

Über sämtliche hier aufgezählte patentierte Methoden sind allerdings praktische Ergebnisse bis jetzt noch nicht an die Öffentlichkeit gelangt. —

Zur Kenntnis der Kautschukharze.

2. Abhandlung.

Von F. WILLY HINRICHSEN und
JULIUS MARCUSSON.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt
zu Groß-Lichterfelde.)

Nach Versuchen von H. Quensell.

(Eingeg. d. 9./3. 1911.)

In der ersten Mitteilung über den im Titel genannten Gegenstand¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Untersuchung der optischen Aktivität der sogenannten Kautschukharze, d. h. der acetonlöslichen Kautschukbestandteile, unter Umständen gewisse Rückschlüsse auf die Herkunft harzhaltiger Kautschuksorten zu gestatten vermag. Die optische Prüfung einer Reihe von Kautschukharzen hatte nämlich ergeben, daß die weitaus meisten der untersuchten Kautschuksorten mehr oder weniger stark optisch aktive Harze lieferten, während im Gegensatz hierzu die acetonlöslichen Bestandteile gerade der technisch wertvollsten, aus Heveaarten stammenden Sorten Para- bzw. Ceylonkautschuk sich als optisch inaktiv erwiesen. Wir konnten ferner nachweisen, daß zwischen Para- und Ceylonkautschuk einerseits und den übrigen Sorten andererseits erhebliche Unterschiede auch in bezug auf Verseifbarkeit beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge nach dem Verfahren von Spitz und Hönig bestanden, indem die optisch aktiven Harze durch geringe, die acetonlöslichen Anteile von Para- und Ceylonkautschuk durch hohe Verseifbarkeit ausgezeichnet waren. Die Prüfung der verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile für sich auf optische Aktivität ergab ferner, daß ausschließlich die unverseifbaren Anteile optische Aktivität aufwiesen, und zwar war demgemäß die spezifische Drehung der unverseifbaren Bestandteile für sich in den weitaus meisten Fällen größer als die der ursprünglichen Gesamtharze. Endlich konnte noch wahrscheinlich gemacht werden, daß die eigentlichen Träger der optischen Aktivität in den unverseifbaren Bestandteilen mit dem Kautschukkohlenwasserstoffe selbst in keiner Beziehung stehen, sondern daß ausschließlich die Begleitstoffe des Kautschuks im Latex die Aktivität bedingen.

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Beobachtungen bedurften insofern noch sehr der Ergänzung, als sich die Untersuchungen im ganzen nur auf 15 verschiedene Harzproben erstreckten. Wir sprachen daher bereits in der erwähnten Arbeit die Bitte aus, uns durch Übersendung möglichst verschiedener Harze aus technisch verwendeten Kautschuksorten die weitere Fortsetzung unserer Untersuchungen und Durchführung der aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten zu ermöglichen. Unserem Wunsche kamen die Vereinigten Gummiwarenfabriken Har-

burg-Wien in Harburg freundlichst nach, indem sie uns für die weiteren Untersuchungen 26 Proben Harze und Rohkautschuk zur Verfügung stellten. Wir möchten nicht versäumen, auch an dieser Stelle dem genannten Werke, speziell Herrn Generaldirektor Hoff unsern herzlichsten Dank für die liebenswürdige Unterstützung auszusprechen.

Die Prüfungen wurden in gleicher Weise, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, ausgeführt. Die in der folgenden Tabelle 1 zuerst aufgeführten 15 Proben waren uns unmittelbar im extrahierten Zustande eingesandt worden. Sie wurden, da sie meist kleine Mengen Alkohol von der Extraktion her enthielten, in der Regel erst eingedampft, dann mit Benzol aufgenommen und, falls erforderlich, zur Aufhellung mit Fullererde gekocht. Die Proben 16—26 wurden von uns selbst aus den eingesandten Rohkautschukproben durch mehrstündiges Ausziehen mit Aceton gewonnen und nach entsprechender Behandlung, wie eben erwähnt, in benzolischer Lösung untersucht. Die Bezeichnungen entsprechen den Angaben der Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien.

