

3. Dr. Wilh. Schupp, Dresden: „Die photomechanische Trockenplatte und ihre Anwendung.“

4. Dr. G. Bonwitt, Berlin: „Über Kinos.“

Fachgruppe für chemisch-technologischen Unterricht

1. Geschäftsbericht.

2. Kassenbericht, Wahl der Rechnungsprüfer, Entlastung des Vorstandes, Voranschlag für 1913. Festsetzung des Mitgliedsbeitrages für 1913.

3. Vorstandswahl; es scheiden satzungsgemäß aus die Herren Geh. Rat Bunte, Prof. Buchner, Prof. Lepsius.

4. H. Wichelhaus: „Über die Fortschritte und Ziele des technologischen Unterrichts an den Universitäten.“

5. B. Rasso: „Bericht über die technologischen Bilderbogen.“

6. Verschiedenes.

Fachgruppe für Chemie der Farben- und Textilindustrie.

A. Geschäftliches.

B. Vorträge:

1. Dr. ing. R. von Klemperer: „Über einen neuen Farbprüfer und seine Anwendung bei Beurteilung der Lichtechtheit von Färbungen.“

2. Geh. Reg.-Rat Dr. Lehne: „Bericht über die Arbeiten der Echtheitskommission.“

3. Prof. Dr. C. G. Schwalbe: „Cellulose und Salzlösungen.“

4. Prof. Dr. Gattermann: „Über Thio- und Selenophenole des Anthrachinons.“

5. Dr. Lenhard: „Zur Kenntnis der Anthrachinonderivate.“

Die pharmazeutische Chemie im Jahre 1911.¹⁾

Von FERDINAND FLURY.

(Eingeg. 23.3. 1912.)

Fettsäure.

Über die Darstellung von Formalddehyd nach dem Kontaktverfahren berichten M. Le Blanc und E. Pläschke²⁾. Vff. untersuchten systematisch die Ausbeute an Formaldehyd beim Überleiten von Methylalkohol und Luft über erhitzte Katalysatoren. Die prozentische Ausbeute erreichte bei verschiedenen Mischungsverhältnissen ein Maximum (58%) bei 450°. Kupfer war fast ebenso wirksam als Silber. Die Bedeutung des Sauerstoffs in der Mischung beruht anscheinend nur darin, den Katalysator durch abwechselnde Oxydation und darauf folgende Reduktion stets wirksam zu erhalten. Weiter wird auf eine direkte Wasserstoffabspaltung seitens des Alkohols geschlossen, da viel mehr Wasserstoff gefunden wurde, als der Berechnung nach der Formel $\text{CH}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ entsprechen würde. Ein Verfahren zur Entwicklung von gasförmigem Formaldehyd aus polymerisiertem Formaldehyd durch Salze der Übergangsmetalle und Wasser wurde den Elberfelder Farbenfabriken unter Nr. 230 236³⁾ patentiert. Ein anderes Verfahren von K. A. Lingner, Dresden, betrifft die Entwicklung von Formaldehyd zusammen mit Wasserdämpfen durch Gemische von Oxydationsmitteln mit leicht oxydierbaren Körpern (Kaliumpersulfat und Eisen- oder Aluminiumpulver D. R. P. 233 651).

Über vorläufige Versuche zur Feststellung der Konstitution der officinellen organischen Verbindungen von Eisen mit Alkalien, Ferriammoniumcitrat, Chinineisencitrat,

Ferrikaliumtartrat, berichtet R. C. Cowley⁴⁾. Eisen läßt sich in diesen Präparaten durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisen, es muß also als komplexe Verbindung zugegen sein.

Die Chemie der Lecithine hat im Berichtsjahr durch eine Zahl von Bearbeitern weitere Förderung gefunden. Abgesehen von den pharmazeutischen Lecithinpräparaten, die wenig Neues in wissenschaftlicher Hinsicht bringen, interessieren uns vor allem die Versuche zur synthetischen Gewinnung der Lecithine. Auf diesem Gebiete bewegen sich die Arbeiten von K. Langheld⁵⁾. Wichtig ist vor allem der Befund, daß Metaphosphorsäureäthylester Alkohole und Amine wahrscheinlich unter Bildung von Abkömmlingen der Orthophosphorsäure addiert. Je nach der Natur der Amine bzw. der Aminosäuren können durch diese Reaktion die verschiedenartigsten Derivate aufgebaut werden. Vff. beschreibt eine große Zahl solcher Verbindungen von Phosphorsäureester mit Ammoniak, Aminen, Harnstoff, Alanin, Valin, Leucin, Serin, Asparaginsäure und Glutaminsäure.

Harnstoff- und Purinderivate.

Die Acetylierung des Harnstoffs unter dem Einfluß verschiedener Katalysatoren wurde von J. Boeseken und J. Langezaal⁶⁾ geprüft. Während die Ausbeute ohne Katalysator 19,3% betrug, konnte sie bei Anwendung von AlCl_3 bis auf 84% gesteigert werden. Mehrere Patente betreffen die Darstellung von Dialkylbarbitursäuren⁷⁾, die zur Gewinnung synthetischer Hypnotica große Bedeutung erhalten haben, so z. B. die Herstellung von C, C-Dialkylimino-barbitursäuren (D. R. P. 231 887 und 235 802 von E. Merck, Darmstadt), von C, C-Dialkylthiobarbitursäuren (D. R. P. 234 012 und

⁴⁾ Pharmaceutical Journ. 32, 131 (1911); durch Chem. Zentralbl. 1911, I, 718.

⁵⁾ Ber. 44, 2076 (1911); vgl. diese Z. 24, 1917 (1911).

⁶⁾ Recueil trav. chim. Pays-Bas 29, 330 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 477.

⁷⁾ Vgl. die Patentberichte in dieser Z. 24, 658, 947, 1043, 1434, 2177.

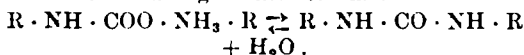
¹⁾ Eine Übersicht über die im Jahre 1911 erschienenen Arzneimittel wird in einem zweiten Aufsatz folgen.

²⁾ Z. f. Elektrochem. 17, 45 (1911); durch Chem. Zentralbl. 1911, I, 637.

³⁾ Vgl. diese Z. 24, 370, 900 (1911).

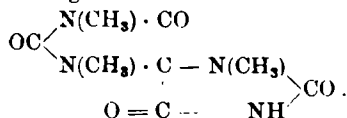
235.801 von E. Merck, Darmstadt), von Dialkyl-äthylendibarbitylsäuren (D. R. P. 233 968 von Albert Wolff, Köln). Ein Verfahren zur Herstellung von Bromacylsoharnstoff-äthern ist durch D. R. P. 240 353⁸⁾ der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, geschützt. Es besteht darin, daß man Bromdiäthylacetylhaloide auf Isoharnstoffäther oder ihre Salze in Gegenwart von alkalischen Agenzien einwirken läßt. Über eine Verbindung von Kodein mit Diäthylbarbitursäure (Kodeonal-Knoll) vgl. diese Z. 24, 2177 (1911).

Von Interesse für die Synthese neuer Schlafmittel, die sich von alkylierten Harnstoffen ableiten, ist die Arbeit von Fr. Fichter und Bernh. Becker⁹⁾ über die Bildung von symmetrisch dialkylierten Harnstoffen durch Erhitzen der entsprechenden Carbinamine. Es handelt sich um eine Analogie der Umwandlung des Ammoniumcarbinamins in Harnstoff nach dem allgemeinen Schema:



Die Temperaturoptima liegen nach Vff. bei den Dialkylharnstoffen allgemein höher als beim Harnstoff, auch die Ausbeuten sind besser. Ein Verfahren zur Herstellung von Harnstoffsalzen der Stockholms Superfosfat Fabriks Aktiebolag, Stockholm, D. R. P. 239 309¹⁰⁾ beruht darauf, daß das Calciumsalz des Cyanamids mit entsprechend verd. Säuren bei so niedriger Temperatur behandelt wird, daß nur das Cyanamid unter Harnstoffbildung angegriffen, dagegen die Entstehung von Dicyandiamidinverbindungen und anderen Verunreinigungen vermieden wird. Zur Gewinnung von Allophansäurechlorid und Biuretkohlensäurechlorid, Verbindungen, denen auch pharmazeutische Bedeutung zukommt, verwenden die Ver. Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M. nach D. R. P. 238 961¹¹⁾ Harnstoffchlorid, aus dem in sehr einfacher Weise durch Erwärmen auf 30 bzw. 60° Salzsäure abgespalten wird.

