

nahmefällen, auf der Grube bleiben. Maßgeblich dafür sind schon die Frachtverhältnisse. Entfernt der Grube müßten für eine Schwelerei 100 % Rohkohle transportiert werden, während beim Schwelen auf der Grube etwa 33 % als feuchter Koks und etwa 5—6 % als Teer, also Summa maximal 40 % abzutransportieren sind. Die Errichtung von Schwelereien auf der Grube halte ich daher für das Gegebene.

Vor die Wahl gestellt, welches der angeführten und in Deutschland bisher ernstlich vorgeschlagenen Schwelverfahren hinsichtlich Durchsatz, Teerqualität und Ausbringen für die Errichtung in Frage kommt, kann es für mich nur eine Frage geben: Lurgi oder Arnemann A. V. G.

Wenn ich bei dieser Entscheidung mein Verfahren in den Vordergrund stelle, so geschieht es aus folgenden Gründen: Lurgi braucht Rohkohle, ich Briketts, d. h. getrocknete, auf die Hälfte ihres Volumens verdichtete Rohkohle. Da die Verwendung von getrockneter Kohle für die Gewinnung von Urteer nach Voraussetzung 2 oder 3 Bedingung ist, muß Lurgi die Kohle weitestgehend vortrocknen und verschwelt sie im gleichen Apparat unverdichtet. Solange hierzu eine nicht stark staubhaltige Kohle Verwendung findet, glaube ich, daß der Betrieb sich ohne Störung durchführen läßt. Bei zunehmendem Mulmgehalt oder bei Kohle, die bei der Behandlung zum Zerfall neigt, dürften die Druckverhältnisse sowohl in der Trockenzone als auch in der Schwelzone beim Hindurchpressen der inerten Gase derartige werden, daß sie praktische Schwierigkeiten verursachen,

1. durch die Höhe des Druckes selbst und die dadurch entstehenden Kosten,
2. durch die Möglichkeit der Kanalbildung, die durch einige vorhandene größere Stücke begünstigt wird, zumal diese größeren Stücke im allgemeinen nicht gleichmäßig in der ganzen Masse verteilt sind,
3. durch die schnellere Wärmeabgabe der inerten Gase an das feinkörnige Schwelgut, das eine weit größere Oberfläche hat als gröberes Material, und das dadurch bewirkte Zusammenschrumpfen der Zonen gleicher Temperatur.

Daß bis zu einem gewissen Grade derartige Verhältnisse schon bei der Kohle eingetreten sind, auf die sich die mitgeteilten Ergebnisse der Lurgi beziehen, glaube ich aus der Qualität des Teeres (Stockpunkt 42°) sowie aus der Gasbildung bei der Verschwelung entnehmen zu dürfen, die auf eine gewisse Zersetzung des Bitumens hinweisen.

Gefahren in dieser Richtung treten durch das gleichmäßig gekörnte Material bei meinem Verfahren nicht auf. Ferner ist hervorzuheben: Zur Trocknung der Kohle gehören in allen Fällen Apparate und bei richtiger Ausnutzung derselben ziemlich die gleichen Wärmeeinheiten pro Kilogramm aufgetrocknetes Wasser. Bei richtiger Durchbildung unserer Brikettfabriken oder Zusatzbauten, auf die ich andernorts hinweisen werde, ist es möglich, die zur Trocknung der Rohkohle nötige Wärmemenge auf annähernd dieselbe Ziffer zu bringen, die die Lurgi in ihren Trocknern verbraucht. Die Kompression der Kohle erfordert aber erfahrungsgemäß nur etwa ein Zehntel der Herstellungskosten der Briketts, fällt also gar nicht ins Gewicht. Für den geringen Mehraufwand von 10 % der Herstellungskosten der Briketts ist aber das Verfahren dann vollkommen gesichert und arbeitet so gleichmäßig und ohne Störung, wie man es in chemischen Fabriken gewohnt ist.