Die optischen Messungen erfolgten im 10 cm-Rohr in dem gleichen Polarisationsapparate (nach Landolt-Lippich), der auch zu den früheren Untersuchungen benutzt worden war. Der Inhalt des Röhrchens wurde nach Beendigung der Ablesung im gewogenen Schälchen eingedampft und der Rückstand zur Ermittlung der Konzentration gewogen.

Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle 1 (Seite 726) zusammengestellt.

Wie aus den früheren Beobachtungen geht auch aus der umstehenden Tabelle hervor, daß die weitaus meisten Kautschukharze optische Aktivität aufweisen. Ausnahmen bilden lediglich die Harze aus Para, Mattogrosso und aus Caucho balls. Während Para und Mattogrosso ebenso wie die früher untersuchten Para- und Ceylonsorten in der Hauptsache wahrscheinlich aus Heveaarten gewonnen werden, sind die Stammpflanzen der Caucho balls weniger sicher bekannt. Immerhin ist es wahrscheinlich, daß zum mindesten teilweise auch hierfür Heveaarten neben vornehmlich Castilloa und anderen in Frage kommen. Zur Aufklärung der Frage, ob ausschließlich die aus Heveaarten stammenden Kautschuksorten optisch inaktive Harze liefern, ist jedenfalls noch weiteres Material erforderlich.

Bemerkenswert ist ferner, daß z. B. Manaos und Cameta, die doch ebenfalls in der Regel aus Heveen gewonnen werden, aber gutem Parakautschuk doch an Wert nachstehen, wohl infolge Gegenwart von Verunreinigungen ebenfalls aktive Harze aufweisen. Auch ist auffällig, daß die von uns selbst aus Peruvian balls ausgezogenen Harze im Gegensatz zu der von uns untersuchten Probe Harz aus Caucho balls optisch aktiv waren, während bei Mattogrosso das Umgekehrte der Fall war. Diese geringen, an sich nicht wesentlichen Unstimmigkeiten sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Handelsbezeichnungen nicht ohne weiteres sichere Rückschlüsse auf die botanische Herkunft der Materialien zulassen, worauf besonders Dieterich mehrfach hingewiesen hat. Für weitere Untersuchungen wird besonderer Wert auf Proben, deren botanische Herkunft einwandfrei feststeht, gelegt werden müssen.

¹⁾ Hinrichsen und Marcusson, diese Z. 23, 49 (1910).

Tabelle 1.
Optische Aktivität von Kautschukharzen.

Nr.	Material	Harz g	Benzol cem	Konzen- tration	Gefundene Drehung x°	Spezifische Drehung y°
1.	Aruvimi	0,7573	9,13	0,0830	+2,59	+31,2
2.	Cameta	0,7965	9,13	0,0872	+2,74	+31,4
	„	0,4615	9,13	0,0505	+1,85	+36,6
	„	0,4120	9,13	0,0451	+1,68	+37,2
3.	Caucho balls			optisch inaktiv		
4.	Gambia	0,2038	9,13	0,0223	+0,37	+16,55
	„	0,2116	9,13	0,0232	+0,30	+12,9
	„	0,4595	9,13	0,0503	+0,62	+12,3
5.	Guayule	0,1171	9,13	0,0128	+0,15	+11,7
6.	Java	0,9660	9,13	0,1059	+6,62	+62,9
	„	0,7945	9,13	0,0870	+5,52	+63,5
7.	Kongo	0,6255	9,13	0,0684	+1,77	+25,8
	„	0,6469	9,13	0,0709	+1,82	+25,7
8.	Loanda	0,4200	9,13	0,0460	+1,02	+22,2
9.	Madagaskar	2,1203	9,13	0,2322	+8,19	+35,3
	„	1,7000	9,13	0,1862	+6,67	+35,8
10.	Manaos	0,0712	9,13	0,0079	+0,18	+23,0
11.	Manicoba	0,1260	9,13	0,0138	+0,38	+27,5
	„	0,1105	9,13	0,0121	+0,33	+27,2
12.	Massai	0,2772	9,13	0,0304	+0,64	+21,0
	„	0,1775	9,13	0,0194	+0,37	+19,0
13.	Mattogrosso	0,1457	9,13	0,0159	+0,74	+46,4
14.	Para			optisch inaktiv		
15.	Pontianac	0,1990	9,13	0,0218	+1,08	+49,6
16.	Aruvimi	1,0636	9,13	0,1164	+4,14	+35,5
17.	Cameta negroheads	0,1320	9,13	0,0144	+0,26	+18,0
18.	Kassai	0,2130	9,13	0,0233	+0,32	+13,7
	„	0,3334	9,13	0,0365	+0,61	+16,7
19.	Schwarz. Kongo	0,2300	9,13	0,0252	+0,85	+33,7
20.	Madagaskar	1,1550	9,13	0,1266	+4,80	+37,9
21.	Manaos negroheads	0,0540	9,13	0,0059	+0,08	+13,5
22.	Manicoba negroheads	0,4023	9,13	0,0441	+1,89	+42,8
23.	Massai niggers	0,2740	9,13	0,0300	+0,49	+16,3
24.	Mattogrosso			optisch inaktiv		
25.	Peruvian balls	0,2934	9,13	0,0321	+1,25	+38,9
26.	Thimbles	0,2271	9,13	0,0248	+0,55	+22,1
	„	0,0249	9,13	0,0249	+0,63	+25,2

