

schieden, überwiegend befinden sie sich, sofern es sich um solche in planmäßigen Stellen handelt, in Gruppen, die denjenigen A 2a, b, c der Reichsbesoldungsordnung entsprechen. Die Leiter einzelner städtischer Untersuchungsämter sind allerdings in Gruppe A 1 eingereiht worden.

Ein großer Teil der mit amtlichen Aufgaben betrauten Chemiker, insbesondere in Anfangsstellungen, hat keinen Beamtencharakter, sondern befindet sich im Angestelltenverhältnis. Dies gilt sowohl für die Verwaltung des Reiches als auch für die der Länder, Gemeinden und sonstigen Körperschaften des öffentlichen Rechtes.

Zusammenfassung.

Die verschiedensten Aufgaben der öffentlichen Verwaltung berühren die wissenschaftliche und technische Chemie in einer solchen Weise, daß auf eine Beteiligung der Chemiker an den in Betracht kommenden Aufgaben

nicht nur nicht verzichtet werden kann, sondern daß häufig der Kernpunkt der Sache eine Frage der chemischen Wissenschaft oder Technologie ist, die verantwortungsvoll zu entscheiden allein der Chemiker berufen sein dürfte.

Eine Heranziehung des Chemikers zur Bearbeitung von Fragen chemischen Charakters findet im großen Umfange statt, indessen wird er hierbei nur in wenigen Fällen in der Stellung eines Verwaltungsbeamten verwendet; vielmehr wird den Chemikern sowie den technischen Behörden und Anstalten für die verschiedenen Gebiete der Chemie in der Regel nur eine gutachtliche und beratende Tätigkeit eingeräumt. Bei der überragenden Bedeutung, welche die Chemie für die gesamte Wohlfahrts- und Wirtschaftspolitik hat, und angesichts des Wertes der chemischen Industrie für das Wirtschaftsleben des Deutschen Reiches wird zu prüfen sein, ob eine Änderung angebracht ist. [A. 139.]

Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928.

IV. Heterocyclische Reihe.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 12. September 1930.)

(Fortsetzung aus Heft 49, S. 1070.)

Inhaltsübersicht:

2. Pyridingruppe. — 3. Chinolin- und Isochinolingruppe: a) Chinoline, b) Isochinoline, c) Acridine, d) Naphthpyridine, e) Naphththyridine, f) Alkaloide: Allgemeines, Pyridinalkaloide, Chinolin- und Isochinolinalkaloide.

2. Pyridingruppe.

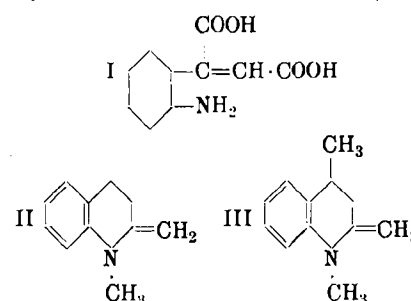
Die Fortschritte auf dem Gebiete der Pyridingruppe werden demnächst in einem Sonderbericht behandelt werden. —

3. Chinolin und Isochinolingruppe.

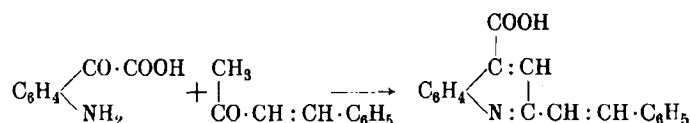
a) Chinoline.

Aus dem Verhalten der Acetylacetonverbindungen substituierter Aniline beim Chinolinringschluß schließen E. E. Turner u. Mitarb.¹⁴³⁾, daß ein stark o,p-dirigierender Substituent in m zum N die Chinolinbildung stark begünstigt; eine solche Gruppe in 4 zum N verhindert den Ringschluß, wenn kein anderer Substituent in begünstigender Stellung steht. Für die Substitution des Chinolins sind die Stellen 5 und 8 ausgezeichnet, worin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Naphthalin zu erkennen ist. — Die Nebenprodukte bei der Döbnerschen Chinolinsynthese untersucht S. Bodfors¹⁴⁴⁾. — Phenylmalonsäuredianilid zerfällt nach P. Baumgarten u. Mitarb.¹⁴⁵⁾ beim Erhitzen unter Vakuum in Anilin und 3-Phenyl-2,4-dioxychinolin. — Bei der Einwirkung von Diazomethan auf Isatin bildet sich nach G. Heller u. Mitarb.¹⁴⁶⁾ neben 2,3-Dioxychinolin 3,4-Dioxyisochinolin. Auch mit substituierten Isatinen geht die Reaktion. — Aus der Tatsache, daß β -Carboxy-o-aminosäure I beim Ringschluß ein Chinolinderivat, aber kein Indolinon liefert, schließt J. A. Aeschlimann¹⁴⁷⁾ auf größere Stabilität des Chinolonrings. — γ -Methoxychinaldine erfahren nach J. Tröger u. Mitarb.¹⁴⁸⁾ bei der Kondensation mit Aldehyden Umlagerung in N-Methylchinaldone. Weiter werden einige neue β -Arylsulfonchinolyl-arylsulfomethane dargestellt. —

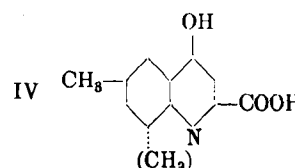
E. Rosenhauer¹⁴⁹⁾ gelingt die Gewinnung kristallisierter Methylenbasen der Chinolinreihe (II, III u. a.). —



J. Lindner u. Mitarb.¹⁵⁰⁾ führen Chinaldinsynthesen am α - und β -Aminotetralin aus. Beim β -Aminotetralin entstehen sowohl das anguläre als auch das lineare Chinaldinderivat. — H. John u. Mitarb.¹⁵¹⁾ stellen 2-Phenyl-4-methylchinoline und eine Anzahl anderer Chinolinderivate dar, z. B. 2-Styrylchinolin-4-carbonsäuren, gemäß der Friedländer'schen Synthese:



W. Robson¹⁵²⁾ synthetisiert 6- bzw. 8-Methylkynurensäure IV aus p- bzw. o-Methyl- γ -oxychinaldin bzw. den



¹⁴³⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 1832.

