem. Lond. **97**, 1035 (1910).

Eine Annäherung der Synthese von Chinaalkaloiden bedeuten die Aufbauversuche in der Cincholoiponreihe, die von A. Wohl und R. Maag<sup>40)</sup> unternommen wurden. Der vollständige Alkaloidaufbau erfordert einen Weg zur Darstellung von Cincholoiponderivaten, die statt der Carboxylgruppe die für die Chinabasen typischen Substituenten am Piperidinkern besitzen und zur Kupplung mit dem Chinolinrest tätig sind. Ein wesentlicher Teil der Aufgabe besteht weiter in der Einführung des Äthylrestes in die  $\beta$ -Stellung des Piperidins. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde in dem Ketonsäureester



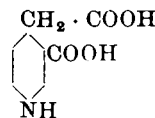
ein hierzu geeigneter Körper gefunden, mit dessen Hilfe nach Ringschließung über ein Additionsprodukt mit Natriumcyanessigester die Bildung geeigneter Piperidinderivate zu erwarten steht. Der zu dem genannten Zwecke noch nötige Aufbau



Reaktionen zur Unterscheidung der Chinaalkaloide werden von Denigès<sup>43)</sup> angegeben. Dieselben beruhen auf den verschiedenen Fluorescenzerscheinungen von Alkaloidlösungen in Eisessig und Schwefelsäure bei Zusatz von Formaldehyd. Cuprein und Chinin geben blaugrüne, Cinchonin eine blaue und Cinchonidin bläuviolette Fluoreszenz. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet zuerst die Fluoreszenz des Cupreins, später die des Cinchonidins, die von Chinin und Cinchonin wird stärker und bleibt noch in stärkster Verdünnung gut ausgeprägt.

Aus den Arbeiten von E. Fournéau<sup>44)</sup> über das Alkaloid aus *Pseudocinchona africana* geht hervor, daß dasselbe eine große Ähnlichkeit mit dem Yohimbin aufweist. Wie dieses hat es die Formel  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$  und wird von Natriumäthylat zu einer Säure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ , verseift. Die Einwirkung von Chlor und Ammoniak auf Chinin, Thallochinin, Rubrochinin, Erythrochinin, Leukochinin, Rusiochinin und Melanochinin wurde von E. Comanducci<sup>45)</sup> studiert. Nach den Untersuchungen von André, Brandes, Vogel und Leber entstehen bekanntlich die aufgeführten farbigen Chininderivate bei Einwirkung von Oxydationsmitteln und Am-

des Cincholoiponrestes ist durch die bereits durchgeführte Synthese und stereochemische Spaltung der Cincholoiponsäure<sup>41)</sup>



ermöglicht.

Die stereochemischen Verhältnisse in der Reihe der Chinaalkaloide wurden von Paul Rabe<sup>42)</sup> in Gemeinschaft mit Kuliga, Marshall, Naumann und Russell eingehend studiert. Auf die zahlreichen Details dieser Forschungen kann hier nicht näher eingegangen werden, da die Isomerieverhältnisse bei dem Cinchonin, Cinchonidin, Chinin, Chinidin und Hydrocinchonin mit einem Gehalt von je vier asymmetrischen C-Atomen naturgemäß außerordentlich vielgestaltig sind. Aus den chemischen Reaktionen und den physikalischen Eigenschaften geht folgender Zusammenhang der Chinabasen hervor:

moniak auf Chininsalze. Die Natur der sich hierbei abspielenden chemischen Prozesse wurde nun einigermaßen aufgeklärt, indem sich z. B. ergab, daß die altbekannte Thallochininreaktion die Gegenwart eines Phenolsauerstoffs im Molekül zur Voraussetzung hat, und zwar muß dasselbe am Chinolin- oder am Naphthalinring gebunden sein. Durch kurzdauernde Oxydation bildet sich zunächst das Thallochinin, bei längerer Chloreinwirkung das Rubrochinin und weiter das Leukochinin.

Aus dem Studium einiger Derivate der R-Cinchotoxole durch E. Comanducci<sup>46)</sup> geht hervor, daß in ihnen nur die Ketongruppe des Cinchotoxins in eine tertiäre Alkoholgruppe umgewandelt ist, während die Vinylgruppe und der sekundäre und tertiäre Stickstoff des Cinchotoxinmoleküls unverändert geblieben ist. Beim Ersatz der alkoholischen Hydroxylgruppe der R-Cinchotoxole durch Chlor wurden die entsprechenden Chlorderivate erhalten. Durch Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen auf das Cinchotoxin ließ sich weiter eine Reihe von neuen Derivaten synthetisieren, auf deren Beschreibung hier nicht näher eingegangen werden kann.

In einer weiteren Mitteilung über Strychnosalkaloide berichten Hermann Leuchs und Friedrich Leuchs<sup>47)</sup> über farbige isomere Säureverbindungen der Base des Kakothelins. Unter der letzteren Bezeichnung wird ein Derivat des Brucins verstanden, das aus dem Alkaloid durch Einwirkung starker Salpetersäure

<sup>40)</sup> Berl. Berichte **43**, 3280 (1910).

<sup>41)</sup> Berl. Berichte **42**, 627 (1909).

<sup>42)</sup> Liebigs Ann. **373**, 85 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, 2103.

<sup>43)</sup> Repertoire de Pharmacie 1909, Nr. 11, durch Pharm. Praxis **9**, 31 (1910).

<sup>44)</sup> Compt. r. d. Acad. d. Sciences **150**, 976 (1910) durch Pharm. Praxis **9**, 403 (1910).

<sup>45)</sup> Chem. Zentralbl. 1910, I, 1885.

<sup>46)</sup> Rend. della R. Accad. Scienz. Fis. e. Matem. Napoli 1910, durch Chem. Zentralbl. 1910, I, 1887.

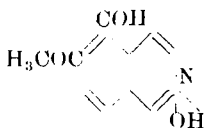
<sup>47)</sup> Berl. Berichte **43**, 1042 (1910).

erhältlich und nach seiner chemischen Natur als das Nitrat eines Nitrokörpers anzusprechen ist. Von obigen Autoren wird der Base die Formel  $C_{21}H_{21}O_7N_3$  zugeschrieben, die sich von der zuerst von J. Tafel und N. Moufang<sup>48)</sup> aufgestellten Konstitutionsformel  $C_{21}H_{23}O_7N_3$  (Bis-Desmethylnitrobrucinhydrat) nur durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet. Das Kakothelin steht in enger Beziehung zu einem roten Orthochinon der Formel  $C_{21}H_{20}O_4N_2$  und zeigt eine Reihe interessanter Farbenreaktionen. So werden beschrieben ein grünes und ein violettes Sulfat, ein rotviolett und ein grünes Chlorid und ein grünes und violettes Nitrat. Die Untersuchungen bieten insofern ein praktisches Interesse, als durch sie ein Einblick in das Wesen der Brucinsalpersäurereaktion ermöglicht wurde, die durch Verseifung der Methoxyle, Einführung der Nitrogruppe und Aufnahme von einem Atom Sauerstoff zustandekommt.

Von Hermann Leuchs und Paul Boll<sup>49)</sup> werden bei der weiteren Untersuchung der Strychninsulfosäure I zahlreiche neue Derivate hergestellt, von denen Chlor- und Bromverbindungen, ferner eine Nitrosulfosäure, eine Bromnitrosulfosäure, eine Amino- und eine Azostrychninsulfosäure genannt werden mögen. Weitere Untersuchungen von Hermann Leuchs und Paul Reich<sup>50)</sup> beschäftigten sich mit den Reaktionen der Strychninonsäure,  $C_{21}H_{20}O_6N_2$ , und des Strychninolons, die zur Darstellung von Estern, Hydraten, Nitroderivaten, eines Säureanilides und eines Acetylstrychninolons führten.

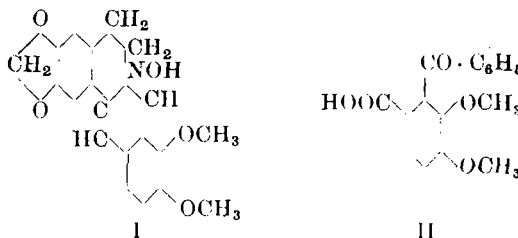
Die durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Strychnin und Brucein erhaltenen Körper tragen nach G. Möbler<sup>51)</sup> die beiden aktiven Sauerstoffatome am Stickstoff, so daß sie als Aminperoxyde aufzufassen sind. Weitere Untersuchungen über Oxydationsprodukte der bromierten Strychnine, über die Einwirkung von Chlor auf Strychnin und andere Basen, endlich über die Wirkung von Aceton auf Jod- und Bromderivate des Strychnins wurden von J. Buraczewski<sup>52)</sup> und mehreren Mitarbeitern unternommen, sind jedoch bis jetzt noch nicht völlig abgeschlossen.