Über das Hypocoffein und seinen Abbau berichtet H. Biltz¹²⁾. Es ist wie das Apocoffein ein Abbauprodukt der 1.3.7-Trimethylharnsäure und besitzt die Formel $C_6H_7O_3N_3$. Nach den Abbauprodukten würde sich nach Vff. für das Hypocoffein die folgende Konstitutionsformel ergeben:



Den Kaffolidabbau der 3.7-Dimethylharnsäure und des Theobromins behandelt eine andere Untersuchung von H. Biltz und E. Topp¹³⁾. Durch Oxydation des Theobromins mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht eine Oxy-3.7-dimethylharnsäure (Clemm), die nach den Vff. als ein Glykol der Dimethylharnsäure aufzufassen ist.

Organische Säuren.

Eine therapeutische Verwendung ist denkbar von den mercurierten α -Anilidofettsäuren, deren Synthese W. Schoeller, W. Schrauth und P. Goldacker¹⁴⁾ beschreiben. Genannt werden quecksilberhaltige Phenylglycin-, Anilidopropionsäure-, Anilidobuttersäure-, Anilidoisovaleriansäureester und -anhydride. D. R. P. 234 054 schützt ein Verfahren der beiden erstgenannten Autoren zur Darstellung der Alkalisalze von substituierten Oxyquecksilberbenzoesäuren. Die Darstellung leichtlöslicher Verbindungen der Oxyquecksilbercarbon-säuren ist Gegenstand der D. R. PP. 229 574 und 229 575 der Elberfelder Farbenfabriken. In Betracht kommen hierbei stickstoffhaltige Körper von gleichzeitig basischem und saurem Charakter, wie Harnstoffe, Purinderivate, Eiweißkörper, Aminosäuren und verwandte Verbindungen. Komplexe Quecksilberverbindungen der Zimtsäureester und der Zimtsäure werden von W. Schrauth, W. Schoeller und R. Struensee¹⁵⁾ beschrieben. Die Darstellung von im Kern durch Quecksilber substituierten Verbindungen der Halogen-, Nitro- oder Halogen-nitrophenole behandelt das D. R. P. 234 851 der Elberfelder Farbenfabriken.

D. R. P. 233 893¹⁶⁾ von E. Erdmann, Halle, betrifft ein Verfahren zur Darstellung trijodierter Derivate der Stearinsäure durch Einwirkung von Jodmonobromid, Jodmonochlorid oder Jodwasserstoff auf Linsensäure. Die Verbindungen sollen medizinische Verwendung finden. Wichtige Zwischenprodukte bei der Herstellung neuer pharmazeutischer Präparate sind die Chloride ungesättigter Dihalogenfettsäuren, die nach D. R. P. 232 459¹⁷⁾ von F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, aus Halogenfettsäuren mit Thionylchlorid hergestellt werden. Es handelt sich auch hier um jodierte höhere Fettsäuren. Die Darstellung von Phenylestern jodierter Fettsäuren ist durch D. R. P. 233 327¹⁸⁾ den Elberfelder Farbenfabriken geschützt. Therapeutische Verwendung sollen ferner schwefelhaltige Fettsäurederivate finden, die nach dem D. R. P. 239 074¹⁹⁾ von S. Diesser, Zürich, durch Überführung sulfurierter fetter Öle in die entsprechenden Alkalisalze und Erhitzung dieser Produkte mit Schwefel erhalten werden. Quecksilberpräparate organischer Säuren, die sich für subcutane Verwendung eignen, sind die Derivate der alkyl-dithiocarbaminsäuren Alkalien der allgemeinen Formel $(\text{MeO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NR} \cdot \text{CS} \cdot \text{S})_2\text{Hg}$ wobei Me ein Alkalimetall, R ein Alkyl bedeutet. Die Darstellung ist durch D. R. P. 235 356 der Firma Les Etablissements Poulenc Frères und Ernest Fourneau in Paris geschützt.

Kolloidale Verbindungen von Schwermetallen, z. B. Silber, werden nach

⁸⁾ Vgl. diese Z. 24, 2269 (1911).

⁹⁾ Ber. 44, 3481 (1911).

¹⁰⁾ Vgl. diese Z. 24, 2218 (1911).

¹¹⁾ Vgl. diese Z. 24, 2132 (1911).

¹²⁾ Ber. 44, 282 (1911).

¹³⁾ Ber. 44, 1524 (1911).

¹⁴⁾ Ber. 44, 1300 (1911); vgl. auch die Patentberichte in dieser Z. 24, 35, 369, 1042 (1911).

¹⁵⁾ Ber. 44, 1832 (1911).

¹⁶⁾ Vgl. diese Z. 24, 946 (1911).

¹⁷⁾ Vgl. diese Z. 24, 803 (1911).

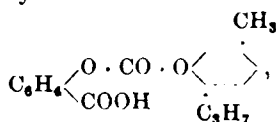
¹⁸⁾ Vgl. diese Z. 24, 802 (1911).

¹⁹⁾ Vgl. diese Z. 24, 2227 (1911).

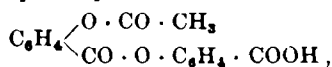
dem D. R. P. 233 638²⁰⁾ von K. Roth in Darmstadt mit Hilfe der Alkalisalze der Harzsäuren hergestellt. Sie sollen als innerliche Arzneimittel Verwendung finden, da sie nicht im Magen, sondern erst im Darm gespalten werden. Nach einem zweiten Patent Nr. 240 393 von Roth lassen sich die Alkalisalze der Harzsäuren durch Alkalisalze der Gallensäuren (Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure) ersetzen.

Antipyretica und Antirheumatica mit sedativen und hypnotischen Eigenschaften sind die Bromfettsäureverbindungen des Aminoacet-p-phenetidins, wie z. B. das α-Bromisovalerianyl-aminoacet-p-phenetidin. Ihre Herstellung betrifft D. R. P. 228 835²¹⁾ der Chem. Werke vorm. Dr. H. Byk · Charlottenburg. Ebenfalls als Antipyretica und Antirheumatica brauchbar sind nach D. R. P. 234 852²²⁾ der Elberfelder Farbenfabriken die Alkyläther der m-Oxyhydrozimsäure und ihrer Salze. Zimtsäureester mehrwertiger Alkohole werden in Abänderung des Hauptpatentes 235 357 durch D. R. P. 239 650²³⁾ von den gleichen Fabriken durch Erhitzen der Ester von halogensubstituierten Alkoholen mit schwachen Säuren gewonnen.

Über die Darstellung acylierter Salicylsäuren berichten A. Einhorn, L. Rothlauf und R. Seuffert²⁴⁾. Die besten Ausbeuten wurden nach der Pyridinmethode erhalten. Hierbei werden die betreffenden Säurechloride in der Kälte mit Salicylsäure und Pyridin in ätherischer Lösung zusammengebracht. Auf diese Weise wurden erhalten die Benzoylsalicylsäure, die Isovaleryl- und Cinnamoylsalicylsäure. Unter Verwendung von Dimethylanilin an Stelle des Pyridins wurde mit Thymolkohlensäurechlorid die Carbothymoxysalicylsäure



aus salicylsaurem Natrium und Mentholkohlen-säurechlorid in Acetonlösung ohne Zugabe eines tertiären Amins die Carbomenthoxysalicylsäure gewonnen. Den neuen Verbindungen kommt als Kombinationen therapeutisch wirksamer Stoffe besonderes Interesse zu. Von besonderem Interesse aus der Zahl der von Einhorn²⁵⁾ und seinen Mitarbeitern G. Haas, Al. von Bagh, C. Ladisch und L. Rothlauf beschriebenen acylierten Salicylosalicylsäuren ist die Acetylsalicylosalicylsäure



ein Derivat des bekannten Aspirins. Hierher gehören ferner die Carbäthoxysalicylsäure, die Carbäthoxysalicylosalicylsäure und die Carbmethoxy-

salicylosalicylsäure. Das Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylosalicylsäure ist durch D. R. P. 234 217 geschützt²⁶⁾. Ebenso betreffen die D. R. P. 236 196 und 237 211 der Firma C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Salicylosalicylsäure.