¹⁴⁴⁾ LIEBIGS Ann. 455, 41.

¹⁴⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 832.

¹⁴⁶⁾ Ebenda 52, 741; 59, 704.

¹⁴⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2902.

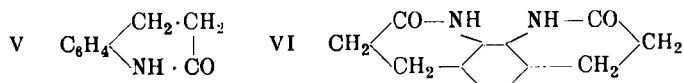
¹⁴⁸⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 105, 208; 109, 88; 112, 196, 221, 243.

¹⁴⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 946.

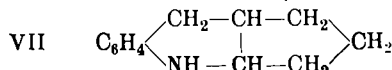
¹⁵⁰⁾ Monatsh. Chem. 42, 421; 44, 337; 46, 225, 231.

¹⁵¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1489, 2799; 59, 387, 722, 1447, 2709. Journ. prakt. Chem. (2) 111, 65; 115, 279; 117, 214; 118, 14, 303; 119, 43. ¹⁵²⁾ Biochemical Journ. 22, 1157, 1165.

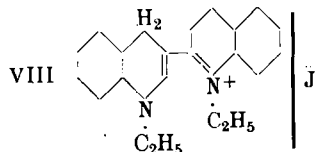
Methoxyverbindungen durch Kondensation mit Benzaldehyd, oxydative Spaltung der ungesättigten Verbindungen und Entmethylierung der erhaltenen Säuren. Bz-3-methyltryptophan und 8-Methylkynurensäure werden im Organismus verbrannt, die 6-Methylsäure nicht. Für die Kynurensäurebildung aus Tryptophan ergibt sich, daß der Pyrrolstickstoff des Tryptophans eliminiert wird, und daß die Seitenkette mit dem Aminostickstoff den neuen Pyridinring bildet. — Nach dem D. R. P. 440 008 der I. G. Farbenindustrie A.-G.¹⁵³⁾ haben 2-Styrylchinoline mit gewissen 4-Substituenten (Halogen, Alkoxy, Hydrazino usw.) stark bakterizide Wirkung. — Die pharmakologische Wirkung des Atophans ist, wie J. v. Braun u. Mitarb.¹⁵⁴⁾ feststellen, an die 3- oder 4-Stellung des Carboxyls gebunden. — Acridinsäure läßt sich nach L. Hofer u. Mitarb.¹⁵⁵⁾ glatt aus o-Aminobenzaldehyd und Na-Oxalessigester synthetisieren. — F. Mayer u. Mitarb.¹⁵⁶⁾ finden, daß β -Chlorpropionylchlorid mit aromatischen Mono- und Diaminen in Gegenwart von AlCl_3 unter Bildung von Tetrahydro-



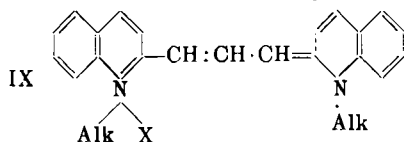
oxochinolen V und Octahydrodioxo-phenanthrolinen (VI bzw. Isomeren) reagiert. — 2,3,4,5-Tetrahydroheptindol und 7,8,9,10-Tetrahydroheptachinolin liefern nach W. H. Perkin jr. und Mitarb.¹⁵⁷⁾ nur je eins der Stereoisomeren bei der Reduktion, Tetrahydroacridin jedoch die beiden isomeren Octahydroacridine. 2,3,4,5,12,13-Hexahydrochininden VII existiert in zwei stereoisomeren Formen, ebenso Hexahydrocarbazol. —



W. H. Mills u. Mitarb.¹⁵⁸⁾ erklären den Mechanismus der Kondensation von Chinaldinalkyljodiden in der Weise, daß die zugesetzte Base (Piperidin) zunächst HJ entzieht. Dann tritt Kondensation des Aldehyds mit der Methylengruppe ein, und schließlich nimmt das Kondensationsprodukt dem Piperidinsalz den Jodwasserstoff wieder weg. Xantho- und Erythroapocyanin werden von den Verfassern als 3,2'- (VIII) bzw. 3,4-Dichinolylderivate formuliert, entgegen der Annahme von Kaufmann und Stübgen¹⁵⁹⁾. Diese Anschauung wird durch

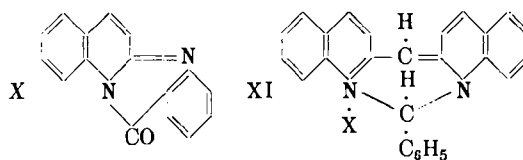


Synthese des 3,4'-Dichinolyls aus 4-Chinolylbrenztraubensäureester und o-Aminobenzaldehyd bewiesen. —

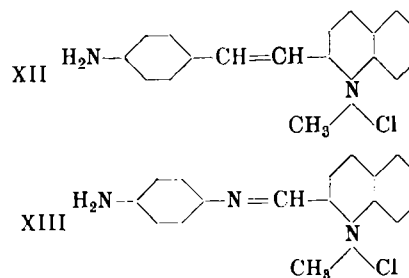


E. Rosenhauer¹⁶⁰⁾ beweist erneut die Mills-Hamersche Formel IX für die Pinacyanole. — F. M.

Hammer¹⁶¹⁾ stellt aus Benzthiazol, Benzoxazol und Indoleninderivaten mit Orthoameisenester Cyaninfarbstoffe her, die als Thiocarboyanine, Oxocarboyanine und Indocyanine bezeichnet werden. — Der rote Chinolinfarbstoff von E. Besthorn¹⁶²⁾ hat nach H. Wieland u. Mitarb.¹⁶³⁾ Formel X. — G. Scheibe u. Mitarb.¹⁶⁴⁾



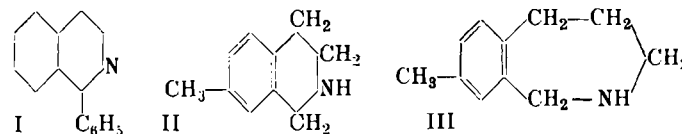
nehmen auf Grund von Studien in der Di- und Trichinolylmethanreihe für Chinolinrot Formel XI als die wahrscheinlichste an. — C. H. Browning, R. Gulbransen u. Mitarb.¹⁶⁵⁾ stellen Styryl- und Anilichinoline vom Typus XII und XIII dar. Es werden die anti-



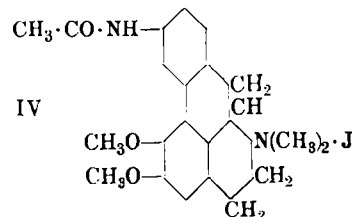
septischen Eigenschaften dieser Verbindungen und zahlreicher Derivate geprüft. —

b) Isochinoline.