Wir gingen nunmehr dazu über, in Anlehnung an die früheren Versuche die Verseifbarkeit der Harzsorten festzustellen und die optische Aktivität der unverseifbaren Bestandteile für sich zu ermitteln.

Die Ergebnisse der Versuche über Verseifbarkeit der Harze sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt, deren Nummern den in Tabelle 1 untersuchten Proben entsprechen.

Tabelle 2.

Verseifbarkeit von Kautschukharzen:

Nr. des Versuchs	Kautschukharz	Gehalt der Probe an un- verseifbar. Bestandteilen %
1.	Aruvimi	99,5
2.	Cameta	98,0
3.	Caucho balls	{ wegen Mangels an Ma- terial nicht untersucht
4.	Gambia	87
5.	Guayule	57
6.	Java	98
7.	Kongo	wie bei Probe 3
8.	Loanda	98
9.	Madagaskar	wie bei Probe 3
10.	Manaos	72
11.	Manicoba	79
12.	Massai	83
13.	Mattogrosso	95
14.	Para	56
15.	Pontianac	77
24.	Mattogrosso	78

Auch hier zeigte sich also wieder, daß das Harz aus Parakautschuk die größte Verseifbarkeit von allen untersuchten Proben aufwies.

Die Bestimmung der optischen Aktivitäten der unverseifbaren Harzanteile für sich ergab die folgenden in Tabelle 3 (Seite 727) zusammengestellten Werte.

Auch hier findet sich, wie der Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle 3 lehrt, die frühere Beobachtung bestätigt, daß in der Regel die Aktivität der unverseifbaren Anteile für sich die Drehung der ursprünglichen Gesamtharze übertrifft. Eine auffällige Ausnahme bildet nur das Harz aus Manicobakautschuk, dessen unverseifbare Bestandteile im Gegensatz zu dem ursprünglichen Harze überhaupt keine deutliche Aktivität mehr zeigen. Da, wie ein besonderer Versuch lehrte, auch die verseifbaren Anteile inaktiv waren, so mußte demnach in diesem Falle durch das Kochen mit alkoholischer Lauge Racemisierung der die Aktivität bedingenden Bestandteile eingetreten sein.

Zu der Beobachtung, daß das Pontianacharz starke Aktivität aufweist, ist folgendes zu bemerken: Die von uns untersuchte Probe stellte ein rein weißes Material von krystallinischer Beschaffenheit dar. Da dieses Harz in großen Mengen vorkommt — in dem Handelsprodukte Pontianac sind durchschnittlich etwa 70—80% Harz ent-

Tabelle 3.