Aus dem Berberin entsteht beim Schmelzen mit Harnstoff ein rotes Derivat, das Berberubin; nach den Untersuchungen von G. Freichs<sup>53)</sup> ist dasselbe ein inneres Phenolat, ein Phenolbetain einer quartären Oxybase der Formel:



Solche Phenolbetaine sind auch unter anderen Alkaloidabkömmlingen bekannt, so gehören hierher das Methyilmorphinhydroxyd und das Dehydro-

corybulbin. Mit dem letztgenannten Derivat hat das Berberubin auch die rote Farbe gemein. In einer ausführlichen Untersuchung werden von A. Voß und J. Gadamers<sup>54)</sup> die Isomerieverhältnisse bei den vom Tetrahydroberberin abgeleiteten Ammoniumverbindungen aufgeklärt. Die Konstitutionsermittlung des Berberins und einiger Abkömmlinge desselben war Gegenstand eingehender Forschungen von Franz Faltis<sup>55)</sup>. In der Berberinformel I müssen sich die Methoxyle in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung befinden, da aus dem Phenyldihydroberberin durch Oxydation eine 2-Benzoyl-3,4-dimethoxybenzoesäure II erhalten wurde:



Bei der Einwirkung von Kalilauge auf Berberin wurde von Faltis Oxyberberin und Tetrahydroberberin erhalten. Während das reine Oxyberberin,  $C_{20}H_{17}O_5N$ , absolut farblos ist, besitzt in der Gruppe des Berberins erst der enthydrierte, N-alkylierte Pyridinring chromophore Eigenschaften. Schließlich wird noch eine Reihe von Derivaten des Oxyberberins näher beschrieben. Von W. H. Perkin<sup>56)</sup> jun. wird auf Grund theoretischer Ableitungen eine Umstellung der Berberinformel vorgeschlagen, aus der die nahen Beziehungen zum Hydrastin deutlich zur Anschauung gebracht werden.

In einer Mitteilung über Dihydroberberin wendet sich J. Gadamers<sup>57)</sup> gegen die von Faltis geäußerte Ansicht, daß das Dihydroberberin nicht existiere, und das von Gadamers beschriebene Dihydroberberin nur ein durch eine Verunreinigung gelb gefärbtes Tetrahydroberberin gewesen sei. Für die Existenz des Dihydroderivates spricht nach den eingehenden experimentellen Untersuchungen Gadamers insbesondere die Verschiedenheit in der Oxydierbarkeit und dem Kristallwassergehalt der Chlorhydrate, wenn auch im übrigen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der beiden Verbindungen viele Ähnlichkeiten aufweisen.

O. Keller<sup>58)</sup> beschäftigte sich mit der Untersuchung der in den Helleboreen enthaltenen Gifte. Sowohl in *Caltha palustris* als auch in *Delphinium consolida* wurden Alkaloide aufgefunden, deren genauere chemische Untersuchung sich obiger Autor vorbehält. Eine der drei neuen Delphiniumbasen zeigte, wie Aconitin, ausgesprochen curareartige Wirkung auf den Kaltblüter.

Über die Synthese des Hordenins, eines Alkaloids aus Gerstenkeimen, berichtet

<sup>48)</sup> Liebigs Ann. **304**, 30 (1898).

<sup>49)</sup> Berl. Berichte **43**, 2362 (1910).

<sup>50)</sup> Berl. Berichte **43**, 2417 (1910).

<sup>51)</sup> Wiener Monatshefte **31**, 329 (1910.)

<sup>52)</sup> Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910 A, 152; durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1930.

<sup>53)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 276 (1910); diese Z. **23**, 1428 (1910).

<sup>54)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 43 (1910).

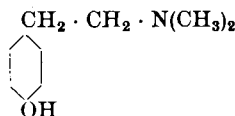
<sup>55)</sup> Wiener Monatshefte **31**, 557 (1910); diese Z. **23**, 2049 (1910).

<sup>56)</sup> J. chem. soc. **97**, 305 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1362.

<sup>57)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 670 (1910).

<sup>58)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 468 (1910).

Karl W. Rosenmund<sup>59)</sup>. Wässrige Auszüge von Gerstenkeimen werden in Südfrankreich mit Erfolg als Heilmittel gegen Erkrankungen des Darmes, wie Diarrhoe, Ruhr und choleraartige Durchfälle, benutzt. Die Konstitution des Hordenins wurde gleichzeitig von Leger<sup>60)</sup> und von Gäbel<sup>61)</sup> aufgeklärt, wonach das neue Alkaloid ein Oxyphenyläthyl dimethylamin der Formel

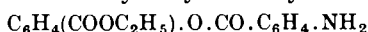


darstellt. Die Synthese wurde durch Rosenmund auf dem Wege der Methylierung des p-Methoxyphenyläthylamins durchgeführt, wobei sich ein Gemisch von primärer, sekundärer, tertiärer und quartärer Base bildet; bei der Acetylierung des erhaltenen Gemenges bleibt der Methyläther des Hordenins unverändert, aus dem durch Behandlung mit Jodwasserstoff das synthetische Hordenin erhalten wird.

Nach den Untersuchungen von A. Beckel<sup>62)</sup> ist das natürliche Oxylypanin, das Alkaloid der perennierenden Lupine, von der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  eine gesättigte Verbindung, die durch Reduktion in Lupanin übergeht. Die Base ist nach den chemischen und kristallographischen Versuchen als ein Monohydroxylderivat des Rechts-Lupanins anzusprechen.

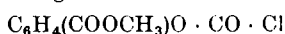
#### Säuren.

Bei der hohen Bedeutung der Salicylpräparate in der Therapie verdienen die Untersuchungen nach Alfred Einhorn und Alexander von Bagh<sup>63)</sup> über neue Derivate der Salicylsäure erhöhtes pharmazeutisches Interesse. Der p-Aminobenzoylsalicylsäureäthylester

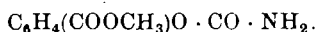


ließ sich aus p-Nitrobenzoylchlorid, Dimethylanilin und Salicylsäure bzw. Salicylsäureäthylester nach Reduktion der entsprechenden p-Nitroverbindung ohne besondere Schwierigkeit darstellen, ebenso der p-Dimethylaminobenzoylsalicylsäureäthylester.

Merkwürdigerweise zeigten beide Verbindungen keine besonders bemerkenswerten physiologischen Wirkungen. Eine Reihe von anderen Verbindungen wurde aus dem Chlorocarbonat I und den Carbamaten II des Salicylsäuremethylesters gewonnen



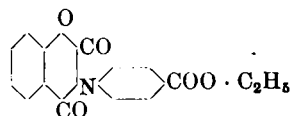
I



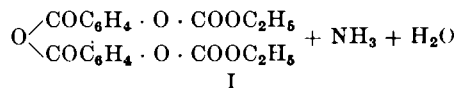
II

Durch Einwirkung der erstgenannten Verbindung auf p-Aminobenzoesäureäthylester wurde ein Kör-

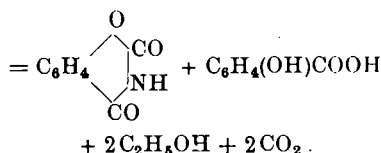
per erhalten, aus dem unter Abspaltung von Methylalkohol ein Derivat des Carbonylsalicylamids der cyclisch gebaute Carbonylsalicylamidobenzoesäureäthylester der Formel



entsteht. Das Carbonylsalicylamid II wird nach einer neuen Methode aus einem Dicarbäthoxysalicylsäureanhydrid I und konzentriertem Ammoniak gewonnen, wobei 1 Mol. Salicylsäure wieder frei wird:



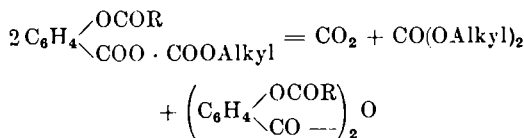
I



II.

Nach neueren Ergebnissen verläuft die zum Carbonylsalicylamid führende Reaktion in drei Phasen, die von obigen Autoren eingehend untersucht wurden. Auf die zahlreichen neuen Verbindungen, deren Darstellungsmethoden teilweise Gegenstand patentierter Verfahren<sup>64)</sup> sind, kann hier nicht weiter eingegangen werden.

Weiter haben Alfred Einhorn und Rudolf Seuffert<sup>65)</sup> die Darstellung von acylierten Salicylsäurekohlen säureestern durch Einwirkung von Chlorkohlen säureestern auf acylierte Salicylsäuren durchgeführt. Diese gemischten Anhydride aus acylierten Salicylsäuren und Alkylkohlen säuren können durch Erwärmen unter Abspaltung von Kohlensäure und Dialkylcarbonat leicht in acylierte Salicylsäureanhydride verwandelt werden. Durch die Reaktion, die sich durch das allgemeine Formelbild



wiedergegeben läßt, wurden die Acetyl-, Valeryl-, Benzoyl- und Cinnamoylderivate gewonnen. Bei Verwendung anderer Säurechloride lassen sich die Synthesen dieser Art naturgemäß außerordentlich variieren. Ebenfalls zu den Anhydriden der acylierten Salicylsäuren führen die den Elberfelder Farbenfabriken patentierten Verfahren<sup>66)</sup>, bei denen Pyridin durch reine Kontaktwirkung die Rolle des Erhitzens übernimmt.

Eine Reihe von Derivaten der Thiosalicylsäure und des Thioxanthons wurde von

<sup>59)</sup> Berl. Berichte **43**, 306 (1910); diese Z. **23**, 965 (1910).

<sup>60)</sup> Compt. r. d. Acad. de sciences **142**, 108 (1906).

<sup>61)</sup> Ar. d. Pharmacie **244**, 435 (1906).

<sup>62)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 451 (1910).

<sup>63)</sup> Berl. Berichte **43**, 322 (1910).

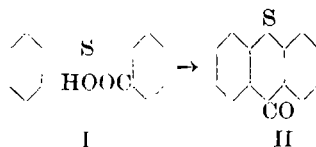
<sup>64)</sup> D. R. P. 118 557, 267, 201 325, 201 326, 118 537, Amer. Patent Nr. 639 174, diese Z. **23**, 2049 (1910).