K. W. Rosenmund u. Mitarb.¹⁶⁶⁾ synthetisieren aus Acetylverbindungen von Methyläthern der Phenyläthanolamine, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durch Ringschluß mit P_2O_5 1-Phenylisochinolin I, 1-Phenyl-6,7-dimethoxyisochinolin und Papaverin. Letzteres stellen auch C. Mannich u. Mitarb.¹⁶⁷⁾ her. —



β -Phenyläthylmethylglycylchlorid erfährt nach J. von Braun u. Mitarb.¹⁶⁸⁾ unter Austritt von CO Ringschluß zum N-Methyltetrahydroisochinolin (Glycin-Aluminiumchloridmethode). Nach dieser Methode lassen sich u. a. auch II und III darstellen. — Durch Reduktion des trans-Hexahydrohomophthalimids erhält L. Helfer¹⁶⁹⁾



trans-Dekahydroisochinolin. — R. Robinson und J. Shinoda¹⁷⁰⁾ versuchen aus 2,4-Dinitro-3-methoxytoluol und 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin Alkaloide der Phenanthrengruppe auf-

¹⁵³⁾ Chem. Ztbl. 27, II, 639.

¹⁵⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1253.

¹⁵⁵⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 116, 43. Vgl. G. Koller u. Mitarb., Monatsh. Chem. 50, 48. ¹⁵⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 858.

¹⁵⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 125, 2437; 1927, 2676; 1928, 2583.

¹⁵⁸⁾ Ebenda 127, 2466; 1928, 81.

¹⁵⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 690.

¹⁶⁰⁾ Ebenda 59, 2356. Vgl. T. Ogata, Proceed. Imp. Acad. Tokyo 3, 334, 336.

¹⁶¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2796.

¹⁶²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1236 [1904].

¹⁶³⁾ Ebenda 61, 2371.

¹⁶⁴⁾ Ebenda 59, 502.

¹⁶⁵⁾ Proceed. Roy. Soc., London, Serie B, 100, 293.

¹⁶⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 392.

¹⁶⁷⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 1, 11.

¹⁶⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 908; 60, 102.

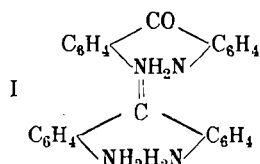
¹⁶⁹⁾ Helv. chim. Acta 6, 795; 9, 914.

¹⁷⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1987.

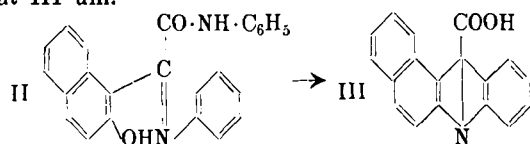
zubauen und kommen dabei bis zu der Verbindung IV, die dem Isocorydin nahesteht¹⁷¹⁾.

c) Acridine.

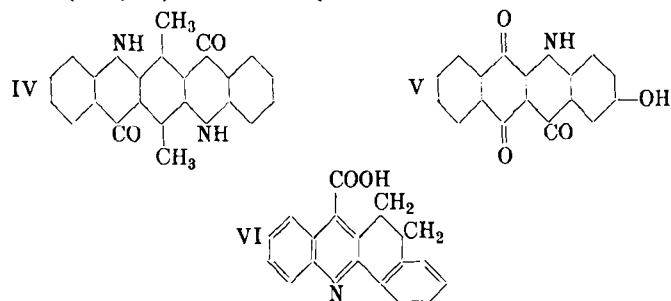
Bei der thermischen Zersetzung von anthranilsaurem Calcium erzielen G. Koller u. Mitarb.¹⁷²⁾ das



Kondensationsprodukt I, das sich leicht in Acridin und Acridon überführen läßt. Acridinsäure entsteht aus o-Aminobenzaldehyd und Oxalessigester. — 2,4-Dinitrobenzaldehyd kondensiert sich nach J. Tanasescu¹⁷³⁾ bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure mit Benzolderivaten, die negativierende Substituenten besitzen, zu Adridonen, mit solchen, die positivierende Substituenten enthalten, zu Triphenylmethanen. — Über stereoisomere Octahydroacridine berichten W. H. Perkin jr. u. Mitarb.¹⁷⁴⁾. — K. Saftien¹⁷⁵⁾ wandelt Oxy-2-naphthoyl-1-ameisensäureanilid II in das Acridinderivat III um. —



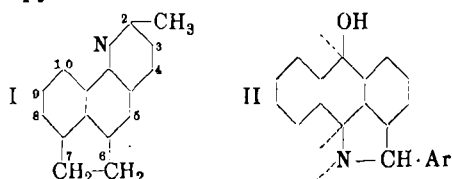
W. Lésniański und Mitarbeiter¹⁷⁶⁾ kondensieren p-Dianthranilsäure-p-xylo, $(C_6H_4[NH][COOH])_2$,^{2,5}: $C_6H_2(CH_3)_2$,^{1,4} zu Dimethylchinaacridon IV. — E. Le-



wicka¹⁷⁷⁾ stellt Oxynaphthoacridonchinone V aus Naphthochinonoxyanthranilsäure her. — Am Tetraphan VI studieren J. v. Braun u. Mitarb.¹⁷⁸⁾, welche strukturellen Änderungen die pharmakologische Wirksamkeit erhöhen und herabsetzen. —

d) Naphthpyridine.

5-Aminoacenaphthen vereinigt sich nach S. U. Nair und J. L. Simonsen¹⁷⁹⁾ mit Paraldehyd zu 2-Methylacenaphthpyridin I. — R. Scholl u. Mitarb.¹⁸⁰⁾ finden



¹⁷¹⁾ Über Versuche zur Synthese von Isochinolinalkaloiden vgl. G. A. Edwards, Journ. chem. Soc. London 1926, 740.