Optische Aktivität der unverseifbaren Anteile von Kautschukharzen:

Nr. des Versuchs	Material	Harz g	Benzol ccm	Konzentration	Gefundene Drehung α°	Spezifische Drehung α°	Spezifische Drehung ursprüngliche Drehung der Gesamtharze
1. Aruvimi		0,4308	9,13	0,0472	1,49	31,6	31,3
2. Cameta		0,4985	9,13	0,0546	2,03	37,2	36,9
3. Caucho balls				nicht bestimmt			
4. Gambia		0,1872	9,13	0,0205	0,28	13,7	12,6
5. Guayule		0,3512	9,13	0,0385	0,59	15,4	11,7
6. Java		0,4690	9,13	0,0514	3,45	67,2	63,2
7. Kongo		0,5500	9,13	0,0602	1,47	24,4	25,7
8. Loanda		0,1858	9,13	0,0203	0,48	23,6	22,2
9. Madagaskar		0,7630	0,13	0,0836	3,34	39,9	35,6
10. Manaos		0,0460	9,13	0,0050	0,14	27,7	23,0
11. Manicoba				optisch inaktiv			
12. Massai		0,1524	9,13	0,0167	0,35	21,0	20,0
13. Mattogrosso		0,2750	9,13	0,0301	1,58	53,5	46,4
14. Para				nicht untersucht			
15. Pontianac		0,3958	9,13	0,0433	2,48	57,2	49,6
16. Aruvimi		1,3148	9,13	0,1445	5,49	38,1	35,5
17. Cameta negroheads		0,0540	9,13	0,0060	0,21	35,5	18,0
18. Kassai		0,1545	9,13	0,0170	0,27	15,0	15,2
19. Kongo (schwarzer)		0,2170	9,13	0,0238	0,72	30,3	33,7
20. Madagaskar		0,4202	9,13	0,0461	2,01	43,7	37,9
21. Manaos negroheads		0,1122	9,13	0,0123	0,17	14,0	13,5
22. Manicoba negroheads		0,2155	9,13	0,0237	1,12	47,5	42,8
23. Massai niggers		0,1120	9,13	0,0123	0,21	17,1	16,3
24. Mattogrosso		—	—	—	—	—	—
25. Peruvian balls		0,1545	9,13	0,0170	0,69	40,7	38,9
26. Thimbles		0,2000	9,13	0,0220	0,55	25,1	23,7

halten, während der Rest aus Kautschuk besteht, der aber trotz seiner geringen Menge technische Verwendung findet —, sind schon mehrfach Untersuchungen über diesen Stoff ausgeführt und veröffentlicht worden. So hat Weber²⁾ als Hauptbestandteil einen Körper vom F. 161° isoliert, dem er auf Grund der Analyse (78,18% Kohlenstoff, 9,19% Wasserstoff und 12,63% Sauerstoff) die Formel $C_9H_{12}O$ zuschrieb. Ein zweiter Körper sollte der Analyse nach die Formel $C_4H_{10}O$ besitzen. Alexander³⁾, der die Weberschen Ergebnisse nachprüfte, erhielt abweichende Werte. In analysenreinem Zustande konnte nur eine Substanz vom Schmelzpunkte 161° gewonnen werden, deren Analyse 84,25% Kohlenstoff, 11,41% Wasserstoff und 4,34% Sauerstoff ergab. Auf Grund dieser Zahlen schrieb Alexander der Verbindung die Formel $(C_{10}H_{16})_5O_2$ zu. Ähnliche Zahlen gaben übrigens Tschirch und Müller⁴⁾ für einen von ihnen als β -Danialban bezeichneten Harzbestandteil an, den sie aus Mozambique balls von Mikindani (Deutsch-Ostafrika) isoliert hatten. Der Schmelzpunkt lag bei 149°. Die Zusammensetzung war 84,77% Kohlenstoff, 11,57% Wasserstoff und 3,66% Sauerstoff. Auf Grund dieser Analyseergebnisse nahmen Tschirch und Müller für den untersuchten Körper die Formel $(C_{10}H_{16})_3O$ an. Die beiden letzten Formeln haben das gemeinsame, daß sie als Oxydationsprodukte des Kautschukkohlenwasserstoffes erscheinen. Nach dem, was in der ersten Mitteilung über Kautschukharze von uns wahrscheinlich gemacht worden war, daß nämlich