Weiter sollen wir auch nicht übersehen, daß nach Eintritt geordneter Wirtschaftsverhältnisse in Deutschland mit einer Überproduktion an Briketts zu rechnen ist. Es liegt aber im Gesamtinteresse unseres Volkes, daß die

Brikettfabriken nicht notleidend werden. In großen Schwelereien des vorgeschlagenen Systems lassen sich erhebliche Mengen Briketts verwerten.

Endlich die Anlagekosten: Der Durchsatz eines LurgiOfens ist pro Quadratmeter Querschnitt und Tag nach den mitgeteilten Zahlen 7 t Rohkohle, der Durchsatz meines Ofens etwa 10—11 t Briketts oder, da 1 t Briketts einen Rohkohlenwert von etwa 2 t besitzt, etwa 21 t Rohkohlenwert. Es wären also die dreifachen Anlagen gleichen Querschnitts nach dem Lurgisystem zu errichten.

Wenn man zum Schluß die Teerausbeute beider Verfahren bezogen auf die Schwelanalyse vergleicht, die sich bei Lurgi auf etwa 95 %, bei mir auf 115 % stellt, so glaube ich den technischen Nachweis für die Überlegenheit meines Verfahrens erbracht zu haben. Ich überlasse es nun meinen Fachgenossen, die mindestens ebenso wichtige Frage der Aufarbeitung dieses Teers zu behandeln, in der Hoffnung, daß in der Zusammenarbeit beider Teile etwas Definitives für die moderne Schweltechnik herauskommt. [A. 136.]

Über k-Strophanthidin.

Von H. THOMS und FRITZ UNGER.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für mediz.-pharmaz. Chemie vorgetragen von H. Thoms.

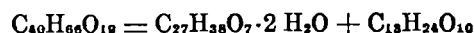
Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 19./6. 1924.)

Unter Strophanthidin versteht man das Spaltungsprodukt von Strophanthin, dem Glucosid von Strophanthus-samen. Die Samen werden von verschiedenen Strophanthus-spezies des tropischen Westafrikas gewonnen, von denen besonders Strophanthus Kombé, Strophanthus hispidus und Strophanthus gratus die wichtigsten sind. Da die aus ihnen isolierten Strophanthine unter sich Verschiedenheiten in der Zusammensetzung und ihrer Giftwirkung zeigten, schlug der eine von uns (Thoms) vor, sie nach ihrer Herkunft zu bezeichnen, und zwar als k-Strophanthin (aus Strophanthus Kombé), h-Strophanthin (aus Str. hispidus), g-Strophanthin (aus Str. gratus).

Mit der Chemie der Strophanthine und ihrer Spaltungsprodukte, der Strophanthidine, haben sich bereits viele Chemiker beschäftigt, von denen Fraser, Hardy und Gallois, Arnould, der eine von uns (Thoms), Kohn und Kulisch, Feist, Windaus und Hermanns, Jacobs und Heidelberger, Heffter und Sachs genannt sein mögen.

Feist¹⁾ gab dem k-Strophanthin die Formel $C_{40}H_{66}O_{10}$. Es zerfällt nach ihm bei der Hydrolyse gemäß der Gleichung:



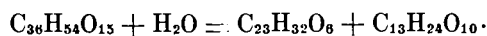
in das kristallisierte k-Strophanthidin und den von ihm Strophantobiosemethylether genannten Zucker, ein weißes Kristallpulver.

Durch spätere vergleichende Untersuchungen von Heffter und Sachs²⁾ wurde dann die nahe Verwandtschaft von k- und h-Strophanthin erkannt. Beide lieferten bei der Hydrolyse ein und dasselbe Aglucon, das k- oder h-Strophanthidin. Zugleich gelang es Heffter, das bis dahin nur als amorph bekannte h-Strophanthin kristallisiert zu gewinnen. Kristallisiertes k-Strophanthin hatte der eine von uns (Thoms) vor einer größeren Reihe von Jahren schon von dem französischen Forscher Arnould erhalten. Die Arbeiten

¹⁾ B. 31, 334 [1898]; 33, 2063, 2069, 2091 [1900].