<sup>65)</sup> Berl. Berichte **43**, 2988 (1910).

<sup>66)</sup> D. R. P. 201 325 u. 201 326.

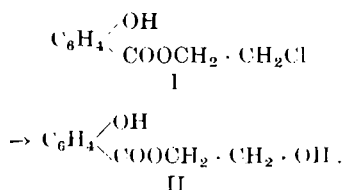


Fritz Mayer<sup>67)</sup> hergestellt und beschrieben. Es handelt sich hierbei um Methyl-, Carboxyl-, Nitro- und Chlornitroderivate der Phenylthiosalicylsäure (I), aus denen durch Ringschließung Derivate des Thioxanthons (II) erhältlich sind:

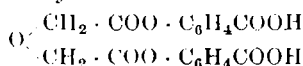


Auf die Existenz von zwei Formen der Thio-salicylsäure, einer farblosen und einer schwefelgelben Modifikation, wird von O. Hinsberg<sup>68)</sup> hingewiesen. Die farblose Säure ist durch Reduktion der Dithiosalicylsäure und durch Erhitzen der gelben Art auf höhere Temperatur darstellbar. Es scheint ein Fall von Isomerie vorzuliegen, wie er bei Mercaptanen bereits wiederholt beobachtet ist.

Die Darstellung von Jodderivaten der Salicylsäure und ihrer Kernhomologen nach M. Haase<sup>69)</sup> erfolgt in der Weise, daß man die alkalische Lösung der Oxycarbonsäure mit Jodjodkalium behandelt und die entstandene jodierte Säure, z. B. Monojodsalicylsäure, durch Mineralsäure ausfällt. Durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird aus der genannten Säure die Monojodacetylsalicylsäure gewonnen. Leichtlösliche Verbindungen des salicylsäuren Quecksilberoxyds werden nach einem Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken<sup>70)</sup> mit Hilfe von Harnstoffen, Dicyandiamid, Säureamiden, Polypeptiden, Urethanen, Nucleinsalzen, Eiweißkörpern usw. hergestellt. Die neuen, in Wasser ungemein leicht löslichen Produkte sind alkalibeständig und werden durch Säuren zersetzt. Einem patentierten Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne<sup>71)</sup> liegt die Darstellung des Glykolmonosalicylsäureesters zugrunde. Der durch Veresterung von Salicylsäure mit Glykolmonochlorhydrin erhältliche Salicylsäure- $\beta$ -chloräthylester I läßt sich durch schwach verseifende Mittel in den therapeutisch wertvollen Salicylsäuremonoglykolester II überführen:



Ein Verfahren zur Darstellung von Diglykoldisalicylsäure



<sup>67)</sup> Berl. Berichte **42**, 1132 u. 3047 (1909); **43**, 584 (1910).

<sup>68)</sup> Berl. Berichte **43**, 651 (1910).

<sup>69)</sup> D. R. P. 224 536; diese Z. **23**, 1427, 1581, 1732, 2145 (1910).

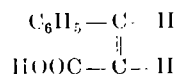
<sup>70)</sup> Zus.-Pat. zu Nr. 224 435; diese Z. **23**, 1520, 2047, 2329 (1910).

<sup>71)</sup> D. R. P. 225 984; diese Z. **23**, 662, 2232 (1910).

aus dem Anhydrid der Diglykolsäure und Salicylsäure oder deren Salzen bei Gegenwart von geeigneten Kondensationsmitteln wurde der Chem. Fabrik von Heyden, A.-G. durch Patent<sup>72)</sup> geschützt.

Interessante kristallographische Studien über die theoretisch bedeutsame Isomerie der Zimtsäuren von C. N. Riiber und V. M. Goldschmidt<sup>73)</sup> scheinen darzulegen, daß der Unterschied zwischen der Storaxzimtsäure und der nach der Perkin'schen Methode synthetisch erhaltenen Zimtsäure nicht auf Isomerie beruht, sondern die Folge einer geringen Verunreinigung durch fremde Substanzen ist, von denen als wirksamste in erster Linie die Monochlorzimtsäure in Betracht kommen soll. Nach den Versuchen beider Forscher genügten geringe Zusätze auch von anderen substituierten Zimtsäuren, z. B. von 0,3% o-Nitrozimtsäure, um die Storaxsäure in synthetische Zimtsäure zu verwandeln. Aus dem bis jetzt vorliegenden Material ist zu schließen, daß bei den Unterschieden der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zimtsäure nach Erlenmeyer ein typischer Fall von Dimorphie vorliegt.

Einen neuen Beweis für die Trimorphie der cis-Zimtsäure auf optischem Wege konnte Hans Stobbe<sup>74)</sup> erbringen, wodurch die von E. Biilmann<sup>75)</sup> geäußerte Auffassung über die Natur der drei isomeren Zimtsäuren eine weitere Stütze erfahren hat. Danach stellen die Isozimtsäure von Erlenmeyer sen., die Isozimtsäure von Liebermann und die Allozimtsäure von Liebermann nicht Isomere, sondern nur drei Gattungen der ersterwähnten trimorphen cis-Zimtsäure



dar. Wie Einar Biilmann<sup>75)</sup> zeigte, daß die drei Säuren durch Krystallisation oder Impfung ihrer Schmelzflüsse und Lösungen wechselseitig ineinander übergeführt werden können, so konnte Hans Stobbe durch Bestimmung der Absorptionsspektren im ultravioletten Strahlengebiet zeigen, daß die drei kristallographisch verschiedenen Säuren optisch identische Lösungen liefern. Während die Schwingungskurven der drei Säuren durchaus gleichlaufend gefunden wurden, nahm die Kurve der stereoisomeren gewöhnlichen Transzimtsäure (F. 133°) einen anderen Verlauf. Die Verschiedenheit ließ sich also, wie in den anderen physikalischen Eigenschaften, in der Leitfähigkeit, im Lichtbrechungs- und Dispersionsvermögen, auch in spektraler Beziehung, nachweisen.

Als weitere Beweise für die maleinoide Formel der Allozimtsäure und die fumaroide Formel der Zimtsäure (F. 133°) werden von Einar Biilmann<sup>76)</sup> angeführt die Bildung der Allosäure aus Phenylpropionsäure durch Anlagerung von Bromwasserstoff und folgende Reduktion, dann die hohen

<sup>72)</sup> D. R. P. 227 999; diese Z. **23**, 2329 (1910).

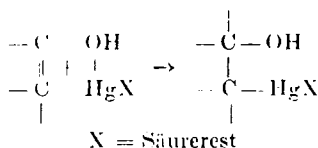
<sup>73)</sup> Berl. Berichte **43**, 453 (1910).

<sup>74)</sup> Berl. Berichte **43**, 504 (1910).

<sup>75)</sup> Berl. Berichte **42**, 182, 1443 (1909).

<sup>76)</sup> Berl. Berichte **43**, 568 (1910).

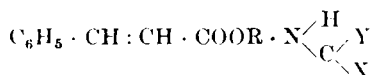
Ausbeuten bei der direkten Hydrierung der Phenylpropionsäure mit kolloidalem Palladium als Katalysator nach P a a l und H a r t m a n n<sup>77)</sup> und die verschiedene Beständigkeit der Mercurisalze ungesättigter Verbindungen. So geben die Säuren des maleinoiden Typus, wie die Maleinsäure selbst, die Citraconsäure und auch die Allozimtsäure zum Unterschied von ihren fumaroiden Isomeren sehr leicht komplexe Mercuriverbindungen, die durch große Beständigkeit ausgezeichnet sind. Die Anlagerung des basischen Mercurisalzes an die Doppelbindung dürfte sich hierbei nach folgendem Reaktionsschema vollziehen:



Von Interesse ist die von Emil Erlenmeyer und G. Hilgendorff<sup>78)</sup> neuerdings durchgeführte Überführung von synthetischer und Heterozimtsäure in Storaxzimtsäure durch Erhitzung der wässrigen Lösungen mit Tierkohle. Bereits früher wurde bekanntlich diese Umwandlung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid bewerkstelligt, wie auch in umgekehrter Richtung die Zustandsänderung von Storaxzimtsäure in Heterozimtsäure von E. E r l e n m e y e r<sup>79)</sup> durch Schwefelsäure gezeigt werden konnte.

Im Anschluß an die Veröffentlichungen von E. Biilmann über Quecksilberverbindungen der Zimtsäuren berichten in einer vorläufigen Mitteilung<sup>80)</sup> Walther Schrauth, Walter Schoeller und Richard Struensee über einige komplexe Quecksilberverbindungen des zimtsauren Methyls und der Zimtsäure. Die Darstellungsmethode, welche auch eine Mercurierung der Öl- und Linolsäureester bzw. ihrer Glyceride ermöglicht, besteht in der Behandlung von ungesättigten Verbindungen dieser Art mit Quecksilbersalzen in alkoholischen Lösungsmitteln. Interessanterweise bilden sich hierbei unter Teilnahme dieser Lösungsmittel an der Reaktion die Ester mercurierter Äthercarbonsäuren. Unter anderen wurde auch eine Veronalquecksilberverbindung erhalten.