die Derivate des Kautschuks selbst inaktiv sind, als Träger der optischen Aktivität also ausschließlich Begleitstoffe des Kautschuks in Frage kommen, war nun zu schließen, daß so stark aktive Körper wie die unverseifbaren Anteile des Pontianacharzes zum Kautschukkohlenwasserstoff selbst jedenfalls in keiner Beziehung stehen könnten. Von diesem Gesichtspunkte aus beschäftigten wir uns noch weiter mit der Prüfung der Eigenschaften der genannten Substanz.

Der Schmelzpunkt, der anfänglich bei etwa 140° lag, stieg beim Umkrystallisieren der unverseifbaren Anteile des Harzes aus wässrigem Alkohol allmählich auf 158°. Doch zeigte sich bereits beim Umkrystallisieren, daß neben dem Hauptbestandteil vom F. 158° noch andere schwerlösliche Verbindungen zugegen sein mußten. Die Analyse ergab in naher Übereinstimmung mit den Zahlen von Alexander sowie von Tschirch und Müller für Kohlenstoff 84,6 und 84,2%, für Wasserstoff 12,2 und 12,0%. Das Molekulargewicht ergab sich nach der Gefrierpunktmethode im Beckmannschen Apparate bei Anwendung einer benzolischen Lösung in zwei Versuchen zu 372 und 393. Schon durch dieses Ergebnis war die Annahme Alexanders, daß eine Verbindung $(C_{10}H_{16})_5O_2$ entsprechend einem Molekulargewicht 712 vorläge, als unhaltbar erwiesen. Nach den von uns erhaltenen Ergebnissen lag es vielmehr am nächsten, anzunehmen, daß ein Alkohol der Cholesterinreihe, d. h. ein Phytosterin vorläge. Mit der Möglichkeit der Gegenwart derartiger Stoffe in Pflanzensäften mußte ja, wie bereits in der vorhergehenden Mitteilung hervorgehoben, jedenfalls gerechnet werden. Für Cholesterin selbst würde sich entsprechend der Formel $C_{27}H_{46}O$ der Gehalt an Kohlenstoff zu 84,0, an Wasserstoff zu 11,9% und

2) Gummiztg. 17, 397 (1903).

3) Gummiztg. 17, 867 (1904).

4) Tschirch, „Die Harze usw.“, Bd. I, S. 1027, 2. Aufl. Leipzig 1906.

das Molekulargewicht zu 386 berechnen. Zugunsten unserer Annahme sprach die Beobachtung, daß die von uns aufgefundenen Substanz gewisse phytosterinartige Reaktionen gab. Cholesterin selbst und die meisten bekannten Phytosterine konnten aber nicht in Betracht kommen, weil sie nach links drehen. Von rechts drehenden Verbindungen besitzt das Isocholesterin zwar annähernd ebenso große spezifische Drehung wie der von uns untersuchte Körper ($[\alpha]_D^{20} = +60^\circ$), schmilzt aber bereits bei 138° .

Beim Durchsuchen der Literatur nach anderen rechtsdrehenden Phytosterinen wurden wir auf Arbeiten von Cohen⁵⁾ aufmerksam, der ebenfalls Pontianac (Bresk) untersucht hatte und aus den unverseifbaren Bestandteilen die phytosterinartigen Verbindungen Lupeol sowie α - und β -Amyrinacetat isoliert hatte. Dr. P. Alexander hatte die Freundlichkeit, uns ferner darauf aufmerksam zu machen, daß schon vor Cohen die optische Aktivität von Harz aus Bresk durch Sack und Tollens⁶⁾ festgestellt worden ist. Letztere Forscher haben als Hauptbestandteil einen Alkohol, den sie „Alstol“ nannten. Ferner beschrieben sie noch zwei andere Verbindungen „Alstonin“ und „Isoalstonin“, deren Existenz Cohen aber nicht bestätigen konnte. Aus dem sogenannten Alstol konnte Cohen nach Benzoylieren und fraktioniertem Krystallisieren die drei vorher erwähnten Verbindungen gewinnen.