¹⁷²⁾ Monatsh. Chem. 50, 48, 51.

¹⁷³⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 41, 528.

¹⁷⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 438.

¹⁷⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1958. Vgl. K. Fries u. K. Saftien, Liebigs Ann. 442, 254.

¹⁷⁶⁾ Roczniki Chemji 6, 890.

¹⁷⁷⁾ Ebenda 6, 881.

¹⁷⁸⁾ Liebigs Ann. 451, 1.

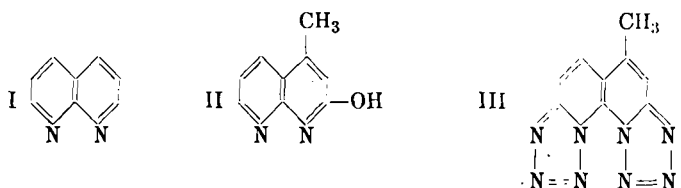
¹⁷⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 3140.

¹⁸⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 1623; 60, 1236, 1685.

in den peri-Pyrrolinoanthranolazylen (II) einen neuen Typus stickstoffhaltiger, freier Radikale auf. —

e) Naphthyridine.

1,5-Naphthyridin läßt sich nach E. Sucharda u. Mitarb.¹⁸¹⁾ aus 3-Aminopyridin durch Skraupsche Synthese aufbauen. — 1,8-Naphthyridin I erhält E. Koller¹⁸²⁾ bei der Pd-H₂-Reduktion des 2,4-Dichlor-1,8-naphthyridins, das seinerseits aus α-Aminonicotinsäureester durch Kondensation mit Malonester über das 2,4-Dioxy-1,8-naphthyridin zugänglich ist. — O. Seide¹⁸³⁾ kondensiert 2,6-Diaminopyridin mit Acetessigester zum

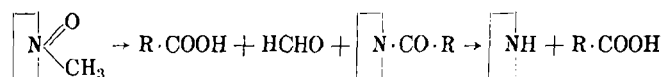


2-Oxy-4-methyl-7-amino-1,8-naphthyridin II, das über die entsprechenden Dioxy-, Dichlor-, Dihydrazinverbindungen in das Tetrazolderivat III umgewandelt wird. —

f) Alkaloide.

Allgemeines.

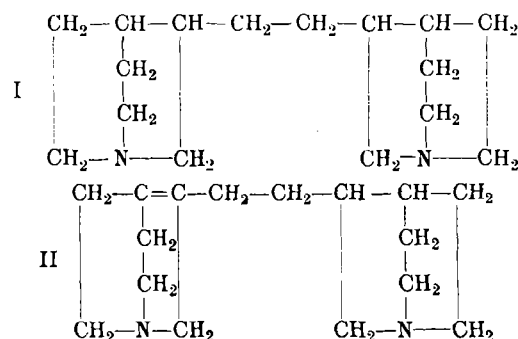
M. und M. Polonowski¹⁸⁴⁾ geben ein Verfahren zur Entalkylierung cyclischer Basen an, das mit Hilfe von H₂O₂ und Säureanhydriden über das N-Oxyd durchführbar ist:



Durch Behandlung mit Aluminiumchlorid entmethyliert M. Oberlin¹⁸⁵⁾ Alkaloide, z. B. Papaverin zu Papaverolin. — Die Absorptionsspektren von Alkaloiden untersucht V. Bustier¹⁸⁶⁾. — Über Ephedrin und seine Synthese hat A. Skita¹⁸⁷⁾ kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet. — E. Späth¹⁸⁸⁾ hat vor einiger Zeit eine Zusammenfassung seiner Alkaloidarbeiten gegeben.

Pyridinalkaloide.

Für das Spartein stellen R. Wolfenstein u. Mitarb.¹⁸⁹⁾ im Gegensatz zu Moureu und Va-leur¹⁹⁰⁾ Formel I auf, dem Dehydrosparte in wird Formel II gegeben. — Beim Hofmannschen Abbau des



¹⁸¹⁾ Ebenda 60, 1081.

¹⁸²⁾ Ebenda 59, 2465.

¹⁸³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1755; 184, 331. Vgl. Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1147.

¹⁸⁴⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 256, 274.

¹⁸⁵⁾ Bull. Soc. chim. France (4) 39, 1527.

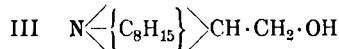
¹⁸⁶⁾ Diese Ztschr. 42, 501.

¹⁸⁷⁾ Diese Ztschr. 41, 1234, 1257; dazu F. v. Bruchhausen u. Mitarb., Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 263, 570, 602.

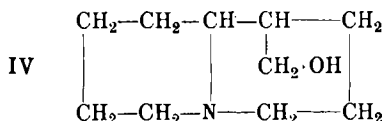
¹⁸⁸⁾ Biochem. Ztschr. 186, 269. Vgl. Winterfeld, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 266, 299.

¹⁸⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 154, 161.

Sparteins entsteht nach C. Schöpf u. Mitarb.¹⁹¹⁾ das von Moureu und Valeur¹⁹²⁾ erhaltene α -des-N-Methylspartein. — C. Schöpf u. Mitarb.¹⁹³⁾ suchen die Konstitution des Lupinins durch Umsetzungen an der Lupininsäure festzulegen und kommen zu der Teil-



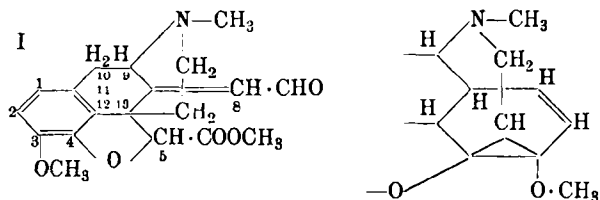
formel III für Lupinin. Nach Untersuchungen an Chinalkaloiden ist es unwahrscheinlich, daß die Lupinenalkaloide den Chinuclidinring enthalten. — Als wahrscheinlichste Konstitution für Lupinin nehmen P. Karrer u. Mitarb.¹⁹⁴⁾ Formel IV an. — J. P. Wi-



baut u. Mitarb.¹⁹⁵⁾ können Nicotin nach der Methode von Zelinsky¹⁹⁶⁾ glatt zu Nicotyrin dehydrieren, von dem zwei Isomere bekannt sind. — F. B. La Forge¹⁹⁷⁾ synthetisiert einige neue Nicotinanaloga, deren Toxizität aber nicht an diejenige des Nicotins heranreicht. —

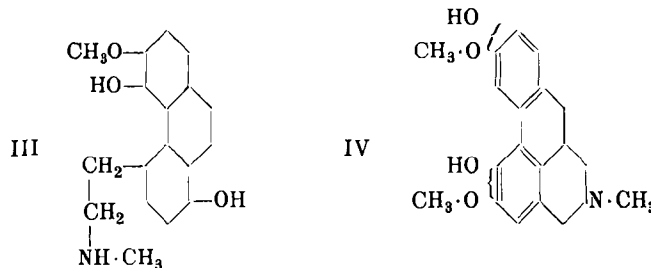
Chinolin- und Isochinolinalkaloide.