Über Erdalkalisalze der Acetylsalicylsäure vgl. diese Z. 24, 558 (1911).

Saure Metallsalze des Guajakols und seiner Homologen (Kreosolen, Kreosot) für therapeutische Zwecke werden nach einem D. R. P. 237 019²⁷⁾ von J. Potratz, Lübbenau, hergestellt, indem die Lösung oder Suspension des Phenoläthers in überschüssiger Salzsäure oder Essigsäure mit den Metallsalzlösungen vermischt werden. Nach Abdestillieren der Säure werden die sauren Metallsalze durch Wasser aus ihrer Lösung in Alkohol ausgefällt. Die Darstellung des Mono- und Dinatriumsalzes der Monogujacolphosphorsäure mit Hilfe von Phosphoroxychlorid ist Gegenstand des D. R. P. 237 781²⁸⁾ von Gedeon Richter in Budapest. Diglykolsäureester von Guajacol, Phenolen und Phenolderivaten werden nach D. R. P. 236 045²⁹⁾ von C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, durch die Anwendung von sauren Kondensationsmitteln (Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid, Phosgen) gewonnen. Über Eiweißpräparate mit Guajacolsulfosäuren vgl. diese Z. 24, 35 (1911).

Organische Arsenverbindungen.

Von besonderem Interesse unter den Derivaten der Arsinsäure ist die Mononitro-oxyphenylarsinsäure als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Heilmittels Salvarsan (Ehrlich-Hata 606). Ihre Darstellung und Konstitution, sowie die Chemie ihrer nächsten Derivate sind Gegenstand zweier Veröffentlichungen von Benda und Berthelm³⁰⁾. Einen Beitrag zur chemischen Erklärung der Arsenotherapie bringt M. Nierensstein³¹⁾ als Notiz „zum Chemismus der Atoxylwirkung“, derzufolge er die Priorität gegenüber Ehrlich und Berthelm beansprucht für den Hinweis, daß mit dem Eintritt der Amidogruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure der parasiticide Charakter entwickelt werde, ähnlich wie die Chromogene durch Eintritt der auxochromen Gruppen erst zu Farbstoffen werden. Er bezieht sich zu diesem Zwecke auf frühere, zum Teil mit Breinlausgeführte Untersuchungen³²⁾. A. Berthelm³³⁾ stellte zur Erforschung der genannten biologischen Frage mehrere neue Substanzen her, aus denen die Wirkung gehäufte Amidogruppen im Molekül ersichtlich sein sollte. Aus der Arsanilsäure und der Mononitroarsanilsäure wurden durch Reduktion ein Tetraaminoarsenbenzol, eine Diaminophenylarsinsäure und eine

²⁶⁾ Vgl. diese Z. 24, 1043 (1911).

²⁷⁾ Vgl. diese Z. 24, 1043, 1648 (1911).

²⁸⁾ Vgl. diese Z. 24, 1975 (1911).

²⁹⁾ Vgl. diese Z. 24, 1453 (1911).

³⁰⁾ Ber. 44, 3445; 3449 (1911).

³¹⁾ Ber. 44, 3563 (1911).

³²⁾ Z. f. Immunitätsf. 2, 453 (1909).

³³⁾ Ber. 44, 3092 (1911).

²⁰⁾ Vgl. die Patentberichte in dieser Z. 24, 34, 274, 899, 2330 (1911).

²¹⁾ Vgl. diese Z. 24, 35 (1911).

²²⁾ Vgl. diese Z. 24, 1186 (1911).

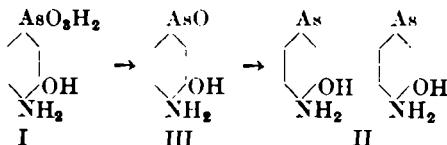
²³⁾ Vgl. diese Z. 24, 1435, 2269 (1911).

²⁴⁾ Ber. 44, 3309 (1911).

²⁵⁾ Ber. 44, 431 (1911).

Aminoarsanilsäure, die sich als typisches ortho-Diamin erwies, gewonnen. Der Eintritt der zweiten Aminogruppe bewirkte eine sehr bedeutende Herabsetzung der Giftigkeit.

Mit den Reduktionsprodukten der 4-Amino-3-oxyphenyl-1-arsinsäure (I) beschäftigt sich eine Arbeit von Benda³⁴⁾, deren Ergebnisse in Patenten bzw. Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke niedergelegt sind. Es handelt sich hier um das 4,4'-Diamino-3,3'-di-oxyarsenobenzol (II) und das 4-Amino-3-oxyphenyl-arsenoxyd (III)



In Ergänzung der Arbeit von P. Ehrlich und A. Berthelm³⁵⁾ berichtet A. Berthelm³⁶⁾ über einige weitere Derivate des p-Aminophenylarsenoxys, wie Halogen-, Acetyl-derivate usw. Chininester der Phenylarsinsäure und ihren Derivaten als Heilmittel gegen die Surra-krankheit wurden von K. J. Oechsli³⁶⁾ dargestellt.

Durch die Arbeiten von L. Benda³⁷⁾ ist nun auch die dritte Amino-phenyl-arsinsäure, die o-Arsanilsäure, zugänglich geworden. Dieselbe wird dargestellt aus der Dinitro-oxanilid-Diarsinsäure, welche zu der entsprechenden Amino-Verbindung reduziert wird. Aus dieser erhält man durch Entamidierung die o-Oxanilid-o,o-diarsinsäure, aus welcher durch Verseifung die o-Arsanilsäure entsteht. Von ihren Isomeren unterscheidet sie sich durch ihre große Löslichkeit; dies ist auch der Grund, daß ihre Isolierung bisher sehr erschwert war. Nach der Untersuchung durch Ehrlich ist sie giftiger als die para-Verbindung.

Die m-Arsanilsäure entsteht nach Beobachtungen von Benda³⁸⁾ aus der p-Phenylendiamin-arsinsäure durch Diazotierung, indem nicht, wie bei der entsprechenden Sulfo-säure, die meta-ständige, sondern die in ortho-Stellung zum Arsensäurerest stehende Aminogruppe in Reaktion tritt. Als wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung bisher unzugänglicher aromatischer Arsenverbindungen kommt der p-Phenylendiaminarsinsäure besondere Bedeutung zu. Sie wird durch Reduktion der p-Nitranilin-arsinsäure gewonnen³⁹⁾. Nach Untersuchungen von A. Berthelm und L. Benda⁴⁰⁾ über die Konstitution der „isomeren Aminophenylarsinsäure“ muß sowohl diese als auch die Michaelische Nitro-phenylarsinsäure als meta-Verbindung aufgefaßt werden.

Neuerdings wurden durch Patente⁴¹⁾ geschützt

³⁴⁾ Ber. 44, 3578 (1911).

³⁵⁾ Ber. 44, 1070 (1911).

³⁶⁾ The Phil. Journ. of Sc. 6, 23 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1127.

³⁷⁾ Ber. 44, 3304 (1911).

³⁸⁾ Ber. 44, 3300 (1911).

³⁹⁾ Ber. 44, 3294 (1911).

⁴⁰⁾ Ber. 44, 3298 (1911).