Als Arzneimittel, besonders gegen Tuberkulose, sollen neue Derivate Verwendung finden, die von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel<sup>81)</sup> gewonnen werden. Es sind dies Zimtsäureester von Oxyarylharnstoff, -harnstoff und -thioharnstoff, die sich durch wertvolle therapeutische Eigenschaften auszeichnen sollen und der allgemeinen Formel



entsprechen. R bedeutet ein aromatisches Radikal,

<sup>77)</sup> Berl. Berichte **42**, 3930 (1909).

<sup>78)</sup> Berl. Berichte **43**, 1076 (1910).

<sup>79)</sup> Berl. Berichte **42**, 2659 (1909).

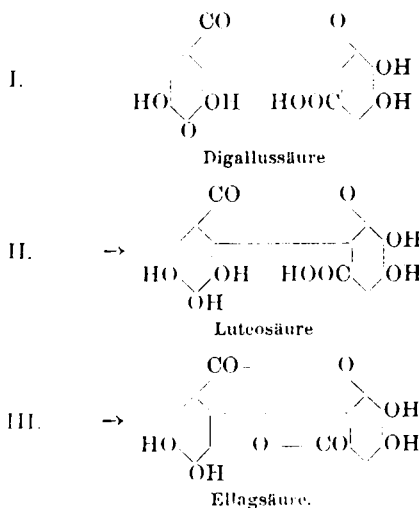
<sup>80)</sup> Berl. Berichte **43**, 695 (1910); diese Z. **23**, 1732 (1910).

<sup>81)</sup> D. R. P. 224 107; diese Z. **23**, 2048 (1910).

X Sauerstoff oder Schwefel und Y ein Oxyalkyl, den Aminrest oder ein NH-Alkyl.

Eine größere Anzahl von im Kern und in der Seitenkette substituierten Zimtsäuren und ihren Estern wurde von Th. Posner<sup>82)</sup> hergestellt, u. a. Nitro-, Amino-, Oxy-, Acetyl-, Acetoxy-, Methoxy-, Dioxy-, Methylendioxyzimtsäure bzw. -zimtsäureester. Von Substituenten in der Seitenkette seien genannt die Methyl-, Äthyl-, Phenylreste in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetyltannin und Triacetylgallussäure erhielt M. Nierenstein<sup>83)</sup> u. a. Gallussäure und Gallamid bzw. Diacetylgallussäure. Die Versuche wurden in der Absicht unternommen, durch Eliminierung der Acetylgruppen im Acetyltannin zu einer reinen, womöglich inaktiven Digallussäure zu gelangen. Die Konstitution der Ellagerbsäure konnte durch das Reinigungsverfahren der Säure nach Emil Fischer klar gestellt werden. Durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin wurde ein reines Produkt in kristallisierter Form gewonnen, das sich als das Diglucosid der Luteosäure (II) erwies. Dieselbe ist die bei der Oxydation von Tannin (Digallussäure) (I) zu Ellagsäure (III) auftretende intermediäre Säure:



Nach den Untersuchungen von Leo F. Iljin<sup>84)</sup> über die Molekulargröße des Tannins erklären sich die Widersprüche über die Eigenschaften und Strukturverhältnisse des Tannins aus der großen Unbeständigkeit der Verbindung. Iljin fand nach der ebullioskopischen Methode Werte von 1247 bis 1637, welche die von S s a b a n e j e w und W a l d e n erhaltenen Größen bestätigen. Nach seiner Auffassung enthält das Rohtannin außer Digallussäure und dem Leukotannin von Nierenstein noch ein wenig erforschtes Derivat der Gallussäure von komplizierter Zusammensetzung.

<sup>82)</sup> J. prakt. Chem. [2] **82**, 425 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2.

<sup>83)</sup> Berl. Berichte **43**, 1688 (1910); diese Z. **23**, 1694 (1910).

<sup>84)</sup> J. prakt. Chem. [2] **82**, 422 (1910); durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2; diese Z. **23**, 1099 (1910).

J. Herzig<sup>85)</sup> berichtet in weiteren Mitteilungen über den Fortschritt seiner Untersuchungen im Gebiete der mit den Gerbstoffen nahe verwandten Lactonfarbstoffe Galloflavin und Purpurogallin, für welche sich die Formeln  $C_{12}H_2O_4(OH)_4$  und  $C_{11}H_5O_2(OH)_3$  ergeben. Die frühere Mutmaßung naher Beziehungen zwischen Reso- und Galloflavin konnte nicht bestätigt werden.

Durch oxydativen Abbau der Cyclogallipharsäure, einer cyclischen Fettsäure, entstehen nach H. Kunz-Krause und P. Manicke<sup>86)</sup> Gallpinsäure, eine Tetradeacylsäure  $C_{14}H_{26}O_2$ , ferner Gallipharsäure, eine Hexadecylsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  neben Oxalsäure, Buttersäure, Glycerin, einer Polycyclopharsäure  $C_{30}H_{60}O_5$  und das rote Resocyclopharol  $C_{15}H_{24}O_3$ . Einer genaueren Prüfung unterzogen wurde das Verhalten der Säure bei der Destillation mit Kaliumbisulfat, gegen konz. Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen und beim Erhitzen ohne fremde Zusätze; die erhaltenen Produkte werden näher beschrieben.

#### Arsenverbindungen.

Die durch die Verdienste der Ehrlich'schen Schule in der letzten Zeit in den Vordergrund des Interesses gerückten organischen Arsenverbindungen umfassen für sich allein einen Literaturzweig. Nachdem die chemische Erforschung des Gebietes in dem Salvarsan, dem Dioxydiamidoarsenobenzol (Ehrlich-Hata 606) einen gewissen Abschluß gefunden hat, mehren sich die Veröffentlichungen besonders über die medizinische Seite der neuen Verbindungen von Tag zu Tag. Über die Giftigkeit des Atoxyls und das Schicksal des Arsens im Stoffwechsel berichtet K. Muto<sup>87)</sup>, über die Reduktion desselben C. Covelli<sup>88)</sup>, über die Bildung einer Azoxyverbindung aus Atoxyl F. Reitzenstein<sup>89)</sup>. Identitätsreaktionen für das Atoxyl wurden von Quinto Fiori<sup>90)</sup> ausgearbeitet und ausführlich beschrieben. Zur Behandlung der Schimmelpilzkrankheiten (*Aspergillus*, *Penicillium glaucum*, Pellagra) hat sich das Atoxyl als nicht geeignet erwiesen, dagegen wird neuerdings vielfach versucht, das Atoxyl und seine Verwandten mit Quecksilber, Silber, Jod und anderen Arzneistoffen zu kombinieren. Aus den Versuchen von T. h. Fischer und J. Hoppe<sup>91)</sup> über das Verhalten der hierher gehörigen Stoffe im menschlichen Organismus scheint hervorzugehen, daß das Arsen eine besondere Avidität zum Lecithin besitzt. Über die Verankerungstheorien Ehrlich's und die Grundlagen der experimentellen Chemotherapie ist in dieser Z.<sup>92)</sup> schon wiederholt ausführlich berichtet worden.

Das Verhalten der p-Aminophenyl-

<sup>85)</sup> Wiener Monatshefte 31, 799 (1910).

<sup>86)</sup> Ar. d. Pharmacie 248, 420 (1910); 248, 707 (1910); diese Z. 23, 1429 (1910).

<sup>87)</sup> Ar. f. exp. Path. u. Pharmakol. 62, 494, durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 673.

<sup>88)</sup> Diese Z. 23, 712 (1910).

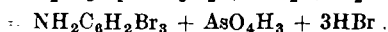
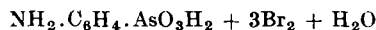
<sup>89)</sup> J. prakt. Chem. [5] 82, 252 (1910).

<sup>90)</sup> Boll. Chim. Farm. 49, 98 (1910).

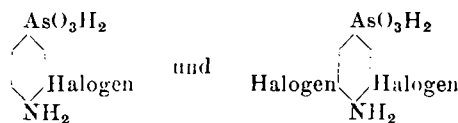
<sup>91)</sup> Münch. med. Wochenschr. 56, 1459 (1910).

<sup>92)</sup> Diese Z. 23, 2, 2319, 1849, 1867 (1910).

arsinsäure gegenüber den Halogenen studierte A. Berthelm<sup>93)</sup>. Während der Arsen-säurerest im allgemeinen sehr fest am Benzolkern haftet, zeigte sich eine weitgehende Analogie der Arsanilsäure und der Sulfanilsäure auch in der leichten Spaltbarkeit durch Halogene. Beispielsweise bildet sich mit Bromwasser fast quantitativ Tribromanilin und Arsensäure:



Trotzdem gelang die Darstellung halogener Arsanilsäuren beim Arbeiten in wasserfreien Lösungsmitteln oder bei der Verwendung der Halogene in statu nascendi. Die erhaltene Mono- und Dihalogenarsanilsäuren sind nach Berthelm weiße, schön krystallisierende Verbindungen von schwach basischen Eigenschaften und werden aus den wässrigen Lösungen ihrer Alkalisalze durch überschüssige Mineralsäuren abgeschieden. Sie sind diazotierbar und liefern zum Teil gut kondensierbare Diazoverbindungen; die biologische Prüfung ergab für alle Halogenderivate eine bedeutend stärkere Giftigkeit als diejenige ihrer Muttersubstanz der Arsanilsäure. Die erhaltenen Derivate besitzen die allgemeine Konstitution:



Ferner werden Mitteilungen über die Nitrierung der Arsanilsäure und über die Reduktionsprodukte der Nitroprodukte in Aussicht gestellt.