Bei der Einwirkung von Ozon auf Thebain gelangen H. Wieland u. Mitarb.¹⁹⁸⁾ und E. Speyer¹⁹⁹⁾ übereinstimmend zum α -Thebaizon I, von diesem zur Carbonsäure und anderen Thebainderivaten. —

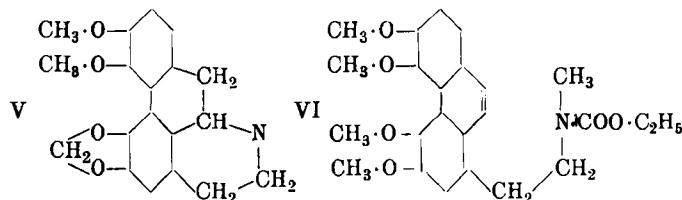


Auf Grund von Hydrierungsstudien an Enoläthern vertreten H. Wieland u. Mitarb.²⁰⁰⁾ die Ansicht, daß Thebain keine Enoläthergruppe enthalten kann, sondern daß es in dem in Frage stehenden Teil des Moleküls gemäß II gebaut sein muß. — Für die Haftstelle der stickstoffhaltigen Seitenkette in den Morphinumalkaloiden kommt nach den Untersuchungen von C. Schöpf²⁰¹⁾ nur C_{13} in Betracht. — R. S. Cahn und R. Robinson²⁰²⁾ erhalten bei der Oxydation von Kodein ein Dioxidihydrokodein mit 2OH an Stelle der Doppelbindung. Die N-haltige Seitenkette soll im Gegensatz zu H. Wieland²⁰³⁾, der C_8 annimmt, an C_{13} hängen. — Auf die von C. Schöpf²⁰⁴⁾ für die Umwandlung von Thebain in Morphothebain, Thebainon und Thebenin ge-

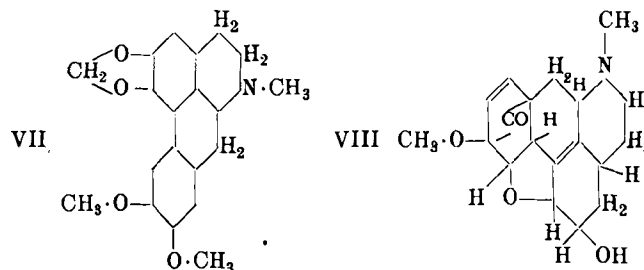
gebene Deutung kann hier nicht näher eingegangen werden. — Für das Thebenin beweisen J. M. Gulland und R. D. Haworth²⁰⁵⁾ entgegen der Annahme von Schöpf die Haftstelle der Seitenkette gemäß Formel III. — Boldin, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}$, das Alkaloid von Pneumus



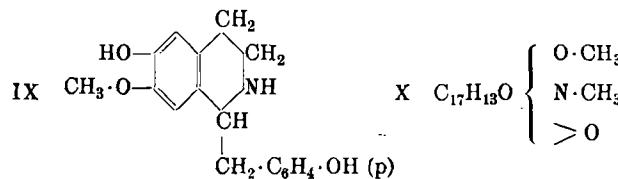
Boldus, ist nach K. Wartner²⁰⁶⁾ ein Alkaloid mit Apomorphinstruktur, das zwei $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ - und zwei phenolische OH -Gruppen hat, von denen je eine in den beiden Benzolkernen steht gemäß IV. — Bulbocapninmethyläther V läßt sich nach J. M. Gulland und R. D. Ha-



worth²⁰⁷⁾ aus 2'-Nitro-3',4'-dimethoxyphenylaceto- β -3,4-methylenedioxyphenyläthylamid nach Isochinolring-schluß über mehrere Zwischenstufen synthetisieren. Corytuberindimethyläther VI wird auf ähnliche Weise



dargestellt. — R. D. Haworth u. W. H. Perkin jr.²⁰⁸⁾ bauen d,l-Dicentrin VII, vom Homoveratroylhomopiperonylamin ausgehend, auf. — Für das Porphroxin, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, das bei der alkalischen Oxydation Kodein und Ameisensäure liefert, stellt J. N. Rakshit²⁰⁹⁾ die Formel VIII eines Carbonyldihydrokodeins auf. — H. Kondo u. Mitarb.²¹⁰⁾ untersuchen die Alkaloide der Simonenium- und Cocculusarten. Für Cocclaurin ergibt



sich Formel IX. Trilobin läßt sich nach den bisherigen Ergebnissen gemäß Formel X auflösen. Tetrandrin, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{N}$, ein Alkaloid aus Stephania tetrandra, kann

¹⁹¹⁾ Vgl. G. R. Chemo u. G. C. Leitch, Journ. chem. Soc. London 1928, 1811. ¹⁹²⁾ Ann. Chim. (8) 27, 304.

¹⁹³⁾ LIEBIGS Ann. 465, 97—147.

¹⁹⁴⁾ Helv. chim. Acta 11, 1062.

¹⁹⁵⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 47, 935.

¹⁹⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 3121; 45, 3677.

¹⁹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 2471, 2477, 2484.

¹⁹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 467, 17.

¹⁹⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 390; 62, 209.

²⁰⁰⁾ LIEBIGS Ann. 444, 69. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2009; 59, 2490. Vgl. R. S. Cahn, Journ. chem. Soc. London 1926, 2562; 123, 998.