⁴¹⁾ Vgl. die Patentberichte in dieser Z. 24, 658, 802, 1433, 1975, 2176 (1911).

die Verfahren zur Herstellung der Nitro-1-aminophenyl-4-arsinsäure (231 969 und 232 879) von Arsenophenolen (235 430), von Amino-oxyarylarsoxyden (235 381), von Nitro-oxyarylarsoxyden (235 141) den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., von Quecksilbersalzen der p-Aminophenylarsinsäure der A.-G. für Anilinfabrikation, Treptow bei Berlin.

Die Darstellung von arsenhaltigen organischen Verbindungen umfaßt das D. R. P. 239 073 von R. Wolfenstein, Berlin. Der Arsensäurekomplex wird in organische Verbindungen, Säuren, Säureester, Öle usw. in der Weise eingeführt, daß die betreffenden Verbindungen zunächst halogenisiert und dann mit Silberarsenat behandelt werden.

Antimonhaltige organische Verbindungen, die auch pharmakologisch den Arsenverbindungen nahestehen, werden nach D. R. P. 240 316 von Ludwig Kaufmann, Berlin, gewonnen. Zu diesem Zwecke bringt man die Schwefelverbindungen der Arylstibine mit Metallen in Reaktion, wodurch die Stibine in sehr reinem Zustande erhalten werden. Erhitzt man beispielsweise Triphenylstibinsulfid in Alkoholbenzollösung mit Kupfer oder mit Eisenpulver, so entsteht glatt das Triphenylstibin. Über Diphenylstibinverbindungen berichten A. Michaelis und Arwed Günther⁴²⁾. Das Diphenylchlorstibin, (C₆H₅)₂SbCl, wird beim Erhitzen von Triphenylstibin in Xylo-lösung oder von Quecksilberdiphenyl mit Antimontrichlorid erhalten. Aus diesem entsteht durch wässrige Sodalösung das Diphenylstibinoxid, von dem sich wieder ein Sulfid ableitet. Ferner werden beschrieben ein Trichlorid und eine Diphenylstibinsäure (C₆H₅)₂SbO.OH.

Glucoside.

Neue synthetische Glucoside wurden von Emil Fischer und Burckhard Helferrich⁴³⁾ hergestellt. Hierzu wurde, wie bei früheren Versuchen, die Acetobromglykose verwendet, die mit Glykolsäureäthylester zu Tetraacetyl-glykoso-glykolsäureester gekuppelt wurde, der sich verseifen oder in das entsprechende Säureamid überführen läßt. Neue Verbindungen sind beispielsweise das Tetraacetylbenzylglucosid, das Benzylglucosid, das Tetraacetyl-cyclohexanolglucosid, das Cyclohexanolglucosid, das Geraniolglykosid, das Cetylglucosid. Von F. Mauthner⁴⁴⁾ wurde die bei der Oxydation des Coniferins entstehende Glucovanillinsäure und die Glucop-oxybenzoesäure synthetisch aufgebaut. G. Oddo und M. Cesaris⁴⁵⁾ berichten über Solanin und Solanidin. Das Solanin aus Solanum sodomaeum entspricht der Formel (C₂₇H₄₆O₉N)₂.H₂O und liefert bei der Hydrolyse das Solanidin der Formel C₁₈H₃₁ON, d-Galactose, Hexose und Methylpentose. Außerdem werden zahlreiche Derivate der Glykoside beschrieben, wie

⁴²⁾ Ber. 44, 2316 (1911).

⁴³⁾ Liebigs Ann. 383, 68 (1911).

⁴⁴⁾ J. f. prakt. Chem. 83, 556 (1911).

⁴⁵⁾ Gaz. chim. ital. 41, I, 490 u. 534 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II.

neutrale und basische Salze und Einwirkungsprodukte von salpetriger Säure, von Essigsäure und von Mineralsäuren.

Von anderen Glucosiden haben chemische Bearbeitung erfahren das **Vicianin**, $C_{15}H_{25}O_{10}N$; es wurde von **Gabriel Bertrand**⁴⁶⁾ und seinen Schülern genau studiert und durch die Ermittlung der Zerfallprodukte der Vicianose (d-Glucose und l-Arabinose) seiner Konstitution nach völlig aufgeklärt. Die Konstitution und Synthese des **Eriodictyols**, **Homocridictyols** und **Hesperitins** wurde von **Frank Tutin**⁴⁷⁾ bearbeitet. Alle drei Verbindungen liefern bei völliger Methylierung dasselbe Trimethoxyphenyldioxystrylketon, das sich auch synthetisch herstellen läßt. Nach **E. Schulze** und **G. Trier**⁴⁸⁾ ist das **Pentosid Vernin** als Bestandteil der Nucleinsäuren vieler Pflanzen mit dem **Guanosin** des Tierkörpers identisch. Wahrscheinlich stehen auch die Glucoside **Vicin** und **Convicin** mit den Nucleinsäuren in engem Zusammenhang. Nach den Untersuchungen von **R. Kober**⁴⁹⁾ scheint vielen Saponinen die allgemeine Formel $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zukommen. Die sog. Anfangssapogenine sind sekundäre Glucoside mit 7 Atomen O, deren allgemeine Formel $C_nH_{2n-6}O_7$ ist. Außerdem werden Endsapogenine, Saponole und Oxyapogenole unterschieden.

Die Formel der **Digitensäure** ist nach **Kilian**⁵⁰⁾, $C_{28}H_{42}O_{11}$, der **Digitogensäure**, $C_{26}H_{44}O_8$. Aus den Mutterlaugen der erstgenannten Säure läßt sich durch Oxydation eine neue Säure der Formel $C_{19}H_{26}O_7$ isolieren. Weitere Mitteilungen betreffen die Darstellung und Reinigung des **Digitonins** und der **Digitogensäure**.

E. Kraft⁵¹⁾ berichtet in einer vorläufigen Mitteilung über die Glykoside der Blätter der *Digitalis purpurea*. Er fand ein von den früheren Digitalinen verschiedenes Glykosid, das **Gitalin** (**Pseudodigitoxin**), ein amorphes, schwerlösliches Pulver, das ein kristallinisches Hydrat bildet. Aus dem **Gitalin** wurde ein Zersetzungsprodukt, das kristallinische **Anhydrogitalin**, erhalten, das durch Salzsäure in „**Digitoxose**“, einen nicht kristallisierbaren Zucker, und **Anhydrogitalin** gespalten werden kann. Auch das letztere ist kristallinisch und ist pharmakologisch dem **Digitalinum verum** nahestehend. Das **Gitalin** (**Pseudodigitoxin**) bildet nach **Vf.** einen Hauptbestandteil sämtlicher im Handel erhältlichen **Digitoxine**. Für das **Schmiedeberg** saponinartige Glykosid **Digitonin** schlägt **Vf.** den Namen **Digitasaponin** vor, während das von **Kilian** beschriebene kristallinische **Digitonin** seinen Namen behalten soll. Dadurch wäre der Mißstand, daß zwei verschiedene Körper die gleiche wissenschaftliche Bezeichnung haben, aus der Welt geschafft.

⁴⁶⁾ Compt. rend. **151**, 884 (1910); Chem. Zentralbl. 1911, I, 25.

⁴⁷⁾ J. Chem. Soc. **97**, 2054, 2062 (1911).

⁴⁸⁾ Z. physiol. Chem. **70**, 143 (1911).

⁴⁹⁾ Unna-Festschrift 1911, 161; durch Chem. Zentralbl. 1911, I, 1589.

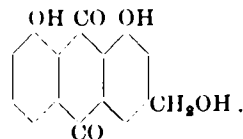
⁵⁰⁾ Ber. **43**, 3562 (1910).

⁵¹⁾ Schweiz. Wochenschrift **49**, 161 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 1698.

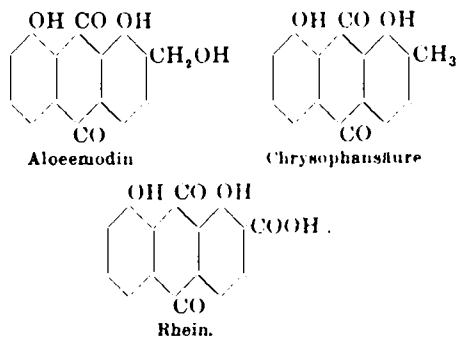
Bitterstoffe und Gerbstoffe.