²⁾ Bioch. Z. 40, 83 [1912].

von Windaus und Hermanns³⁾ über Cymarin von *Apocynum cannabinum* und *Apocynum androsaemifolium*, Apocynaceae, Nordamerika, und k-Strophanthin klärten dann die nahe Verwandtschaft dieser beiden Apocynaceen-inhaltsstoffe auf. Sie konnten auf Grund der Analysendaten der Aglucone Cymarigenin und k-Strophanthidin sowie deren Benzoylierungs- wie Oxydationsprodukte feststellen, daß diese beiden Spaltungsprodukte identisch sind. Dieses gemeinsame Aglucon ist beim Cymarin mit Digitoxosemethyläther, beim k-Strophanthin mit Strophantobiose-methyläther verbunden. Sie gaben aber im Gegensatz zu Feist dem Strophanthin die Formel $C_{36}H_{54}O_{13}$, und formulierten die Hydrolyse



Gleichzeitig machten Windaus und Hermanns auf eine wahrscheinliche Verwandtschaft des Strophanthins mit den Glucosiden der Digitalisreihe Antiarin, Digitoxin und Digitalin aufmerksam, deren Aglucone voraussichtlich einander nahestehende Oxy lactone sind. Auch ein Herzgift des Tierreichs, das Krötengift, steht in gewisser Hinsicht in nahen Beziehungen zu diesen Stoffen. In einer Ende 1923 erschienenen vorläufigen Mitteilung teilte dann Jacobs⁴⁾ mit, daß es ihm gelungen ist, auch das k-Strophanthin kristallisiert zu erhalten. Er gibt ihm auf Grund der neuesten Untersuchungen über das k-Strophanthidin die Formel $C_{32}H_{48}O_{12} \cdot 3 H_2O$ oder $C_{31}H_{46}O_{11} \cdot 3 H_2O$.

Wir haben im Frühjahr 1922 mit einer Untersuchung des k-Strophanthin begonnen, insbesondere über das aus dem k-Strophanthin durch Spaltung erhaltene k-Strophanthidin gearbeitet, von dem uns die Firma Boehringer Söhne in Waldhof bei Mannheim ein großes Quantum zur Verfügung stellte, wofür wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank sagen.

Feist hatte gefunden, daß sich Strophanthidin in kochender Kalilauge löst, was auf eine Lactongruppe schließen läßt. Durch Ansäuern erhielt er aus der alkalischen Lösung ein Isomeres des Strophanthidins, das Strophanthidinsäurelacton. Die von Feist untersuchten Bromadditionsprodukte ließen nichts Sicheres erkennen, ebenso waren alle weiteren Abbauprodukte zu einer eingehenden Untersuchung nicht einladend. Das einzige wohldefinierte Produkt, das er durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt, war eine zweibasische Säure, der Windaus und Hermanns auf Grund der Analysen der freien Säure wie ihres Dimethylesters die Formel $C_{23}H_{30}O_8$ gaben. Diese Autoren stellten auch auf Grund ihrer Analysendaten für Strophanthidin selbst in Analogie mit dem früher erwähnten Cymarigenin die Formel $C_{23}H_{30}O_8 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ auf. Wie Feist hatten sie auch Schwierigkeiten bei der Trocknung der Substanz. Sie trockneten schließlich im erwärmten Vakuum und konstatierten bei 110° einen Verlust von $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O . Nicht sicher erwiesen ist, ob dieser Wasserverlust auf eine Zersetzung der Substanz zurückgeführt werden muß.

Analyse des k-Strophanthidins:

I. Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet:

1. 0,2960 g Substanz gaben	0,7213 g CO_2 ; 0,2196 g H_2O
2. 0,2234 g „ „	0,5452 g CO_2 ; 0,1640 g H_2O
$C_{23}H_{32}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$	Ber. C 66,80% H 8,046%
	Gef. C 66,46 H 8,302
	„ C 66,56 H 8,215

II. Bei 100° im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet:

1. 0,3006 g Substanz gaben	0,7533 g CO_2 ; 0,2114 g H_2O
2. 0,2858 g „ „	0,7106 g CO_2 ; 0,2038 g H_2O
3. 0,2409 g „ „	0,6007 g CO_2 ; 0,1749 g H_2O
$C_{23}H_{32}O_6$	Ber. C 68,28 H 7,97
	Gef. C 68,34 H 7,87
	C 67,81 H 7,98
	C 68,01 H 8,12