²⁰¹⁾ LIEBIGS Ann. 452, 211. Vgl. Gulland u. Robinson, Chem. Ztrbl. 24, I, 50. Vgl. J. v. Braun, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1081. LIEBIGS Ann. 451, 55.

²⁰²⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 903/08.

²⁰³⁾ LIEBIGS Ann. 444, 69. Vgl. H. Dieterle, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 264, 257.

²⁰⁴⁾ LIEBIGS Ann. 458, 148.

²⁰⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 581, 2083.

²⁰⁶⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2768.

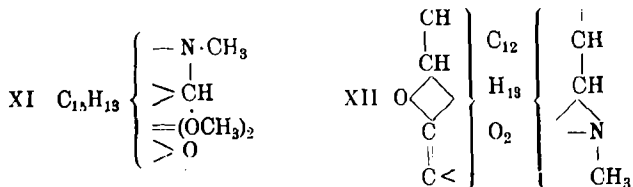
²⁰⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1132, 1834.

²⁰⁸⁾ Ebenda 1926, 29; 127, 2018.

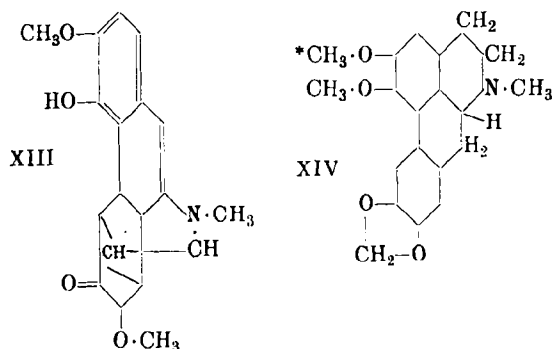
²⁰⁹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2473.

²¹⁰⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, 511; 1925, 524; 1926, 104, 532, 538; 1927, 107; 48, 15, 56, 83.

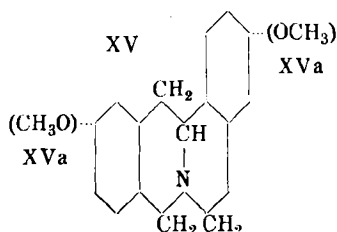
bisher nach XI geschrieben werden. Die Formel $C_{19}H_{21}O_3N$ des Insularins, eines Alkaloids aus *Cissampelos insularis*, wird vorläufig entsprechend Formel XII zerlegt. — Sinomenin hat nach H. Kondo, K. Goto



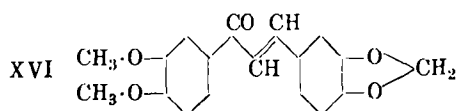
u. Mitarb.²¹¹⁾ Formel XIII. Aus *Menispermum dauricum* wird das neue Alkaloid Dauricin, $C_{19}H_{23}O_3N$, isoliert. — Domesticin, ein Nebenalkaloid von *Nandina domestica*, unterscheidet sich nach Z. Kitasato²¹²⁾ vom Epidicentrin XIV durch das Fehlen einer CH_3 -Gruppe wahrscheinlich an dem mit Stern bezeichneten Sauer-



stoff. Über ein anderes Alkaloid dieser Gruppe, Nantenin, vgl. T. Takase und H. Ohashi²¹³⁾. — H. Leuchs u. Mitarb.²¹⁴⁾ oxydieren die aus Kakothelin mit Bromwasser erhältliche Hanssensche Säure, $C_{18}H_{22}O_6N_2$, mit H_2O_2 zu einem Aminoxyd und weiter zu einer Aminosäure, $C_{19}H_{22}O_6N_2$. — W. H. Perkin, R. Robinson u. Mitarb.²¹⁵⁾ diskutieren auf Grund der Arbeiten von H. Leuchs u. Mitarb. und eigener Untersuchungen mehrere Formeln für Strychnin und Brucin unter der Voraussetzung, daß diese Alkaloide Derivate des Isochinolins sind. — R. D. Haworth u. W. H. Perkin jr.²¹⁶⁾ synthetisieren Tetrahydroprotoberberin (XV) und 3,11-Dimethoxytetrahydroprotoberberin XVa aus



Phenylaceto- β -phenyläthylamid bzw. der Dimethoxyverbindung durch Ringschluß, Hydrierung und Kondensation des N-Formylderivates. Über die weiteren Umwandlungen dieser Stoffe vgl. Original. — Dieselben Autoren gelangen, ausgehend vom Styrylketon XVI,



²¹¹⁾ Ebenda 1924, Nr. 503, 514; 1925, 524; 1926, Nr. 538; 1927, Nr. 539, 6, Nr. 541, 31, Nr. 928. Proceed. Imp. Acad., Tokyo, 2, 7, 167.

²¹²⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1926, Nr. 535, 71.

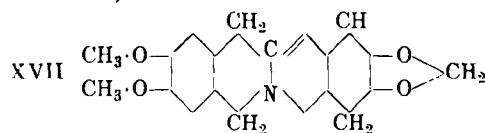
²¹³⁾ Ebenda 1926, Nr. 535, 70.

²¹⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1318, 1799; 58, 1729; 59, 276; 61, 2349.

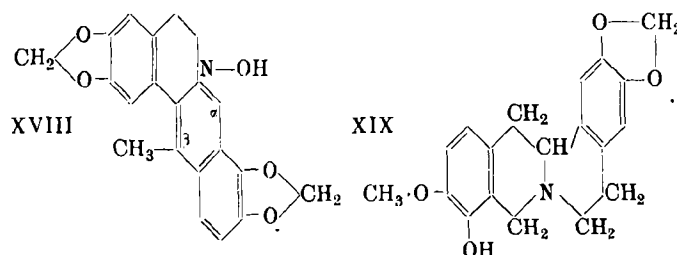
²¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3082; 1927, 1589 bis 1662, 2389.

²¹⁶⁾ Ebenda 1927, 2265, 2275, 2281.