Wegen seiner Geschmacklosigkeit dürfte sich an Stelle der Aloe der **Essigsäure-Ameisensäure-ester** des **Aloins** verwenden lassen. Seine Darstellung ist Gegenstand des D. R. P. 233 326⁵²⁾ der **Elberfelder Farbenfabriken**. Ein ähnliches Präparat ist der **Aloinkohlensäure-ester**, der nach D. R. P. 229 191⁵³⁾ der **Ver. Chininfabriken Zimmer & Co.**, Frankfurt a. M., erhalten wird. Aus **Aloin** und **Harnstoffchlorid** entsteht das **Aloin-allophanat**, aus **Aloin** in **Pyridinlösung** durch Einwirkung von **Phosgen** der **Kohlensäure-ester**.

Über die Konstitution einiger bei der Einwirkung von **Salpetersäure** erhaltener **Nitroderivate** des **Aloins** berichtet **E. Léger**⁵⁴⁾. Sowohl das **Trinitroaloe-emodin**, als auch die **Chrysamminsäure** liefern bei Behandlung mit **Salpetersäure** die gleiche **Trinitro-2, 4, 6-m-oxybenzoesäure**, wobei der **Anthrachinonring** gesprengt wird. Der Mechanismus dieser Spaltung ist eine Stütze für die Richtigkeit der **Chrysamminsäureformel**. **Léger** erteilt dem **Aloemodin** die folgende Konstitutionsformel



O. A. Oesterle⁵⁵⁾ gelang es, durch Reduktion des **Aloemodins** mittels **Jodwasserstoff** und darauffolgende Oxydation in alkalischer Lösung zur **Chrysophansäure** zu gelangen. Da nun die beiden Verbindungen bei der Oxydation **Rhein** liefern, ist die Frage nach der Konstitution des **Aloemodins** endgültig entschieden. Es muß sich um ein Derivat des β -Methylantracens handeln. Da weiter das **Aloemodin** in **Chryazin** überführbar ist, müssen die kernständigen **OH-Gruppen** des **Aloemodins**, der **Chrysophansäure** und des **Rheins** sich ebenfalls in der Stellung 1,8 befinden. Es ergeben sich also die drei folgenden Formelbilder:



Nach den Ergebnissen der Arbeiten von **O. A. Oesterle** und **W. Sypkens-Toxopeus**⁵⁶⁾

⁵²⁾ Vgl. diese Z. **24**, 803 (1911).

⁵³⁾ Vgl. diese Z. **24**, 35 (1911).

⁵⁴⁾ Compt. rend. **153**, 114 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 957.

⁵⁵⁾ Ar. d. Pharm. **249**, 445 (1911).

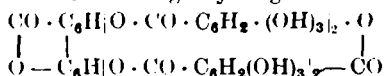
⁵⁶⁾ Ar. d. Pharm. **249**, 311 (1911).

scheint beim Frangula-(Rheum)-Emodin dagegen nur eine OH-Gruppe in β -Stellung zu stehen.

Über Hopfenbitterstoffe und ihre medizinische Verwendung vgl. diese Z. **24**, 1187 (1911).

Wilh. Steinkopf und Joh. Sagarian⁵⁷⁾ wiederholten in einer Arbeit über die Zusammensetzung des Tannins die Versuche von Iljin, indem sie Handelstannine nach verschiedenen Methoden reinigten und ihre Elementarzusammensetzung bestimmten. Die Versuche von Iljin wurden hierbei in keiner Weise bestätigt, es scheint also die Auffassung von Nierenstein, derzufolge das Tannin ein Gemisch von Digallussäure und Leukotannin darstellt, die richtige zu sein.

In einem weiteren Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe berichtet M. Nierenstein⁵⁸⁾ über die Herstellung einer Galloylverbindung der Ellagsäure. Die Synthese dieser Verbindung ist wichtig für die Frage, ob die Ellagsäure im Gerbstoffmolekül präformiert ist oder als Luteosäureradikal vorkommt. Die Tetragalloylellsäure



wird von Gelatine gefällt.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Trimethylgallussäure und deren Methyl ester war Gegenstand einer Untersuchung von H. Thoms und W. Siebeling⁵⁹⁾. Hierbei wird die Carboxylgruppe durch die Nitrogruppe unter Bildung von Dinitro-trimethylpyrogallol ersetzt. Durch die Arbeit wurde auch die Konstitution des Antiarols, eines 1-Oxy-3.4.5-trimethoxybenzols der Formel $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{OCH}_3)_3$, sichergestellt.

In einer Arbeit über die Trioxycarbonsäuren von Franz von Hemmelmayer⁶⁰⁾ wurde der Einfluß der Stellung der Hydroxyle bzw. des Carboxyls auf den Eintritt neuer Substituenten und das chemische Verhalten der entstandenen Substitutionsprodukte studiert. U. a. wurde die Einwirkung von Brom auf die Pyrogallolcarbonsäure untersucht und die Beständigkeit der verschiedenen hierbei entstehenden Substanzen untereinander und mit der Muttersubstanz verglichen. Nach Versuchen von R. Paniker und Edm. Stiasny⁶¹⁾ über den Säurecharakter der Gallotanninsäure scheint diese Säure ein Gemisch von vielleicht nahe verwandten Stoffen zu sein. Hierfür sprechen insbesondere die Wirkungen verschiedener Reinigungsmethoden auf die optische Aktivität und die Affinitätskonstante. Wahrscheinlich besitzt das Gallotannin ein Carboxyl.

Alkaloide.

Untersuchungen über die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen wurden von G. Ciamician und C. Ravenna⁶²⁾ ausgeführt.

⁵⁷⁾ Ber. **44**, 2904 (1911).

⁵⁸⁾ Ber. **44**, 837 (1911).

⁵⁹⁾ Ber. **44**, 2115 (1911).

⁶⁰⁾ Wiener Monatshefte **32**, 773 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 1857.

⁶¹⁾ J. Chem. Soc. **99**, 1819 (1911).

⁶²⁾ Atti R. Accad. dei Linc. Roma. **20**, 614 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 293.

Die Ergebnisse sprechen für die Annahme, daß die Pflanzenalkaloide sich aus den Aminosäuren bilden. Die Einführung von Asparagin in die Tabakspflanze brachte beispielsweise die größte Menge an Alkaloiden hervor, ebenso bewirkte die Zuführung von Ammoniak, Pyridin, Glykose Alkaloidzunahme. Auch die konstant beobachtete Gegenwart von Isoamylamin in der Tabakspflanze läßt die Bildung aus Aminosäuren als wahrscheinlich erscheinen. Bei den Versuchen mit Datura wurde die größte Menge an Alkaloiden nach Einführung von Pyridin festgestellt.

Zu ähnlichen Schlüssen kommen, wenn auch auf ganz anderem Wege, Amé Pietet und Th. Spengler⁶³⁾. Nach ihrer Auffassung entstehen die Isochinolinalkaloide in der Pflanze bei der Einwirkung von Formaldehyd auf zwei Hauptprodukte der Eiweißhydrolyse, Phenylalanin und Tyrosin. Durch weitere Kondensationen, Methylierungen usw. können dann auch andere Alkaloide als modifizierte Abbauprodukte der pflanzlichen Eiweißkörper gebildet werden. Von häufig in den Pflanzen vorkommenden Verbindungen, die zu Kondensationen befähigt sind, kommen vielleicht substituierte Benzaldehyde, Vanillin, Anisaldehyde usw. in Betracht, die leicht mit den aromatischen Aminosäuren in Reaktion treten können.