Durch Reduktion der Arsanilsäure und ihrer Derivate<sup>94)</sup> werden bekanntlich die außerordentlich wichtig gewordenen Produkte erhalten, die dem von Michaelis erhaltenen Phenylarsenoxyl,  $C_6H_5AsO$ , und dem Arsenobenzol,  $C_6H_5 \cdot As = As \cdot C_6H_5$ , entsprechen. P. Ehrlich und A. Berthelm<sup>95)</sup> berichten neuerdings in einer ausführlichen Abhandlung über das p-Aminophenylarsenoxyl,  $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO$ , und neue Darstellungsmethoden. Aus der Beschreibung seiner Eigenschaften ergibt sich, daß die Körper dieser Reihe eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit in chemischer und biologischer Hinsicht aufweisen. Außer dem Charakter eines primären Amins zeigt sich bei dem genannten Derivat die Bindung Arsen-Kohlenstoff bedeutend gelockert, dann ein ausgesprochen ungesättigter Charakter und die Tendenz zum Übergang in Verbindungen mit fünfwertigem Arsen.

Von praktischer Bedeutung für die Prüfung hierher gehöriger Arzneimittel ist die Arbeit von E. Covelli<sup>96)</sup> über die Unterscheidung der arsenischen Säure und denjenigen der Arsen-säure. Die Derivate verhalten sich bei der Reduktion wie die Säuren selbst. Atoxyl wird nur

<sup>93)</sup> Berl. Berichte 43, 529 (1910); diese Z. 23, 950 (1910).

<sup>94)</sup> D. R. P. 206 057.

<sup>95)</sup> Berl. Berichte 43, 917 (1910).

<sup>96)</sup> Boll. Chim. Farm. 49, 50 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2.

in saurer Lösung von Wasserstoff unter Bildung eines gelben Niederschlages reduziert, dagegen nicht in alkalischer Lösung, wie das dem Atoxyl entsprechende Derivat des dreiwertigen Arsens  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; ebenso ist die Methylarsinsäure nicht in alkalischer Lösung reduzierbar. A. Laveran<sup>97)</sup> prüfte die Wirksamkeit des Arsenanilinbrechweinsteins im Tierversuche gegen verschiedene Trypanosomenkrankheiten und fand denselben in allen untersuchten Fällen (Tr. Evansi, Tr. gambiense, Tr. dimorphon, Tr. congolense) bei intramuskulärer Injektion mit gutem Erfolg verwendbar.

Die für medizinische Zwecke wertvollen Oxyarylsarsinsäuren<sup>98)</sup>, deren Herstellung durch Erhitzen von Phenolen mit Arsensäure den Höchster Farbwerken bereits geschützt ist, lassen sich nach einem Zusatzpatent (D. R. P. Nr. 223 796) auch in der Weise herstellen, daß man diazotierte Aminophenylarsinsäure und deren Homologe in wässriger Lösung zersetzt. Nach einem anderen Patent (Nr. 224 953) derselben Fabrik können Aminoderivate dieser Säuren und deren Reduktionsprodukte, wie die Aminooxyarylsarinverbindungen durch Reduktion der entsprechenden Nitrokörper erhalten werden. Dieselben zeigen besonders intensive Wirkung gegen die Recurrensspirillen. A. Breinl und M. Nierenstein<sup>99)</sup> unterzogen eine große Anzahl von substituierten Arsinsäuren vergleichender biochemischer und therapeutischer Studien, bei denen als Versuchstiere Ratten, Meerschweinchen und Affen mit Trypanosomen infiziert und dann mit den genannten Stoffen behandelt wurden. Auf die zahlreichen Einzelheiten dieser Versuche kann hier nicht weiter eingegangen werden.

#### Phenole.

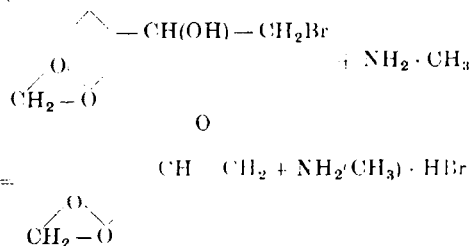
Über die quantitative Bestimmung von Phenolen, wie Carbonsäure, Salicylsäure, Salicylalkohol und p-Oxybenzoesäure berichten W. Autenrieth und F. Beuttel<sup>100)</sup>. Durch eine Reihe von Versuchen wurde ermittelt, daß diese Verbindungen durch einen Überschuß von Bromwasser ausschließlich als Tribromphenolbrom,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}$ , gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt werden können. Für die praktisch ebenfalls sehr wichtige Analyse von Kresolen eignet sich die Methode jedoch nicht. Die fast allgemein verbreitete Angabe über die quantitative Fällbarkeit von Phenolen als Tribromphenol wird als unrichtig bezeichnet.

Durch Einwirkung der Mentholkohlen-säurehalogenide auf Alkyloxyessigsäuren oder deren Salze werden die Alkyloxyacetylverbindungen des Menthols gewonnen, die als Arzneimittel Verwendung finden sollen. Die Herstellungsmethode ist A. Einhorn in München durch D. R. P. Nr. 225 821<sup>101)</sup> geschützt. Zu Desinfektionszwecken dienen die Phenolorthooxalsäure-

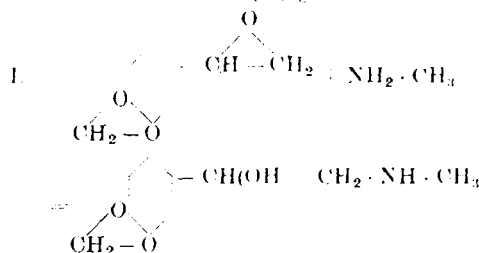
ester<sup>102)</sup>, die durch Zusammenschmelzen von wasserfreier Oxalsäure und Phenol von Schülke und Mayer, Hamburg, nach D. R. P. Nr. 226 231 erhalten werden. Als Vorteil der Ester vor der reinen Carbonsäure wird das Fehlen der Ätzwirkung auf die Haut genannt. Schwach gefärbte Alkalisalze des Phenolphthaleins<sup>103)</sup> werden nach dem D. R. P. Nr. 223 968 der Elberfelder Farbenfabriken erhalten, wenn man Phenolphthalein mit Alkalialkoholaten oder alkoholischen Laugen behandelt. In gleicher Weise entsteht das bisher noch nicht bekannte Calciumsalz des Phenolphthaleins durch Behandlung des letzteren mit Calciumalkoholat (aus Calciummetall und Methylalkohol). Das hellrosa gefärbte Krystallpulver löst sich mit roter Farbe in Wasser. Die Phenolphthaleinsalze sind therapeutisch wertvoll (D. R. P. Nr. 223 969).

Nach den Untersuchungen von A. Stepanow<sup>104)</sup> beruht die gelbe Färbung des Trinitrophenols, der Pikrinsäure, auf der Bildung einer oberflächlichen Schicht von Ammoniumpikrat durch Ammoniakaufnahme aus der Luft. Die durch Mineralsäuren frisch gefällte Pikrinsäure ist bekanntlich farblos.

Eine praktisch verwertbare Synthese des Adrenalins bezwecken die umfangreichen Studien in der Reihe des Adrenalins von C. Mannich, Jacobsohn und Neumann<sup>105)</sup>. Aus den zahlreichen Ergebnissen dieser Arbeiten geht hervor, daß der Ersatz des Halogenatoms durch den Methylaminrest bei den bekannten Synthesen nicht direkt, sondern auf dem Umwege über Oxyde und Alkoholbasen erfolgt. Aus den Bromhydrinen bilden sich mit Methylamin zunächst Oxyde nach folgendem Schema:



Diese Oxyde reagieren mit einem weiteren Molekül Methylamin unter Bildung von Alkoholbasen in zwei Richtungen. In einem Fall entstehen Adrenalinbasen (I), im anderen isomere Verbindungen für die von Mannich die Bezeichnung Isoadrenalinbasen (II) gewählt wurde:



<sup>97)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences **151**, 580 (1910), durch Centrallbl. 1910, II, 1557.

<sup>98)</sup> Diese Z. **23**, 2048, 2145 (1910).

<sup>99)</sup> Ann. trop. Medic. and Parasitolog **3**, 395 (1909) durch Chem. Centrallbl. 1910, I, 1163.

<sup>100)</sup> Ar. de Pharmacie **248**, 112 (1910), diese Z. **23**, 1426 (1910).

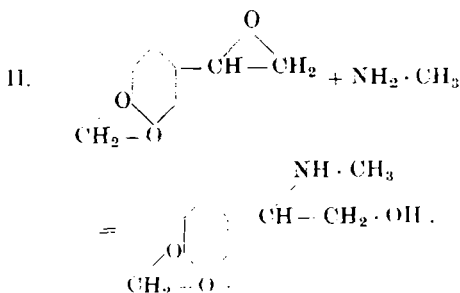
<sup>101)</sup> Diese Z. **23**, 2231 (1910).

<sup>102)</sup> Diese Z. **23**, 2231 (1910).

<sup>103)</sup> Diese Z. **23**, 2047 (1910).

<sup>104)</sup> Liebigs Ann. (1910), 219, durch Pharm. Ztg. **55**, 557 (1910).

<sup>105)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 127ff. (1910), diese Z. **23**, 1192 (1910).



Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden zahlreiche neue Verbindungen dargestellt.