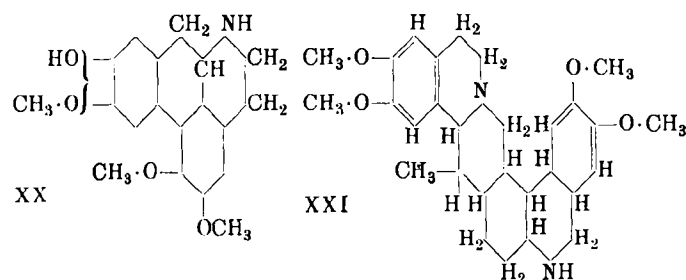
über mehrere Zwischenstufen zu Paraberinderivaten XVII²¹⁷⁾. —



Kryptopin und Protopin werden aus 3,4-Methylenedioxyhomophthalsäure und β -Veratrylamin aufgebaut²¹⁸⁾. Durch Kondensation von 3,4-Dimethoxyhomophthalsäureanhydrid mit β -Piperonyläthylamin und weitere Umwandlung entsteht Oxyberberin, mit β -Veratryläthylamin Palmatin²¹⁹⁾. — Aus *Coptis japonica* isoliert Z. Kitasato²²⁰⁾ außer Berberin und Coptisin noch das neue Alkaloid Worenin, das wahrscheinlich ein β -Methylcoptisin ist (XVIII). Nandinin, $C_{19}H_{19}O_4N$, hat die Konstitu-



tion XIX eines d-Tetrahydroberberrubins²²¹⁾. — Aus *Jatropha gossipifolia* isoliert A. M. B. Villalba²²²⁾ ein Alkaloid $C_{14}H_{20}O_6N$, das Jatrophin genannt wird. Das von den vier Alkaloiden der *Picralima Klaineana* in größter Menge vorkommende Alkaloid der Formel $C_{22}H_{28}O_4N_2$, Akuammin genannt, besitzt eine OH-, eine OCH_3 - und eine $N \cdot CH_3$ -Gruppe. — Dem Laurotetanin schreiben G. Barger u. Mitarb.²²³⁾ die Konstitution XX



zu. — Für das Brechwurzelalkaloid Emetin leitet H. Staub²²⁴⁾ Formel XXI ab. — H. Kondo u. Mitarbeiter²²⁵⁾ versuchen die Konstitution des Matrins aufzuklären. Aus den Produkten der Zinkstaubdestillation wird die Teilformel XXII auf Seite 1097 abgeleitet.

²¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 32.

²¹⁸⁾ Ebenda 1926, 445; 127, 1709. Über die Umwandlung von Dihydroprotopin in Tetrahydropalmatin vgl. S. Osada, Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, 99, 100, 102.

²¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 548. Vgl. Th. St. Stevens, ebenda 1927, 178. Über weitere synthetische Versuche in der Isochinolinreihe vgl. R. D. Haworth, W. H. Perkin jr. u. Mitarb., ebenda 127, 1434, 1444, 1453/62, 1659.

²²⁰⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1927, Nr. 542, 48. Proceed. Imp. Acad., Tokyo, 2, 124.

²²¹⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 522, 1; Nr. 523, 7.

²²²⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 46, T. 396.

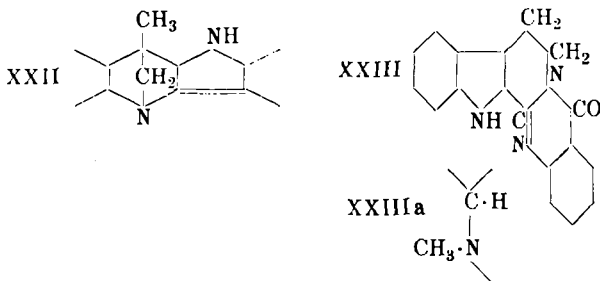
²²³⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2919.

²²⁴⁾ Helv. chim. Acta 10, 826.

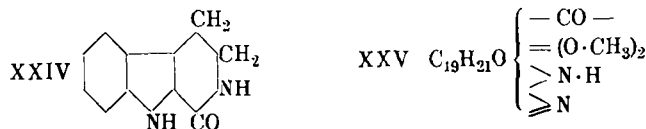
²²⁵⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 59, 120, 133—144; 1923, 47; 1925, Nr. 522, 2; 1926, Nr. 532, 39, Nr. 537, 85.

²²⁶⁾ Ebenda 1926, Nr. 534, 6; 1927, Nr. 543, 51; Nr. 81; 48, Nr. 51. Journ. chem. Soc. London 1927, 1708. Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 319.

Rutaecarpin XXIII synthetisieren Y. Asahina u. Mitarb.²²⁶) aus Indol- β -äthylamin- α -carbonsäure durch Umsetzung mit o-Nitrobenzoylchlorid, Reduktion und Ringkondensation. Eine zweite Synthese geht vom



3-Keto-3,4,5,6-tetrahydro-4-carbolin XXIV aus. Ferner wird Evodiammin XXIIIa auf synthetischem Wege gewonnen. — Aus Oronparia rhynchophylla isolieren



H. Kondo u. Mitarb.²²⁷) das dem Yohimbin nahe-
stehende Alkaloid Rhynchophyllin, $C_{22}H_{28}O_4N_2$, das bis-
her in folgende Teilformel XXV zerlegt werden kann. —
Die bisher bekannten vier Yohimbealkaloide sind

²²⁷) Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 54.

nach G. Hahn u. Mitarb.²²⁸) Isomere der Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ und stellen die Methylester der isomeren Säuren $C_{20}H_{24}O_3N_2$ dar. — Aus Versuchen von C. Schöpf u. Mitarb.²²⁹) zur Synthese des Lobelans geht hervor, daß dieses keinen Cyclohexanring enthalten kann. — Das aus dem Aconitumalkaloid Aconitin durch Oxydation erhaltliche Oxonitin gibt nach R. Majima und Mitarb.²³⁰) beim Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure Pyroxontinin $C_{23}H_{29}O_6N$, das weiter zu Pyroxonin $C_{18}H_{23}O_6N$ spaltbar ist. Aus verschiedenen Aconitumarten werden neue Aconitumalkaloide gefunden, so z. B. mehrere Japaconitine, mehrere Isomere des gewöhnlichen Aconitins und Jesaconitin. — Th. M. Sharp²³¹) gibt für Pseudoaconitin folgende Formel: $(CH_3.O)_2.C_6H_3.CO.O.C_{10}H_{21}(OCH_3)_4(CHOH)(N.CH_3)(OH)(O.CO.CH_3)$. — T. P. Ghose und J. N. Sen²³²) isolieren aus Adhatoda Vasica das Alkaloid Vasicin, $C_{11}H_{12}ON_2$. — Aus Helleborus viridis gewinnt O. Keller²³³) die Alkaloide Celliamin, $C_{21}H_{45}O_2N$, Sprintillamin, $C_{28}H_{45}O_4N$, Alkaloid „V“, $C_{28}H_{43}O_6N$. —
(Fortsetzung folgt.)