In einer vorläufigen Mitteilung berichten A. Skita und H. H. Franck⁶⁴⁾ über Alkaloidhydrierungen (Reduktionskatalysen). Vff. verwendeten zu diesem Zweck kolloidales Palladiumhydroxol nach Paal und als Schutzkolloid Gummi arabicum. Reduziert wurden beispielsweise Strychnin, Brucin, Morphin, Kodein, Chinin, Cinchonin, während die katalytische Reduktion der Xanthinbasen in Angriff genommen ist. Das Wesentliche dieser Untersuchungen wurde bereits auf dem 83. Naturforschertag und Ärztekongreß in Karlsruhe mitgeteilt. Über das Hydromorphin, ein Reduktionsprodukt des Morphins, berichtet auch L. Oldenberg⁶⁵⁾. Bei der Reduktion nach Paal mit Palladium und Wasserstoff werden zwei Atome H aufgenommen, wobei das krystallisierende Produkt der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entsteht. Wahrscheinlich wird eine Doppelbindung im Isochinolin-kern gelöst. Die neue Base zeigt noch narkotische Wirkung. Vff. stellt weitere Untersuchungen über die Reduktion des Kodeins und des Thebains in Aussicht. Ein Verfahren zur Herstellung von hydrierten Chinaalkaloiden mittels kolloidaler Metalle (Palladium) und Schutzkolloide (Gummi arabicum) ist den ver. Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M. durch D. R. P. 234 137⁶⁶⁾ geschützt worden.

Wegen ihrer Beziehung zur Alkaloidchemie gehören hierher auch die Untersuchungen von J. Herzog und K. Budy⁶⁷⁾ über die aus Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin bzw. Chinolin gebildeten quartären Ammoniumchloride. Mario Mayer⁶⁸⁾ berichtet über

⁶³⁾ Ber. **44**, 2030 (1911).

⁶⁴⁾ Ber. **44**, 2862 (1911).

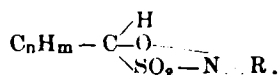
⁶⁵⁾ Ber. **44**, 1829 (1911).

⁶⁶⁾ Vgl. diese Z. **24**, 1043 (1911).

⁶⁷⁾ Ber. **44**, 1584 (1911).

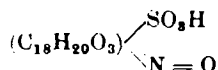
⁶⁸⁾ Gaz. chim. ital. **40**, II, 402 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, I, 739.

die Aldehydsulfite pflanzlicher Alkaloide. Diese Verbindungen entstehen aus Alkaloiden in wässriger oder alkoholischer Lösung mit Aldehyd- und Ketschwefligsäuren. Auf diese Weise erhaltene Körper sind das Benzalsulfit, Anisalsulfit, Onanthalsulfit usw. des Brucins, der Brucinsäure, des Berberins, Morphins, Narkotins, Cocains, Chinins und Cinchonins, ferner eine Reihe von Benzalanhydrosulfiten, die beim Durchleiten von trockenem Schwefeldioxyd und Zusatz von Benzaldehyd aus den in Chloroform oder in Benzol gelösten Alkaloiden entsteht. Für die Anhydrosulfite wird folgende Formel aufgestellt, bei der das Alkaloid durch die Gruppe —N—R bezeichnet ist:



Weitere Untersuchungen über das Morphin wurden von H. Wieland und P. Kappellmeier⁶⁹⁾ ausgeführt. Hierbei werden beschrieben das 2-Nitrosomorphin und einige seiner Derivate, das 2-Aminomorphin, das 2-Aminokodein, ein Diäthylaminomorphin, ein Dichloracetylmorphin, ein Benzolsulfomorphin und eine bei der oxydativen Aufspaltung des Morphins erhaltene Morphinsäure $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_6$. Nach der Anschauung der Vff. ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß die Seitenkette des Morphins und seiner Derivate nicht ringförmig geschlossen, sondern vielleicht als freie offene Kette enthalten ist, die sich erst beim Übergang in andere Derivate, wie z. B. das Apomorphin, ringförmig an den Phenanthrenkern anlegt.

Eine Reihe von neuen Kodeinabkömmlingen ist durch die Untersuchungen von Martin Freund und Edmund Speyer⁷⁰⁾ über das Kodeinoxyd bekannt geworden. Bei Behandlung dieser Verbindung mit Schwefelsäure entstehen zwei isomere Körper der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{NS}$ von denen eine aus α -Kodeinoxydsulfosäure



bezeichnet wird. Bei der Reduktion beider Säuren entsteht die Kodeinsulfosäure, und aus dieser durch Einwirkung von Salpetersäure das Nitrokodein. Die Sulfosäure, von der eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt wurde, ist nach der Prüfung von Heinz pharmakologisch unwirksam. Ein Verfahren zur Herstellung von Formylverbindungen der Morphinalkaloide ist den Elberfelder Farbenfabriken durch D. R. P. 222 920 geschützt. Als Beispiele werden in der Patentschrift erwähnt Formylkodein und Formyl- β -methylmorphimethin. (Diese Z. 23, 1733 [1910].)

Über Kodeinoxyd berichten auch G. Mößler und E. Tschebull⁷¹⁾. Dasselbe wird durch Einwirkung von 3% Wasserstoffsuperoxyd auf Kodein erhalten und besitzt zum Unterschied von dem Kodeinoxyd, das Martin Freund und Edmund Speyer erhalten haben, die Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_9$. Es ist bimolekular und geht durch Einwirkung von Säure in 2 Mol.

monomolekulares Kodeinoxydsalz über, aus welchem das freie Oxyd hergestellt wird. Das Freund'sche Produkt hat die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4$.

Über den Methyläther des Kodeins und sein Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung stellten L. Knorr und P. Roth⁷²⁾ weitere Versuche an. Derselbe wurde nach Überwindung der von anderen Autoren beschriebenen Schwierigkeiten aus dem α -Chlorokodid durch Umsetzung mit Natriummethylat als prächtig krystallisierende Substanz gewonnen. Der Kodeinmethyläther besitzt besondere Wichtigkeit deshalb, weil man aus ihm durch Oxydation zu dem um 2 Wasserstoffatome ärmeren Thebain gelangen könnte. Die Methylierung des alkoholischen Hydroxyls im Morphin erfolgt nach R. Pschorr und F. Dickhäuser⁷³⁾ leicht durch Schütteln einer Lösung von Morphin in wässriger Natronlauge mit Jodmethyl oder Dimethylsulfat. Das Gleiche gilt vom Kodein und den Methylmorphimethinen.

Synthetische Versuche in der Gruppe der Isochinolinalkaloide von Edw. Hope und Rob. Robinson⁷⁴⁾ führten auf verschiedenen Wegen zur Herstellung von Anhydrokotarninphthalid. Die Verbindung ist wegen ihrer großen Ähnlichkeit mit dem Narkotin von besonderem Interesse. In einem Beitrag zur Stereochemie stickstoffhaltiger Verbindungen berichten Martin Freund und Otto Kupfer⁷⁵⁾ über isomere Bihydrokotarnine. Von diesen Basen, die in einer Reihe von Isomeren auftreten, wurden zahlreiche Abkömmlinge hergestellt.

Über das Spartein und das Isosparte in berichten Charles Moreau und Amand Valeur⁷⁶⁾ in mehreren Abhandlungen. Dieselben betreffen die Darstellung des Isosparteins und die Einwirkung des Methyljodids auf diese Base. Hierbei wurden 2 Jodmethylate gewonnen, bei denen das Jodmethyl am gleichen Stickstoffatom gebunden ist. Im Anschluß daran werden die Stereoisomerieverhältnisse bei den Sparteinen einer kritischen Prüfung unterzogen.

William Henry Perkin jun. und Robert Robinson⁷⁷⁾ beschreiben eine Synthese des Gnoscopins (d.l-Narkotins). Dieselbe beruht auf der Kondensation von Kotarnin und Mekonin zu Gnoscopin. Im Anschluß an die Synthese wurde die Spaltung des Gnoscopins weiter verfolgt und eine Reihe von Derivaten genau studiert.