Über l- und d-Suprarenin von Abderhalden, Kautzsch und Müller und über die Versuche damit von Watermann vgl. diese Z.<sup>106)</sup>

#### Glucoside.

Die synthetische Darstellung von zwei neuen Glucosiden wurde von Emil Fischer und Hans Fischer<sup>107)</sup> durch Zersetzung der Acetohalogenverbindungen der Maltose und der Lactose mit Silbercarbonat und Wasser durchgeführt. Durch Kombination mit Menthol wurde das schön krystallisierende Heptacetylmenthalmaltosid und daraus durch Verseifung das freie Menthalmaltosid gewonnen. Auch eine krystallisierte Heptacetylmaltose wurde genauer studiert. Durch Kombination von Glykol mit  $\beta$ -Acetobromglykose wurde in dem Glykolyglykosid das erste künstliche krystallisierte Glucosid eines mehrwertigen Alkohols dargestellt; dasselbe wurde von Emulsin leicht in seine Komponenten zerlegt. Kohlehydratester der höheren Fettsäuren wurden von W. R. Bloor<sup>108)</sup> durch Erhitzen der Komponenten mit Schwefelsäure unter gewissen Vorsichtsmaßregeln erhalten. So ließ sich durch dreistündiges Erhitzen von Mannit, Stearinsäure und konz. Schwefelsäure auf 65–75° und Extraktion des Produkts mit Äther ein krystallisiertes Mannitdistearat der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$  gewinnen, das beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge wieder in seine Bestandteile zerfiel.

Eine große Zahl von Veröffentlichungen handelt von der Neuauffindung oder näheren Erforschung von natürlichen Glykosiden, so aus der rundblättrigen *Pyrola* von A. Fichtenholz<sup>109)</sup>, aus den unterirdischen Pflanzenteilen von *Eremostachys laciniata* von Joseph Khouri<sup>110)</sup>, aus *Menyanthes trifoliata* von Bridel<sup>111)</sup> usw.

Auf einen Zusammenhang der wirksamen Substanzen der *Digitalis* und des *Strophanthus* weisen neuerdings die Untersuchungen von H. Kiliani<sup>112)</sup> über Digitonin, Digitogensäure und deren Oxydationsprodukte hin. Nachdem bereits

Feist<sup>113)</sup> auf die Ähnlichkeit zwischen seinen Strophantidinprodukten und den von Kiliani dargestellten Digitogensäurederivaten hingewiesen hatte, wird nach verschiedenen Beobachtungen Kilianis der Zusammenhang noch wahrscheinlicher gemacht. Die Versuche — Oxydation und Reduktion der Digitogensäure — sind zurzeit noch nicht vollständig abgeschlossen.

Bei der Verarbeitung von größeren Mengen des Milchsafte von *Antiaris toxicaria* konnte H. Kiliani<sup>114)</sup> den Nachweis erbringen, daß in demselben zwei Antiarinarten vorhanden sind, die sich voneinander durch höchst charakteristische Krystallform (Tafeln bzw. Nadeln oder Säulen), Schmelzpunkt, Krystallwassergehalt und chemische Zusammensetzung unterscheiden. In ihrer Toxizität besteht jedoch nach den Untersuchungen von Straub kein Unterschied. Beide Arten zeigen die allgemeinen Eigenschaften von Glykosiden, doch ist ihr Verhalten bei der Spaltung und Hydrolyse verschieden. Durch die neuen Ergebnisse finden die Widersprüche der Literatur über das Antiarin eine befriedigende Erklärung.

Um die Schaffung von Normalwerten für die Dosierung der pflanzlichen Herzgifte *Digitalis* und *Strophanthus* bemühten sich seit einer Reihe von Jahren Schmiedeberg, Houghton, C. W. Edmunds, Worth Hale, MacEwan, Forrester, Martin, Haynes, Liebmann und nicht zuletzt C. Focke<sup>115)</sup> in Düsseldorf, der die bezügliche Literatur übersichtlich zusammenstellte und kritisch durchprüfte. Aus den Arbeiten obiger Forscher geht hervor, daß über die Methode einer physiologischen Prüfung, die mangels brauchbarer chemischer Verfahren die einzig verwendbare ist, internationale Verständigung noch nicht erzielt werden konnte.

E. Votocek, der sich in den letzten Jahren eingehend mit der Chemie des Glykosides *Convolvulin*<sup>116)</sup> beschäftigte, berichtet über die Ergebnisse seiner Untersuchungen. Die Versuche zur Feststellung der Zuckerkomponente in dem genannten Glykosid führten zur Auffindung folgender Zucker im total hydrolysierten Convolvulin: d-Glucose, krystallisierte Rhodeose und sirupöse Isorhodeose. Von der Rhodeose, die von Votocek als eine Methylpentose charakterisiert werden konnte, wurde die Konfiguration bestimmt und eine Reihe von Derivaten hergestellt, weiter wurde auch die „Isorhodeose“ als zur Methylpentosenreihe gehörend erkannt. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurde Schleimsäure erhalten. Zusammenfassend läßt sich nach Votocek über die Spaltungsprodukte des Glykosides zurzeit sagen, daß das Convolvulin bei der alkalischen Hydrolyse in Methyläthyllessigsäure und in zwei Glykosidsäuren, die krystallinische Convolvulinsäure und die amorphe Purginsäure zerfällt. Bei der sauren Hydrolyse der erstgenannten Säure entstehen Convolvulinolsäure, d-Glucose, Rhodeose und Rhamnose, während die Purginsäure bei derselben

<sup>106)</sup> Diese Z. **23**, 269, 270 (1910).

<sup>107)</sup> Berl. Berichte **43**, 2521 (1910).

<sup>108)</sup> J. Biol. Ghem. **7**, 427 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2.

<sup>109)</sup> J. Pharm. et Chim. **2**, 193 (1910).

<sup>110)</sup> J. Pharm. et Chim. **1**, 17; **2**, 211 (1910).

<sup>111)</sup> J. Pharm. et Chim. **2**, 165 (1910).

<sup>112)</sup> Berl. Berichte **43**, 3562 (1910).

<sup>113)</sup> Berl. Berichte **31**, 540 (1898), **33**, 2088 (1900).

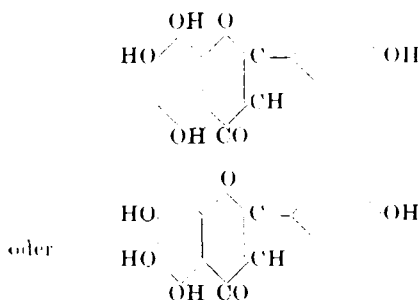
<sup>114)</sup> Berl. Berichte **43**, 3574 (1910).

<sup>115)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 374 (1910); diese Z. **23**, 464, 1733 (1910).

<sup>116)</sup> Berl. Berichte **43**, 469, 476 (1910).

Behandlung Decylensäure, Oxylaurinsäure und sirupöse Isorhodoese liefert. Weiteres läßt sich über das kompliziert zusammengesetzte Glykosid noch nicht feststellen.

Das in den Blättern von *Scutellaria altissima* enthaltene *Scutellarin* liefert nach G. Goldschmied und E. Zerner<sup>117)</sup> bei der Hydrolyse neben *Scutellarein* Glucuronsäure. Das *Scutellarein* ist ein Flavonderivat, das vier Hydroxyle enthält und als Beizenfarbstoff fungiert. Bei der Kalispaltung entsteht fast quantitativ p-Oxyacetophenon, so daß dem *Scutellarein* eine der beiden Formeln

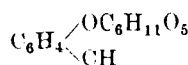


zugeschrieben werden muß. Von dem *Scutellarin* ( $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_{12}$ ) leiten sich zahlreiche gefärbte Verbindungen ab.

A. Goris und M. Mascré<sup>118)</sup> fanden zwei neue, durch ein Enzym spaltbare *Primulaglykoside* in der *Primula officinalis*. Das eine (Glykosid, das *Primverin*, bildet weiße Krystalle, die bei 172° schmelzen, das zweite, das *Primulaverin*, krystallisiert in Nadeln vom F. 160—161°. Durch ein anscheinend spezifisches Enzym, die *Primverase*, wird das letztere gespalten, während *Emulsin* auf die beiden Glykoside nicht einwirkt.

Ein schwefelhaltiges Glykosid, dessen einer Komponente aus Fruchtzucker besteht, ist das *Alliin*, das von Rundqvist<sup>119)</sup> in den Zwiebeln von *Allium sativum* — dem Knoblauch — aufgefunden wurde. Das Entstehen des charakteristischen Geruches wird durch Enzyme hervorgerufen.