Wir trockneten im Vakuum bei 100° über Chlorcalcium und berechneten aus den gefundenen Werten:

1. 0,8734 g Subst. verloren	0,0277 g H_2O entsprechend	3,17%
2. 1,2347 g „ „	0,0313 g H_2O „	2,54%
3. 1,3484 g „ „	0,0316 g H_2O „	2,34%
	Berechnet	2,08%

und aus den Analysendaten des so getrockneten k-Strophanthidins sowie seines Methyläthers (Schmp. 229 bis 230°, Schäumen bei 232–234°), seines Benzoates und anderer von uns dargestellter Derivate die Formel $C_{23}H_{32}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ für das lufttrockene k-Strophanthidin. Wenn wir bei Temperaturen oberhalb 110° im Vakuum trockneten, konnte aus den so gewonnenen Trocknungsprodukten kein Strophanthidin mehr zurückgewonnen werden. So konstatierten wir z. B. bei 130° einen Wasserverlust entsprechend der Formel

$2(C_{23}H_{32}O_6) - 1 H_2O = C_{46}H_{62}O_{11}$			
1. 1,0543 g verloren	0,0683 g H_2O	entsprechend	6,54%
2. 1,2245 g „ „	0,0607 g H_2O „	„	4,96%
0,2855 g Subst. gaben	0,7284 g CO_2 , 0,1980 g H_2O		
0,2786 g „ „	0,7114 g CO_2 , 0,1982 g H_2O		
	Wasserverlust Ber.	4,26%	
$C_{46}H_{62}O_{11}$	Ber. C 69,84, H 7,97		
	Gef. C 68,58, H 7,76		
	„ C 69,64, H 7,96		

Die Formulierung $C_{23}H_{32}O_6 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ wurde, während wir noch mit der weiteren Untersuchung der Abbauprodukte beschäftigt waren, durch eine Arbeit von Jacobs und Heidelberger bestätigt, die auch wie Windaus und Hermanns das lufttrockene Strophanthidin bei 110° im Vakuum trockneten und trotzdem nur einen Gewichtsverlust von 1 Mol. H_2O konstatierten. Auch Brauns und Closson⁵⁾, die im übrigen für Strophanthin die Formel $C_{40}H_{56}O_8 \cdot 3 H_2O$ adoptierten, hatten eine ähnliche Beobachtung gemacht.

Schon Feist hatte im Strophanthidin außer der Hydroxylgruppe des Lactonringes noch eine weitere freie alkoholische Hydroxylgruppe vermutet. Erst Windaus und Hermanns gelang es, diesen Atomkomplex durch die wohlkristallisierte Benzoylverbindung zu identifizieren. Sie vermuteten auch auf Grund von Additionsreaktionen das von Feist bestrittene Vorkommen einer Carbonylgruppe. Doch gelang es ihnen nicht, eine derartige Gruppe durch wohldefinierte Produkte festzustellen. Wir konnten ein Phenylhydrazon und p-Nitrophenylhydrazon gewinnen. Ein Gleiches war von Jacobs und Heidelberger in der bereits erwähnten (erst nach Beendigung unserer in dieser Richtung verlaufenen Arbeiten erschienenen) Mitteilung durch Herstellung des Oxims, des Phenylhydrazons und des p-Bromphenylhydrazons erreicht worden, die aber diese Produkte wohl, wie wir aus den Schmelzpunktsangaben entnehmen, nicht in ganz reiner Form in Händen gehabt haben. (Z. B. Strophanthidinphenylhydrazon: sintern ab 236° Schmp. 242/243, nach Jacobs und Heidelberger: sintern ab 175° Schmp. 230/232.) Es ist allerdings schwer, wie auch unsere Versuche ergeben haben, aus den Reaktionsrohprodukten saubere Substanzen zu erhalten, weil sich

³⁾ B. 48, 979, 991 [1915].

⁴⁾ J. of Biolog. Chem. 57, 569–572 [1923].