Auf Grund dieser Arbeiten sahen wir von der weiteren Untersuchung des Pontianacharzes ab.

Immerhin beweisen die beschriebenen Versuche von neuem, daß die Prüfung auf optische Aktivität gute Anhaltspunkte für die Entscheidung der Frage zu geben vermag, ob ein Kautschukharz aus Oxydationsprodukten des Kautschuks oder aus Stoffen besteht, die mit dem Kautschukkohlenwasserstoff unmittelbar in keiner Beziehung stehen.

Bereits in der früheren Arbeit ist an einigen Beispielen gezeigt worden, daß auch für vulkanisierte Materialien die gleichen Beziehungen hinsichtlich der optischen Aktivität bestehen bleiben wie bei den Harzen aus Rohkautschuk. Um zu entscheiden, ob und inwieweit es möglich ist, durch Messung der optischen Aktivität festzustellen, ob ein Material aus Parakautschuk hergestellt ist oder nicht, wurden folgende Versuche ausgeführt: Von den Siemens-Schuckert-Werken wurden uns vier verschiedene vulkanisierte Mischungen zur Verfügung gestellt, deren Zusammensetzung uns nicht bekannt war, deren Mischungsverhältnisse aber im geschlossenen Kuvert uns übergeben wurden. Die Versuche wurden in der früher schon angedeuteten Weise derart ausgeführt, daß zunächst die Harze mit Aceton ausgezogen, der nach dem Verdampfen des Acetons verbleibende Rückstand aus der Acetonlösung mit $\frac{1}{2}$ -n. alkoholischer Natronlauge verseift und die unverseifbaren Anteile nach Spitz und Hönig für sich isoliert wurden. Sie wurden in Benzol aufgenommen und, gegebenenfalls nach Aufhellen mit Fullererde, im Polarisationsapparate geprüft. Hierbei ergaben sich folgende Zahlen:

⁵⁾ Ar. d. Pharmacie **245**, 236 (1907); **246**, 520 (1908).

⁶⁾ Berl. Berichte **37**, 4110 (1904).

Tabelle 4.

Optische Aktivität von Harzen aus vulkanisiertem Kautschuk:

Bezeichnung d. Probe	Harz g	Benzol ccm	Konzentration	Gefund. Drehung $^\circ$	Spezif. Drehung $^\circ$
I			optisch inaktiv		
II	0,0480	9,13	0,0052	+0,20	+38,1
	0,0850	9,13	0,0093	+0,38	+40,8
	0,0825	9,13	0,0091	+0,36	+39,8
III	0,0152	9,13	0,0017	+0,06	+35,2
IV	0,0588	9,13	0,0064	+0,23	+36,2

Hiernach war zu schließen, daß nur Probe I aus reinem Parakautschuk hergestellt war, während die übrigen Mischungen Kautschuk anderer Herkunft enthalten mußten. In der Tat waren, wie nach beendeter Prüfung festgestellt wurde, folgende Mischungen eingesandt worden:

Tabelle 5.

Mischungsverhältnisse der vulkanisierten Proben

Bezeichnung d. Materials	Gehalt an		
	Kautschuk	Schwefel	Füllstoffen
I	34 % Para	2%	64%
II	34 % Kongo	2%	64%
III {	27,2% Para	2%	64%
+ 6,8% Kongo			
IV {	6,8% Para	2%	64%
+ 27,2% Kongo			

Nur Probe I enthielt demnach reinen Parakautschuk, während alle übrigen Mischungen Kongo-kautschuk enthielten. Wie aus den Zahlen des Materials III hervorgeht, genügt schon der Ersatz von $\frac{1}{5}$ des Gesamtkautschuks durch Kongo, entsprechend 6,8% Kautschuk auf die Gesamtmischung bezogen, um auf optischem Wege nachzuweisen, daß kein reiner Parakautschuk vorliegt. Naturgemäß wird das Verfahren unter Umständen versagen können, sobald als Beimischung vorher entharzter Kautschuk anderer Herkunft benutzt wurde. Doch wird es jedenfalls in vielen Fällen gute Dienste leisten.