In nächster Beziehung zu vielen Alkaloiden der Isochinolinreihe stehen die Hydrohydrastinine. Hierhergehörige α substituierte Produkte wurden von Martin Freund und Karl Lederer⁷⁸⁾ durch Einwirkung von organischen Magnesiumverbindungen auf Hydrastinin in größerer Zahl erhalten, z. B. α -Methyl-, α -Äthyl-, α -Phenyl-, α -Propyl-, α -Isobutyl-, α -Benzyl-, α -p-Anisyl-, α , α -Naphthylhydrohydrastinin. Auch das

72) Ber. 44, 2755 (1911).

73) Ber. 44, 2633 (1911).

74) J. Chem. Soc. 99, 1153 (1911).

75) Liebigs Ann. 384, 1 (1911).

76) Bll. Soc. Chim. [4] 9, 468 (1911); Compt. rend. 152, 386 (1911).

77) J. Chem. Soc. 99, 775 (1911).

78) Ber. 44, 2356 (1911).

69) Liebigs Ann. 382, 306 (1911).

70) Ber. 44, 2339 (1911).

71) Ber. 44, 105 (1911).

Kotarnin reagiert nach Vff.⁷⁹⁾ mit Grignardlösungen unter Bildung von Derivaten, die zu gewissen anderen Alkaloiden in naher Beziehung stehen. Sie sind, wie das α -Phenyl- und α -Butylhydrokotarnin, als Dihydroisochinolinderivate aufzufassen. Therapeutisch wertvolle Verbindungen mit sedativen Eigenschaften werden von Kombinationen des Kotarnins mit Säureamiden, Imiden und Ureiden geliefert. Ihre Darstellung ist Gegenstand des D. R. P. 232 785 von K n o l l & Co., Ludwigshafen a. Rh. (Diese Z. **24**, 803.)

In Fortsetzung ihrer Mitteilungen über Strychnosalkaloide berichten Herm. Leuchs mit W. Geiger⁸⁰⁾ über die Isolierung einer vierten Brucinsulfosäure. Es sind hierdurch sämtliche vier theoretisch verlangte teils struktur-, teils stereoisomere Formen bekannt und charakterisiert worden. In Gemeinschaft mit R u d. A n d e r s o n⁸¹⁾ bearbeitete H. Leuchs einige Derivate des Bisapomethylbrucins. Es handelt sich hierbei um ein neues Alkaloid, ein „entmethyltes“ Brucin, um neue Salze, Acetyl-, Nitro-, Jodmethylderivate und um Versuche, das Brucin durch Methylierung mit Jodmethyl und Dimethylsulfat aus dem Bisapomethylbrucin zu regenerieren. In letzterem Falle geht der tertiäre Stickstoff in den fünfwertigen über.

Beim weiteren Studium der Brucin-Salpetersäurereaktion konnten die gleichen Autoren⁸²⁾ einen schön kristallisierten Körper, ein wasserhaltiges Chinon der Formel $C_{21}H_{20}O_4N_2H_2O$ weiter einen chinonartigen Körper $C_{21}H_{20}O_4N_2 \cdot H_2CrO_4 \cdot HCl$ und das rote kristallisierte Chinon $C_{21}H_{20}O_4N_2$ isolieren. J. B u r a c z e w s k i und Z. Z b i j e w s k i⁸³⁾ beschreiben ebenfalls verschiedene rote Körper des Brucins, denen sie die Formeln $C_{22}H_{22}O_4N_2Cl_2 \cdot HCl + 2H_2O$, $C_{21}H_{19}O_4N_2Cl_3 \cdot HCl + 2H_2O$ bzw. $C_{21}H_{22}O_4N_2Br + 2H_2O$ und $C_{22}H_{24}O_4N_2Br \cdot HBr + H_2O$ zu teilen.

Untersuchungen von R. C i u s a und G. S e a g l i a r i n i⁸⁴⁾ beschäftigen sich mit den Brom- und Chlorderivaten des Strychnins und Brucins. Danach bedürfen die älteren Literaturangaben über die Halogenverbindungen der beiden Alkaloide einer eingehenden Nachprüfung. Es werden u. a. ein Monobromstrychnin, ein Perbromür $C_{21}H_{21}O_2N_2Br \cdot HBr \cdot Br_4 \cdot H_2O$, ein Tetrachlorstrychnin, ein Octochlorstrychnin von Ketoncharakter, ein Monobrombrucin und ein Brucinperbromür beschrieben. Mit Studien über die Jodderivate des Strychnins, Brucins u. a. Alkaloide befaßte sich L. K r a u z e⁸⁵⁾. Nach seinen Beobachtungen zeigt das Strychnin im Gegensatz zum Brucin eine Tendenz, mehrere Perjodidmodifikationen zu bilden, ein Verhalten, das besonders bei Jodabspaltungsversuchen deutlich erschien.

Vf. stellte ein braunes und ein schwarzes Strychninheptajodid, ein kirschrotes Trijodid, weiter eine Reihe von Jodacetonverbindungen des Strychnins und der Strychninsäure dar.

Verschiedene Arbeiten von P a u l R a b e⁸⁶⁾ haben zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Chinaalkaloide beigetragen. Eine partielle Synthese des Cinchonins ist durch die Bildung des Chinuclidinringes aus Cinchotoxin über ein Brominin und Cinchoninon durchgeführt worden. In Gemeinschaft mit E. M i l a r c h⁸⁷⁾ konnte R a b e die Spaltung des Isonitrosochinotoxins durch Phosphorpentachlorid in Chininsäure und das Nitril des Merochinins zeigen. Die Fluorescenzerscheinungen wurden mit O s w a l d M a r s c h a l l eingehend weiter untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß schon geringe Änderungen im Molekül, das Auftreten von Stereoisomerie, die Art der Belichtung (Sonnenlicht, Uviolampe, Bogenlampe), die Natur des Lösungsmittels, die Substitution, die Stärke der Säure usw. die Qualität und Intensität der Fluorescenzerscheinungen von festen Chinaalkaloiden oder ihren Lösungen stark beeinflussen. Die Absorptionsspektren des Cinchonins, Chinins und ihrer Isomeren wurden von J. J. D o b b i e und A l e x. L a u d e r⁸⁸⁾ studiert. Nach Mitteilungen von P. N. v a n E c k⁸⁹⁾ über Triboluminescenz zeigen zahlreiche Chininderivate, Chinasäure, Cinchonin usw. Selbstleuchten durch Reibung. Die Erregung von Licht ist stets an den kristallinen Zustand gebunden und nimmt bei Erhöhung der Temperatur zu. Ein Verfahren zur Darstellung von Diglykolsäurechinester wurde durch D. R. P. 237 450⁹⁰⁾ F. C. B o e h r i n g e r & S ö h n e, Waldhof-Mannheim geschützt. Derselbe bildet ein in Wasser wenig lösliches, völlig geschmackloses, weißes Pulver.

Über Umlagerungen des Chinins durch Schwefelsäure berichten B. B ö t t c h e r und St. H o r o w i t z⁹¹⁾. Es entstehen hierbei zwei Basen, von denen vermutlich die eine identisch mit Isochinin ist. Ähnliche Veränderungen erleiden auch nach Mitteilungen von M. P f a n n l⁹²⁾ das Chinidin (Conchinin) und auch F. P a n n e t h⁹³⁾ das Chinidin und das Cinchonidin. A d. K a u f m a n n und R o b e r t W i d m e r⁹⁴⁾ berichten in einer Mitteilung über Cyanecyclaminane auch über die Synthese von Cinchoninsäuren. Die N-Alkyleyanchinolane sind nach Vff. als Dihydrocinchoninsäurenitrile anzusprechen. Bei der Oxydation der Jodmethylate der Cinchoninsäure entstehen die α -Chinolone, durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd bildet sich aus Cinchoninsäurejodmethylat das N-Methylcinchoninsäurebetain.

Die Synthese des Berberins wird von

⁷⁹⁾ Ber. **44**, 2353 (1911).

⁸⁰⁾ Ber. **44**, 3049 (1911).

⁸¹⁾ Ber. **44**, 3040 (1911).

⁸²⁾ Ber. **44**, 2136 (1911).