Über das Vorkommen glykosidartiger Körper in *Veronica*-arten berichtet I. Vintilescu<sup>120)</sup>. In den Pflanzen ist außer einer durch *Invertin* hydrolysierbaren zuckerähnlichen Substanz in reichlicher Menge ein mit *Emulsin* spaltbarer Körper, dessen chemische Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist, vorhanden. Auch die Blätter des *Birnbaumes* enthalten nach Bourquelot und Fichtenholz<sup>121)</sup> ein Glykosid, das durch die *Emulsin*-behandlung hydrolysierbar ist und hierbei ein dem Hydrochinon sehr nahestehendes Produkt liefert. Das Glykosid wurde als *Arbutin*



identifiziert. Aus der in allen tropischen Ländern vorkommenden *Asclepias curassavica* isolierte der um die Erforschung der Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens verdiente Th. Peckolt<sup>122)</sup> ein Glykosid *Asclepiadin*. Ein Guaninpentosid der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist das *Vernin*, ein von E. Schulze<sup>123)</sup> aus Keimpflanzen von *Cucurbita Pepo* dargestellter glykosidähnlicher Körper. Die Spaltungsverhältnisse des Glykosids *Gynocardin* durch die *Gynocardase* und andere Enzyme wurden von Ch. W. Moore und F. Tutin<sup>124)</sup> eingehend untersucht. Nachdem bereits von E. Schmidt und von Wunderlich die Identität des *Violaquercitrins* und des *Rutins* festgestellt wurde, konnte von A. G. Perkin<sup>125)</sup> neuerdings die gleiche Tatsache auch vom *Osyritrin*, *Myrticolorin* und den beiden Glykosiden bewiesen werden. Unter den Spaltungsprodukten bei der Hydrolyse der genannten vier Stoffe konnte *Rhamnose* nachgewiesen werden.

Über sehr interessante Beobachtungen bei der Einwirkung alkalischer Uranylsalzlösungen auf Rohrzucker berichteten H. Grobmann und F. Rothgießer<sup>126)</sup>. Beim Zusammenbringen von Lösungen dieser Verbindungen geht die Rechtsdrehung des Rohrzuckers allmählich zurück, um schließlich in Linksdrehung überzugehen; wird hierauf die alkalische Uranylzuckerlösung vorsichtig angesäuert, so ist der geschilderte Vorgang der Drehungsänderung in umgekehrter Richtung verfolgbare, bis die Anfangsdrehung des Rohrzuckers wieder erhalten wird. Daß es sich hierbei nicht um einen der Inversion vergleichbaren Vorgang handelt, geht aus der Umkehrbarkeit der Reaktion hervor, vielmehr ist anzunehmen, daß primär eines oder mehrere Komplexsalze gebildet werden, deren hydrolytische Zerlegung Gleichgewichtsänderungen hervorruft. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Gleichgewicht nach der einen Richtung, bei Zusatz von Natronlauge nach der entgegengesetzten Richtung verschoben. Im Anfang ist häufig eine vorübergehende Drehungszunahme nach rechts (*Multirotation*) bemerkbar.

Zur Darstellung der krystallisierten *Aloinose* ließ E. Léger<sup>127)</sup> eine Lösung von *Barbaloin* in salzsaurem Alkohol etwa 5 Monate stehen. Hierbei wurde außer *Aloeemodin* sirupöse *Aloinose* erhalten, die auf dem Wege über das Benzylphenylhydrazon in krystallinischer Form gewonnen werden konnte und sich als identisch mit der d-Arabinose erwies. Nach diesem Befund ist das *Barbaloin*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_9$ , ein Glykosid, das in *Aloeemodin* und d-Arabinose gespalten werden kann. Da das *Isobarbaloin* die gleichen Spaltungsprodukte liefert, muß es ein Stellungsisomeres des *Barbaloins* sein. Über *Aloin* und *Aloeemodin* von Oesterle und Riat vgl. diese Z.<sup>128)</sup>.

<sup>117)</sup> Wiener Monatshefte **31**, 439 (1910) durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1.  
<sup>118)</sup> Compt. r. d. Acad. de sciences **149**, 947 (1910), durch Pharm. Praxis **9**, 59 (1910).  
<sup>119)</sup> Apothekerztg. S. 105 (1910).  
<sup>120)</sup> Pharm. Ztg. **20**, 204 (1910).  
<sup>121)</sup> Compt. r. d. Acad. de sciences **151**, 44 (1910), durch Pharm. Praxis **9**, 433 (1910).

<sup>122)</sup> Ber. Pharm. Ges. **20**, 142 (1910).  
<sup>123)</sup> Z. f. physiol. Chem. **66**, 128 (1910).  
<sup>124)</sup> J. chem. soc. **97**, 1285 (1910).  
<sup>125)</sup> J. chem. soc. **97**, 1776 (1910).  
<sup>126)</sup> Berl. Berichte **43**, 677 (1910).  
<sup>127)</sup> Compt. r. d. Acad. de sciences **150**, 1695 (1910).  
<sup>128)</sup> Diese Z. **23**, 88, 275 (1910).

Nach Untersuchungen von W. H. Kendall<sup>129)</sup> enthielt eine Probe von Palmzucker aus der Cocosnußpalme 88% Rohrzucker, dagegen keinen Invertzucker. In der frischen Colanuß finden sich verschiedene Zuckerarten, die von L. Bourdet<sup>130)</sup> untersucht worden sind. Die Bildung der Pentosane dürften nach den Arbeiten von C. Ravenna und O. Montanari<sup>131)</sup> aus den Zuckerarten erfolgen, da nach Darreichung von Glykose, Fructose und Saccharose eine bemerkenswerte Zunahme des Gehaltes an Pentosanen in Pflanzen konstatiert wurde.

#### Bitterstoffe.

Nach neueren Untersuchungen ist das Pikrotoxin der physiologisch wirksame Bestandteil der Samen von Menispermum cocculus, der Kokkelskörner“ als ein Gemisch zweier Verbindungen, des Pikrotoxinins und des Pikrotins aufzufassen. Die Trennung kann sowohl durch verschiedene Lösungsmittel als auch auf rein chemischem Wege erfolgen. Bei dem Versuche der Chlorierung dieser Verbindungen mittels Phosphor-pentachlorid erhielt Paul Horrmann<sup>132)</sup> durch Wasserabspaltung aus dem Pikrotoxin,  $C_{15}H_{18}O_7$ , ein krystallisiertes Anhydropikrotoxin der Formel  $C_{15}H_{16}O_6$ , das zwei Hydroxylgruppen und ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom besitzt, und sich in eine Anhydropikrotinsäure  $C_{15}H_{16}O_7 + H_2O$  überführen läßt. Nach den Untersuchungen von Angelio F.<sup>133)</sup> läßt sich das Pikrotoxin durch alkalisches Permanganat zu einer Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{18}O_8$ , oxydieren, die als Keton ein Oxim und Semicarbazon liefert. Außer dieser Säure existiert noch eine  $\beta$ -Säure.

Über die Konstitution des  $\alpha$ -Elaterins, des wirksamen Bestandteiles des eingetrockneten Saftes der Früchte von Ecballium Elaterium, berichtet Ch. W. Moore<sup>134)</sup>. Bei der Oxydation der Elaterinsäure wurde ein Diketon der Formel  $C_{24}H_{36}O_5$  erhalten, bei der Zinkstaubdestillation 1,4-Dimethylnaphthalin. Die gewonnenen Resultate sprechen für die von Berg aufgestellte Formel  $C_{25}H_{33}O(OH)_2(CH_3.COO)(COO)$  des Elaterins.

E. Bourquelot und M. Bridel<sup>135)</sup> wiesen in den Wurzeln und Stengeln von Gentiana Pneumonanthe Gentiopikrin nach, das in krystallinischer Form rein erhalten wurde. Aus den vergleichenden Untersuchungen von R. Lochmann<sup>136)</sup> über die chemische Zusammensetzung von Enzianwurzeln geht hervor, daß die kultivierte Wurzel der wildwachsenden ebenbürtig, wenn nicht überlegen ist. Weiter wurde die Zersetzung wirk-

samer Stoffe bei der Lagerung in quantitativer Hinsicht genauer verfolgt mit dem Resultat, daß die Enzianpräparate am besten aus der frischen Droge hergestellt werden.

#### Enzyme.

A. W. van der Haar<sup>137)</sup> berichtet über eine neue Methode der Peroxydasengewinnung. Dieselbe beruht auf einer sehr sorgfältigen Fällung von Kartoffelpreßsaft mit Alkohol in steigender Konzentration. Nach der Dialyse wird die Peroxydase durch vorsichtiges Erwärmen von koagulierbaren Eiweißstoffen befreit. Weiter wurde die Hederaperoxydase als ein Glucoproteid erkannt, eine Tatsache, die für die Chemie der Enzyme von Bedeutung ist. Die von van der Haar beschriebenen Peroxydasen sind im übrigen von einer chemischen Reinheit noch weit entfernt, da sie noch eine Anzahl von Verunreinigungen aufweisen. Ein äsculinspaltendes Enzym und ein fettspaltendes Enzym wurden von W. Sigmund<sup>138)</sup> in Aesculus Hippocastanum nachgewiesen. Das erstgenannte war weder eine Amygdalase, noch eine Lipase und wurde mit dem Namen Äsculase belegt, da es Äsculin in Äsculetin und Glucose spaltete. A. F. Blood<sup>139)</sup> gewann aus den Blättern von Brassica oleracea ein Erepsin, das aus Pepton-Witte oder Casein Tryptophan, aus Pepton-Roche Tyrosin abspaltete, Milch zum Gerinnen brachte und Gelatine verflüssigte, ohne Fibrin, Edestin, Hühner- und Pflanzeneiweiß verdauen zu können. Nach Untersuchungen von A. Wohl und E. Glimm<sup>140)</sup> über die Chemie der Amylase (Diastase) stellt diese einen kolloidalen Katalysator von einem den Eiweißkörpern ähnlichen chemischen Charakter dar, in dem die Säureeigenschaften überwiegen. Die Vorgänge bei der Spaltung der Stärke werden auf physikalisch-chemischer Grundlage erklärt, so soll sich beispielsweise die negativ geladene Stärke und die positiv geladene Amylase beim Zusammentreffen aufeinander kolloidal verteilen, während die nicht mehr kolloidalen Zwischendextrine ebenso wie Maltose an das Enzym gebunden werden. Die Stärkespaltung und Zuckerbildung verläuft je nach der Verteilung des kolloidalen Enzyms zwischen diesen Bindungsmöglichkeiten.