²²⁸) Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2189; 60, 669, 707. Vgl. P. Karrer und H. Salomon, Helv. chim. Acta 9, 1059. K. Warnat, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2388; 60, 1118.

²²⁹) LIEBIGS Ann. 448, 1.

²³⁰) Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1456, 1466, 1472; 58, 2047.

²³¹) Journ. chem. Soc. London 1928, 1105, 3094.

²³²) Quarterly Journ. Indian chem. Soc. 1, 315; 4, 1.

²³³) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 266, 545.

Warnung beim Arbeiten mit Äther.

Von Dr. Dederichs, Frankfurt a. M./Griesheim.

Zu dem Artikel von Dr. Nolte in der Ztschr. angew. Chem. Nr. 44, S. 979: „Warnung beim Arbeiten mit Äther“ möchte ich bemerken, daß die gebräuchlichen Lehrbücher zur Untersuchung der Chemikalien bei der Prüfung des Äthers zuerst den Verdampfungsrückstand feststellen lassen, indem sie vorschreiben: man soll 20 cm³ Äther zunächst freiwillig, dann auf dem Wasserbad verdunsten lassen (Merck: Prüfung der Reagenzien auf Reinheit, Lunge-Berl: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III. Bd., D. A. B. 6). Erst später folgt dann die Prüfung auf Peroxyd mit Kaliumjodid.

Verfährt man in dieser Reihenfolge, so liegt die Gefahr vor, daß ein peroxydhaltiger Äther zur Untersuchung kommt und eventuell zu Explosionen Veranlassung gibt. Es wäre deshalb zu empfehlen, in den obigen Vorschriften zuerst die Prüfung auf Peroxyd anzuführen und ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß nur bei Abwesenheit desselben die Probe auf Verdampfungsrückstand zu machen ist.

Wenn auch die Ursachen der seltenen Explosionen des Ätherverdampfungsrückstandes noch nicht ganz geklärt sind (die positive Peroxydreaktion mit Jodkalium ist keine Ausnahmeerscheinung, das Deutsche Arznei-Buch, 6, schreibt sie überhaupt nur für Narkoseäther vor), so wird man doch vorsichtshalber nach obigem Vorschlag verfahren und überdies die Vorschrift des D. A. B. 6 vorziehen, wobei nur 5 cm³ zur Verdunstung kommen.

Voreiliger Bericht über erfolgreiche Samenbestrahlung.

Von Dr. P. Krische.

In Nr. 36 habe ich S. 813 unter dieser Überschrift über die Veröffentlichung von Versuchen von F. Hildebrand, Zehlendorf, berichtet. Am Schluß heißt es dort: „Vor allen Dingen ist nach der Meinung des Reichsverbandes bei den bisherigen Versuchen nicht nachgewiesen, ob neben der Bestrahlung nicht auch verschiedene Düngung der Pflanzen die Wachstumsunterschiede veranlaßt hat.“

Wie mir der Reichsverband des Deutschen Gartenbaus mitteilt, kann dieser Satz so aufgefaßt werden, als ob eine beabsichtigte Beeinflussung der Versuche durch verschiedene Düngung nicht ausgeschlossen wurde. Tatsächlich „sei aber bei dem Versuch eine verschiedene Düngung ausgeschlossen,

seien auch alle Faktoren berücksichtigt, welche die Fehlerquellen bei dem Versuch erhöhen könnten“. — „Es seien aber die Wachstumsbedingungen im Garten des Herrn Hildebrand allgemein ungünstig und zu wenig feststehend, um zu einem einwandfreien Ergebnis kommen zu können.“

An Wesentlichen meiner Ausführungen, daß Mitteilungen über planmäßige und genau kontrollierte Versuche nicht vorliegen und der in den Tageszeitungen gebrachte Bericht über die Versuche deshalb voreilig sei, ändert diese Feststellung nichts. Vor allem ist die Veröffentlichung einer genauen Untersuchung der Nährstoffverhältnisse auf den einzelnen Versuchspartellen und der Nährstoffaufnahme durch die Pflanzen der einzelnen Partellen bei derartigen Versuchen unerlässlich.

Nachtrag.

In der Arbeit: S. Halberstadt und P. H. Prausnitz: „Über die Größe von Gasblasen und Flüssigkeitströpfchen in Flüssigkeiten“, diese Ztschr. 43, 970 [1930], ist leider übersehen worden, auf zwei frühere Arbeiten hinzuweisen, in welchen bereits Gasblasen in einer kleinen gekitteten Küvette photographisch aufgenommen worden sind. Es handelt sich um folgende Veröffentlichungen:

R. Fricke, Ztschr. physikal. Chem. 104, 363 [1923],

R. Fricke u. W. Blencke, ebenda 107, 136 [1923].

Außerdem müssen wir darauf aufmerksam machen, daß mikroskopische Beobachtungen an Schäumen vorliegen, aus welchen Angaben über die dabei auftretenden Blasengrößen ersichtlich sind. Die Schäume wurden durch Einpressen von Gasen in geeignete Flüssigkeiten erzeugt unter Verwendung der porösen Porzellanmasse P 28 der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin.

Wir verweisen auf folgende Literaturstellen:

E. Biesalski, Ztschr. angew. Chem. 41, 853 [1928].

E. Biesalski, W. v. Kowalski und A. Wacker, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1698 [1930].

Wir möchten hiermit nachträglich auf die genannten Arbeiten verweisen.

Jena, im November 1930.

S. Halberstadt. P. H. Prausnitz.

Berichtigung.

In dem Vortrag von Dr. Naoum „Sprengmittel“ auf Seite 999 muß es rechte Spalte, vierter Absatz, fünfte Zeile, „Azide“ nicht „Acide“ heißen.