Wir möchten nicht verfehlen, den Siemens-Schuckert-Werken, besonders Herrn Dr. von Eicken und Herrn Dr. Fuchs, für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank auszusprechen.

Erwähnt sei schließlich noch, daß in einigen der von uns untersuchten Harze, die wir bereits im ausgezogenen Zustande von den Vereinigten Gummiwarenfabriken Harburg-Wien zugesandt erhielten, Niederschläge enthalten waren, die sich in Benzol nicht lösten (die Harze waren anscheinend mit Alkohol ausgezogen worden). Diese Bestandteile, die bei Massai und Gambiakautschuk näher untersucht wurden, ergaben auffallenderweise Linksdrehung, wie aus der folgenden kleinen Tabelle hervorgeht:

Tabelle 6.

Optische Aktivität der benzol-unlöslichen Harzanteile:

Material	Harz g	Benzol ccm	Konzentration	Gefund. Drehung	Spezif. Drehung
Massai	0,0736	9,13	0,0081	-0,12°	-14,8°
Gambia	0,0458	9,13	0,0050	-0,11°	-21,9°

Zu weiterer Untersuchung reichten leider die geringen Mengen, die uns von diesen Substanzen zur Verfügung standen, nicht mehr aus. Auch aus Kongoharz konnte eine kleine Menge einer linksdrehenden Verbindung isoliert und aus Alkohol umkristallisiert werden. Der Schmelzpunkt lag sehr hoch, bei 271°. Die Elementaranalyse ergab 72,9 und 71,6% Kohlenstoff (vor dem Umkristallisieren) und 10,6 und 10,8% Wasserstoff. Diese Zahlen entsprechen annähernd den Analysenergebnissen, die Tschirch und Müller bei der Untersuchung des Harzes aus Mozambique balls von Mikindani (Deutsch-Ostafrika) für den α -Danialban genannten Bestandteil erhalten hatten. Hierbei betrug der Kohlenstoffgehalt 72,13%, der Wasserstoffgehalt 11,81%, woraus Tschirch und Müller auf die Formel $C_6H_{12}O$ schließen. Der Schmelzpunkt lag allerdings bei 178°.

Die Untersuchungen müssen noch nach verschiedenen Richtungen, besonders mit Material genau bekannter botanischer Herkunft, fortgesetzt werden. Die bisherigen Ergebnisse seien im folgenden noch einmal kurz zusammengefaßt:

1. Die Kautschukharze besitzen zum weitaus größten Teile optische Aktivität. Ausnahmen bilden nur wenige, vorwiegend aus Heveaarten stammende Sorten wie Parakautschuk.

2. Die optisch aktiven Harze weisen in der Regel hohe Gehalte (über 50%) an unverseifbaren Anteilen auf. Die Aktivität reichert sich in den unverseifbaren Bestandteilen an.

3. Die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten auch für vulkanisierte Materialien.

4. Als Träger der Aktivität kommen nur die Begleitstoffe des Kautschuks in Frage. Die Derivate (Oxydationsprodukte) des Kautschukkohlenwasserstoffes selbst sind optisch inaktiv. [A. 52.]

Jahresbericht über die neuen Arzneimittel des Jahres 1910.

VON FERDINAND FLURY.

(Schluß von Seite 680.)

Heilmittel für die Stoffwechsel- und Kreislauforgane.

Zur Behandlung von Gallensteinen, Leberleiden und dgl. sind bestimmt das Choliton von Ringler, eine brausende Mischung von Mineralsalzen und Pflanzensäuren, das Bilsan der gleichnamigen G. m. b. H. in Berlin, eine aromatische Rhabarbertinktur, das Antifellin, eine Lösung von Salicylsäure, Karlsbader und Neuenahrer Salz mit Pflanzenauszügen, das Choleglycerin, ein mit Pankreasferment und Pepsin versetztes Glycerin. Auch unter der Bezeichnung „Non frustra“ verbirgt sich ein vom „Laboratorium für Therapie“ in Dresden-A. aus Pflanzenextrakten hergestelltes Gallensteinmittel. Als Abführmittel, speziell bei Störungen des Dickdarmes, werden neuerdings die Gallensäuren empfohlen.