⁸³⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau 1911, A, 464; dch. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1941.

⁸⁴⁾ Atti R. Accad. dei Linc. Roma. **20**, 201 (1911); dch. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1815.

⁸⁵⁾ Anz. Akad. Wiss. Krakau 1911, A, 355 (1911); dch. Chem. Zentralbl. 1911, II, 1940.

⁸⁶⁾ Ber. **44**, 2088 (1911).

⁸⁷⁾ Liebigs Ann. **382**, 365 (1911).

⁸⁸⁾ J. Chem. Soc. **99**, 1254 (1911); dch. Chem. Zentralbl. 1911, II, 622.

⁸⁹⁾ Pharm. Weekbl. **48**, 581 (1911); dch. Chem. Zentralbl. 1911, II, 343.

⁹⁰⁾ Vgl. diese Z. **24**, 1775 (1911).

⁹¹⁾ Wiener Monatshefte **32**, 793 (1911).

⁹²⁾ Wiener Monatshefte **32**, 241 (1911).

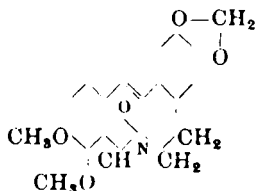
⁹³⁾ Wiener Monatshefte **32**, 257 (1911).

⁹⁴⁾ Ber. **44**, 2058 (1911).

Amé Pictet und A. Gams⁹⁵⁾ beschrieben. Zunächst wurde das Tetrahydroberberin aus Homopiperonylamin, Homoveratrumsäure und Methylal aufgebaut, wobei eine dihydrierte Isochinolinbase und aus ihr durch Reduktion ein Veratroylnorhydrodrastinin entstehen. Letzteres liefert bei der Einwirkung von Methylal das Tetrahydroberberin, aus welchem schließlich durch Oxydation die synthetische Base Berberin hervorgeht. Das Oxyberberin, das von denselben Autoren⁹⁶⁾ synthetisch gewonnen wurde, unterscheidet sich von dem aus Berberin dargestellten in der Farbe, denn ersteres ist vollkommen farblos, während das andere stets in goldgelben Krystallen erhalten wird.

In einer weiteren Veröffentlichung berichtet J. Gadamer mit E. Steinbrecher⁹⁷⁾ über Fortschritte in der Erforschung der Corydalisalkaloide, speziell über das r-Corydalin und die Phenylberberine. Die Untersuchungen befassen sich zunächst mit den Isomerieverhältnissen der racemischen Formen des Mesocorydalins und des natürlichen Corydalins, weiter mit dem Verhalten gegen Grignardlösungen und den Beziehungen der Phenylberberine zum Phenyl-dihydro- und Phenyltetrahydroberberin. Unter den amorphen Basen der Corydalisalkaloide wurden neuerdings von Gadamer⁹⁸⁾ zwei Basen ohne Phenolcharakter, das Protopin und das Glau-cin, isoliert.

Die Beziehungen zwischen der Konstitution und dem spektroskopischen Verhalten des Berberins und seiner Derivate, des Berberiniumhydroxyds, des Cyandihydroberberins, des Methyl-dihydroberberins, des Berberinals, werden von Ch. Kenneth Tinkler⁹⁹⁾ einer kritischen Besprechung unterzogen. Über das Neooxyberberin berichtet Frank Lee Pymant¹⁰⁰⁾. Vf. benutzte zur Oxydation mit Permanganat an Stelle des Berberins das Berberinacetone, wobei zunächst ein Neooxyberberinacetone erhalten wurde. Die neu erhaltene Verbindung ist eine quartäre Base, die frei nicht existenzfähig ist, sondern in ein Phenolbetain der Formel



übergeht.

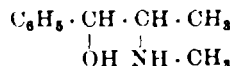
Über das Dihydroberberin bringt J. Gadamer¹⁰¹⁾ eine Arbeit, in der die Annahme von Faltis bestritten wird, derzufolge das Dihydroberberin nur ein durch Verunreinigung gelb gefärbtes Tetrahydroberberin sein soll, und sich das Berberin gegenüber Alkali wie ein Chinolinjod-methylat verhalten soll. Vf. beweist die Existenz des Dihydroberberins durch Unterschiede in der

Spaltbarkeit und durch die verschiedenen chemischen und pharmakologischen Eigenschaften der Chlorhydrate und Jodmethylate.

M. Scholtz¹⁰²⁾ berichtet in Fortsetzung früherer Untersuchungen über die Alkaloide der Pareirawurzel (Chondrodendron tomentosum). Unter diesen Stoffen wurde das Bebeerin $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$, das auch in der Rinde des Bebeerbaumes vorkommt, und neuerdings noch eine andere Base, das Chondrodin, aufgefunden. Es hat nach Vf. die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ und stellt infolgedessen ein Oxybebeerin vor. Von beiden Basen wurden Salze und sonstige Derivate hergestellt und genauer charakterisiert.

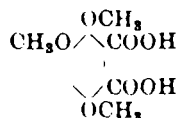
Über das Ephedrin und Pseudoephedrin macht E. Schmidt¹⁰³⁾ zur Wahrung der Priorität gegenüber P. Rabe und Mitarbeitern einige vorläufige Mitteilungen. Dieselben befassen sich mit der Gewinnung einer cholinartigen Ammoniumbase aus Ephedrin und Trimethylamin, dem Dimethylephedrinammoniumhydroxyd. Das stickstofffreie Spaltungsprodukt des Dimethyl-Ephedrinhydroxydes ließ sich in drei chemisch differente Verbindungen, ein Alkylenoxyd, ein Keton und anscheinend ein Glykol zerlegen. Die Versuche wurden in Gemeinschaft mit R. Gaze ausgeführt.

Nach Paul Rabe¹⁰⁴⁾ kommt den isomeren Pflanzenbasen Ephedrin und Pseudoephedrin die Formel



zu, und zwar handelt es sich bei ihnen um optisch isomere Phenylmethylaminopropanole. Beide zeigen die Hydraminspaltung unter Bildung eines Ketons und Abstoßung des Stickstoffs und in Form ihrer quartären Ammoniumbasen die Äthylenoxydbildung. So läßt sich aus Ephedrin das 1-Phenyl-2-methyläthylenoxyd erhalten.

Untersuchungen über das Colchicin von A. Windaus¹⁰⁵⁾ bezweckten die Aufklärung über den Bau des Kohlenstoffkernes in dieser Base. Bei der Oxydation mit alkalischem Permanganat wurde neben Oxalsäure eine Dicarbonsäure erhalten, die sich als eine der Trimethyläthergallo-carbonsäure von Feist ähnliche Säure erwies und als Trimethoxy-o-phthalsäure der Formel



erkannt wurde.

Weiter werden einige Abkömmlinge der Trimethylcolchicinsäure, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$, beschrieben und die Oxydationsprodukte einiger Colchicinderivate mit Permanganat weiter verfolgt.

Untersuchungen von Oskar Keller¹⁰⁶⁾ betreffen die Alkaloide der Brechwurzel.

⁹⁵⁾ Ber. 44, 2480 (1911).

⁹⁶⁾ Ber. 44, 2036 (1911).

⁹⁷⁾ Ar. d. Pharm. 248, 681 (1910).

⁹⁸⁾ Ar. d. Pharm. 249, 224 (1911).

⁹⁹⁾ J. Chem. Soc. 99, 1340 (1911).

¹⁰⁰⁾ J. Chem. Soc. 99, 1690 (1911).

¹⁰¹⁾ Ar. d. Pharm. 248, 670 (1911).

¹⁰²⁾ Ar. d. Pharm. 249, 408 (1911).

¹⁰³⁾ Ar. d. Pharm. 249, 305 (1911).

¹⁰⁴⁾ Ber. 44, 824 (1911).

¹⁰⁵⁾ Sitzungsber. der Heidelb. Akad. d. Wiss. 1910, I—7; dch. Chem. Zentralbl. 1911, I, 1637.

¹⁰⁶⁾ Ar. d. Pharm. 249, 512 (1911).