Nach Mitteilungen von L. Rosenthaler<sup>141)</sup> kommt, wie in vielen anderen Pilzen, auch im Mutterkorn ein Enzym vor, das aus einer Amygdalinlösung Blausäure abspaltet, ohne sich jedoch wie das Emulsin der bitteren Mandeln zur Darstellung eines optisch aktiven Benzaldehydcyanhydrins verwenden zu lassen.

Mit den Vorgängen bei der Spaltung von Amygdalin und racemischen Cyanhydrinen durch Emulsin beschäftigten sich neben K. Feist<sup>142)</sup> besonders eingehend L. Rosenthaler<sup>143)</sup>.

<sup>137)</sup> Berl. Berichte **43**, 1321 (1910); diese Z. **23**, 1783 (1910).

<sup>138)</sup> Wiener Monatshefte **31**, 657 (1910).

<sup>139)</sup> J. of Biol. Chem. **8**, 215 (1910); durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1310.

<sup>140)</sup> Biochem. Z. **27**, 349 (1910).

<sup>141)</sup> Apothekerztg. **1**, 5 (1910).

<sup>142)</sup> Ar. d. Pharmacie **248**, 101 (1910); diese Z. **23**, 757 (1910).

<sup>129)</sup> Midl. Drugg. and Pharm. Rev. **44**, 78 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, I, 1622.

<sup>130)</sup> Bll. d. Sciences Pharmacol. **16**, 650 (1910); durch Chem. Zentralbl. 1910, I, 364.

<sup>131)</sup> Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**, II, 202 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1230.

<sup>132)</sup> Berl. Berichte **43**, 1903 (1910).

<sup>133)</sup> Gaz. chim. ital. **40**, I, 391 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 2.

<sup>134)</sup> J. Soc. Chem. Lond. **97**, 1797 (1910).

<sup>135)</sup> J. Pharm. et Chim. **2**, 149 (1910), durch Chem. Zentralbl. 1910, II, 1230.

<sup>136)</sup> Pharm. Post **43**, 397 (1910).

Nach den Angaben des letztgenannten Forschers läßt sich der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über das System Amygdalin-Emulsin folgendermaßen zusammenfassen: Die Vorgänge bei der Einwirkung der obengenannten Verbindungen sind teils spaltende, teils aufbauende. Bei der Spaltung bildet sich zunächst Glykose und Mandelsäurenitrilglykosid, das dann weiter zu Benzaldehyd, Blausäure und Glykose aufgespalten wird. Bei der Synthese vereinigen sich Benzaldehyd und Blausäure zu Benzaldehydeyanhydrin, wobei sich neben d-Nitril auch die inaktive Form bilden kann, deren Entstehung durch Cyanionen katalytisch beschleunigt wird. Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin besteht aus drei Einzelvorgängen, deren jeder unter dem Einfluß eines besonderen Enzyms vor sich geht. Durch die Amygdalase entsteht aus Amygdalin zunächst Mandelnitrilglykosid und  $\alpha$ -Glykose; durch eine  $\beta$ -Glykosidase zerfällt das Mandelnitrilglykosid weiter in  $\alpha$ -Benzaldehydeyanhydrin und  $\beta$ -Glykose; die Zerlegung des  $\alpha$ -Benzaldehydeyanhydrins endlich erfolgt unter dem Einfluß einer Oxynitrilase, wobei Blausäure und Benzaldehyd entstehen.

#### Farbstoffe.

Über den Abbau des Chlorophylls durch Alkalien berichten R. Willstätter und H. Fritzsche<sup>143</sup>). Das Chlorophyllinkalium wird als luftbeständiges blaugrünes krystallinisches Pulver beschrieben, es liefert mit methylalkoholischem Kali das ebenfalls krystallisierte Glaukophyllin und weiter Rodophyllin, eine Dicarbonsäure; bei weiterem Erhitzen mit alkoholischem Kali entstehen zwei Monocarbonsäuren, das Pyrrhophyllin und das Phyllophyllin, deren Kaliumsalze schöne, dunkelrote bzw. violette Prismen darstellen.

Nach den Untersuchungen über den Farbstoff der Kermes, einer auf der Kermes- eiche lebenden Schildlaus (*Coccus ilicis*), die von O. Dimroth<sup>145</sup>) in Ergänzung der Arbeiten von Heise ausgeführt wurden, liefert der Abbau der Kermessäure,  $C_{18}H_{12}O_8$ , dieselben Spaltungsprodukte, die aus dem Carmin, dem Farbstoff der Cochenille, erhalten worden sind. Bei der Oxydation entsteht Nitrococcussäure, aus dem Kermessäuretrimethylester wie aus dem Carminsäuredimethylester bildet sich ein Methyleochenillesäureester, so daß also die nahe Verwandtschaft der beiden natürlichen Farbstoffe als sicher bewiesen erachtet werden kann. [A. 13.]

### Der Wärmeeffekt beim Entstehen von Cementklinker<sup>1</sup>).

Von D. TSCHERNOBAEFF.

(Eingeg. 17.1. 1911.)

Die Frage über die Bildungswärme des Zementklinkers begann hauptsächlich erst dann bei

den Technikern Interesse zu erregen, als nach Einführung des Drehrohrofens die Möglichkeit einer exakteren Berechnung des zum Zementbrennen nötigen Wärmeverbrauches an die Hand gegeben war.

Gegen den Drehrohrofen wandte man zuerst seinen großen Brennstoffverbrauch ein, andererseits aber mußte man mit den Vorteilen rechnen, die derselbe zur Vereinfachung der Produktion mit sich brachte. In einer Abhandlung: „Drehrohrofen in der Zementindustrie“, meinte Th. Klebe: „Wir können uns keine günstigere Vorrichtung zum tieferen Studium des Zementbrandes denken, als den Drehrohrofen.“ Es entstand daher eine Reihe von Forschungen, die sich mit dem Studium der Wärmebilanz des Drehrohrofens befaßten. Bei diesen Untersuchungen mußten alle Forscher naturgemäß auf die Frage des Wärmeeffektes der Reaktionen selber stoßen, welche im Ofen bei der Zementbildung aus der Rohmasse vor sich gehen. Von diesen Reaktionen ist nur die Spaltung des kohlensauren Kalkes und des kohlensauren Magnesiums in Kohlensäure und entsprechendes Kalk- und Magnesiumoxyd genau studiert worden. Bekanntlich wird diese Spaltung von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet. Der thermische Effekt aller übrigen im Prozesse stattfindenden Reaktionen läßt sich schwierig berechnen, da wir bis jetzt die nähere Zusammensetzung des Zementes noch nicht kennen. Als erste Annäherung nimmt man gewöhnlich in solchen Fällen die Wärme an, welche bei Bildung der Kalk- und der Magnesiasilicate entsteht.

So nimmt Dr. W. Richavels<sup>2</sup>) nach Berthelot an, daß sich bei der Zementbildung 591 Cal. pro Kilogramm CaO und 827 Cal. pro Kilogramm MgO entwickeln, woraus er dann weiter berechnet, daß auf 3 950 000 Cal., die im Ofen aus den Brennstoffen entstehen, noch 71 400 Cal. von der Bildung der Silicate hinzukommen, d. h. 18% der Wärme, die vom Heizstoffe geliefert sind. Naske<sup>3</sup>) nimmt auf Grund der Zahlen von Le Chatelier für die Bildungswärme des Zementes +149 Cal. pro Kilogramm  $CaCO_3$ . Dagegen glaubt Spackmann<sup>4</sup>), daß die bei dieser Reaktion abgegebene Wärmemenge sehr klein wäre, ja er hält sogar eine Wärmeabsorption für möglich.

Infolge dieser Meinungsverschiedenheiten fand ich es interessant, mich mit der direkten Wärmebestimmung der Zementbildung zu befassen, um so mehr, da man zu den auf Grund der Bildungswärme von Silicaten abgeleiteten Zahlen kein besonderes Vertrauen haben kann, weil die hier vorkommenden Reaktionen kompliziert sind und bisher wenig studiert wurden.

Als einzige Methode für diesen Zweck kommt das Verfahren von Le Chatelier in Betracht, welches er zur Bestimmung der beim Entstehen von Silicaten<sup>5</sup>) sich entwickelnden Wärme empfiehlt, mit dem ich Gelegenheit hatte, mich näher bekannt zu machen<sup>6</sup>). Die Methode besteht darin,

<sup>2</sup>) Th. Klebe, „Der Drehrohrofen in der Zementindustrie.“

<sup>3</sup>) Naske, Portlandzementfabrikation.

<sup>4</sup>) Th. Klebe l. c.

<sup>5</sup>) Compt. r. d. Acad. de sciences 120, 625; 122, 82.

<sup>6</sup>) Rev. de Metallurgie 1905, II, Nr. 10.

<sup>143</sup>) Ar. d. Pharmacie 248, 105 (1910), 248, 535 (1910).

<sup>144</sup>) Liebigs Ann. 371, 33 (1910).

<sup>145</sup>) Berl. Berichte 43, 1387 (1910); diese Z. 23, 988, 2448 (1910).

<sup>1</sup>) Übersetzt von Dr. Ch. Chorower, Barcelona.