⁵⁾ Arch. Pharm. 252, 294–340 [1914]. C. 1914, IV, 991.

viele Derivate, wie auch das Strophanthidin selbst (dieses zu etwa 10 %) beim jedesmaligen Umkristallisieren zersetzen.

Durch die Lacton-, die Hydroxyl- und die Carbonylgruppe sind vier Sauerstoffatome untergebracht. Auf Grund unserer Untersuchungsergebnisse glauben wir annehmen zu dürfen, daß die beiden übrigbleibenden O-Atome vielleicht einer Pyrongruppe angehören, wenn es auch nicht gelungen ist, diesen Atomkomplex durch die Herstellung von Oxoniumsalzen oder γ -Pyridonderivaten zu identifizieren.

Bei der Untersuchung der Bromierungsprodukte erhielten wir je nach den verschiedenen Versuchsbedingungen vier, vielleicht auch fünf meist gelbe oder gelbbraune mikrokristalline Bromierungsprodukte. Aus einem dieser gefärbten Reaktionsrohprodukte konnten wir durch öfteres fraktioniertes Fällen das gutkristallisierende farblose Dibromstrophanthidin $C_{23}H_{32}Br_2O_8$ (Schmp. 154,5) isolieren, womit die Gegenwart einer Doppelbindung erbracht wurde. Wir versuchten noch, durch katalytische Reduktion mit Palladium als Katalysator zu Hydriden, wenigstens zum Dihydrid zu gelangen. Da auch nach längerer Zeit nur eine minimale Wasserstoffaufnahme konstatiert wurde, brachen wir den Versuch ab. Jacobs und Heidelberger dagegen war es gelungen, durch spätere Neuhinzugabe von Katalysator nach 14tägiger Behandlung ein Dihydrostrophanthidin $C_{23}H_{34}O_8 \cdot 2 H_2O$ zu erhalten. Eine weitere Wasserstoffaufnahme konnten sie nicht beobachten, ebenso wie bei unseren Bromierungsversuchen weitere Mengen Brom nur unter Substitution und Entwicklung von Bromwasserstoff aufgenommen wurden. Damit ist der Beweis erbracht, daß eine, und voraussichtlich nur eine Doppelbindung im Molekül vorhanden ist.

Die meisten Eingriffe, die von uns vorgenommen wurden, um den Kerntypus des Moleküls zu erkunden, führten zu amorphen oder mikrokristallinen Produkten, die nur schwer völlig analysenrein zu erhalten waren und meist auch keinen weiteren Aufschluß über den Bau des Moleküls gaben.

Die Zinkstaubdestillation führte zu totalem Zerfall. Daneben traten minimale Mengen einer nach Birkenholzteer riechenden Substanz auf, die mit Ferrichlorid eine schmutzig-grüne Färbung gab, doch konnte Brenzkatechin wegen der geringen Menge des Destillates nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Kalischmelze lieferte unter Abspaltung eines vermutlich stilbenartig gebundenen Benzolkerns eine feinkristalline, gelbe zweibasische Säure (Schmp. 234 bis 236), für die aus den Analysendaten der freien Säure wie ihres Dimethylesters sowie aus der Mikromolekulargewichtsbestimmung nach Rast die Formel $C_{16}H_{20}O_4$ berechnet wurde.

Da die Säure mit Ketonreagenzien nicht mehr reagierte, muß eine Oxydation an Stelle der Carbonylgruppe eingetreten sein.

Auch die Ende 1923 erschienene Arbeit von Jacobs^{*)} über die Oxydation von k-Strophanthidin mit Kaliumpermanganat brachte keinen Aufschluß über die innere Struktur des Moleküls. Die von Feist wie auch von Windaus und Hermanns hergestellte Strophanthinsäure, der er wie Windaus die Formel $C_{23}H_{30}O_8$ gibt, besitzt noch eine Lactongruppe, doch ist auch hier die Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe oxydiert worden, wie das Verhalten des Dimethylesters gegen Ketonreagenzien zeigt. Windaus hatte angenommen, daß eine endständige Methylgruppe zum Carboxyl

oxydiert wurde. Die ursprüngliche Hydroxylgruppe des Strophanthidins ist bei der Oxydation vermutlich erhalten geblieben. Beim Ansäuern schließt sich wieder ein Ring zu einer Lactongruppe. Die Säure $C_{23}H_{30}O_8$ ist also als eine zweibasische Lactonsäure aufzufassen, die beim Ansäuern eine monobasische Dilactonsäure liefert.