Als Bandwurmmittel sollen nach J. Grim die Kerne der aus Niederländisch-Indien stammenden Pflanze *Laboe Merrah* mit gu-

tem Erfolge verwendbar sein. Morgens nüchtern werden etwa 500 geschälte Kerne genommen, worauf in den meisten Fällen der Wurm ohne unangenehme Begleiterscheinungen abgeht. Ein filicinfreies Bandwurmmittel, dessen Bestandteile nicht bekannt sind, wird von Funk in Radebeul unter dem Namen Triela auf den Markt gebracht. Ebenfalls frei von Filixsäure ist das Bandwurmmittel Solitaenia von Leo in Dresden, ein kakaoartiges, aromatisches Pulver, das im wesentlichen aus entbitterter Granatrinde und Ricinusöl besteht. In der Wurmchokolade Veril von H. v. Gimborn wurde von E. Richter das Pulver der Arecanuß nachgewiesen, in dem Wurmmittel von Wicke sind Kamala und Kossoblüten die wesentlichen Inhaltstoffe.

Zur Heilung von Blasenleiden, harnsaurer Diathese und hierher gehörigen Krankheiten sollen Verwendung finden das Hydrolithin, ein künstliches Lithiumwasser, das außer Lithium und Kochsalz noch Kalksalze enthält, weiter das Sillin, ein „Hexamethylen-tetramincitrosilicat“, das ebenfalls in Form von Mineralwasser zu nehmen ist, und noch zahlreiche Urotropinersatzmittel, wie Hexametin usw.

Der Behandlung des Diabetes gewidmet sind das aus den Samen von *Syzygium Jambolana* bestehende Diamin, dann die Diabetespillen von A. Heinemann in London, zu deren Herstellung die Oxydasen und Peroxydasen der Hefe der *Beta vulgaris*, *Cochlearia* und *Cucurbita* zusammen mit Peroxyden und Carbonaten von Lithium und den anderen Alkalien Verwendung finden; das Pankreas-Hormon, durch welches die Zuckerausscheidung wesentlich herabgesetzt werden soll, das aber nach neueren Untersuchungen von Forsbach auch recht schwere Erscheinungen hervorzurufen vermag; das Sarton, ein neues Nährpräparat für Zuckerkrankte aus Sojabohnenmehl, dem nach einem besonderen Verfahren der Elberfelder Farbenfabriken fast alle Kohlehydrate und die unangenehm schmeckenden Stoffe entzogen sind; das Herban, ein Tee für Zuckerkrankte, der die *Herba Syzygii Jambolani*, nach anderen *Folia Boldo* enthalten soll; die zahlreichen Diabetikergebäcke, die mehr oder weniger Pflanzeneiweiß, Butterfett, Mandelöl neben möglichst wenig Kohlehydraten enthalten. Allen diesen Mitteln kommt im wesentlichen nur eine symptomatische Bedeutung zu, da ein wirkliches Heilmittel gegen die Zuckerkrankheit bis heute noch nicht existiert.

Laxantia.

Außerordentlich groß ist auch in diesem Berichtsjahr die Anzahl der neu erschienenen Abführmittel, ohne daß sich unter ihnen viele besonders originelle Neuheiten befinden. Von besonderem Interesse durch die Art seiner Anwendung ist das Phenoltetrachlorphthalein, das in subcutaner Injektion schwach aber anhaltend und schmerzlos wirkt. Es wird nach einem amerikanischen Patent Nr. 939 075 von Parke, Davis & Co. in Detroit aus Tetrachlorphthalsäure, Schwefelsäure und Phenol gewonnen und stellt ein farbloses, wasserunlösliches Kristallpulver dar, das mit Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten rot, in