Bei der Oxydation von Strophanthidin in der Kälte erhielt er eine leicht zersetzliche monobasische Lactonsäure $C_{23}H_{30}O_7 \cdot \frac{1}{2} H_2O$, deren Carboxylgruppe auch von einer oxydierten Carbonylgruppe, die nach seiner Ansicht zu einem tertiären C gehört, stammt. Da der Ester noch ein Monobenzoat liefert, muß die Hydroxylgruppe erhalten geblieben sein. Wird dieses Lacton verseift, so entsteht jetzt bei der Oxydation eine der Strophanthinsäure $C_{23}H_{30}O_8$ isomere zweibasische Säure, die keinen Lactonring, dagegen aber eine Carbonylgruppe enthält. Letztere ist sicher durch Oxydation der sekundären Alkoholgruppe der zweibasischen Säure $C_{23}H_{32}O_8$, die bei der Verseifung der Säure $C_{23}H_{30}O_7$ entstehen müßte, entstanden.

Eine ähnliche Umlagerung in isomere Verbindungen bei der Verseifung der Lactone hatten schon Feist und Jacobs und Heidelberger beim Strophanthidin selbst beobachtet, das sich beim Behandeln mit Kali und darauffolgenden Ansäuern in das isomere Iso-Strophanthidin umlagert.

Nach den bisherigen Untersuchungen ist das k-Strophanthidin als ein mit Ausnahme einer Doppelbindung — die vermutlich als stilbenartige Verbindung zwischen zwei Kernen aufzufassen ist — abgesättigtes alicyclisches Lacton aufzufassen, das neben einer Carbonyl- und einer alkoholischen Hydroxylgruppe vielleicht einen Pyronkern oder Sauerstoffatome in anderweitiger ätherartiger Bindung enthält. [A. 148.]

Zur Umwandlung des Quecksilberatoms.

Von ERNST BEHRLE, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 23./8. 1924.)

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung bringt F. Soddy¹⁾ eine andere Erklärungsmöglichkeit für die Entstehung von Gold aus Quecksilber, als sie Mieth²⁾ und Stammerich²⁾ aufgestellt haben. Die beiden letzten Autoren sprechen vom „Zerfall“ des Quecksilberatoms und deuten auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß entweder ein Helium- oder vier Wasserstoffatome aus dem Kern abgespalten werden, während nach Soddy die Umwandlung von Quecksilber in Gold durch Aufnahme eines Elektrons durch den Quecksilberkern vor sich gehen kann. Es war Soddy schon vor der Entdeckung von Mieth klar, daß beim Durchleiten einer hinreichend hochgespannten elektrischen Entladung durch Quecksilberdampf nicht nur eine solche Umwandlung geschehen könnte, sondern daß sie unvermeidbar war, wenn nicht unsere derzeitigen Ansichten über Atomstruktur gänzlich falsch sind.

Beim Zusammenstoß von hochgespannten Elektronen mit Quecksilberatomen muß ein Teil der Elektronen direkt auf den Kern zu gerichtet sein. Besitzen diese genügende Energie, um die äußeren Elektronenhüllen im Quecksilberatom zu durchdringen, so müssen sie den positiv geladenen Kern erreichen und von ihm aufgefangen werden. Da nun der Verlust eines Elektrons (als β -Strahl) durch den Kern beim radioaktiven Zerfall eines Elements zur Folge hat, daß die Ordnungszahl des betreffenden Elements sich um eins erhöht, so muß der

¹⁾ Nature 114, 244 [Nr. 2859 v. 16. 8. 1924].

²⁾ Naturwissenschaften 12, 597; C. 1924, II, 912.

^{*)} J. of Biol. Chem. 57, 553—557 [1923].