

## 2. Gravimetrische Messungen der Sauerstoffaufnahme.

Das Verfolgen des Fortschreitens des Ranzigwerdens durch Messung der Farbtiefe nach H. Kreis findet seine Grenze, wenn jener Farbton erreicht ist, wo eine weitere Steigerung der Intensität nicht mehr festgestellt werden kann. In gleicher Weise werden quantitative Bestimmungen unmöglich, wenn die Konzentration der Aldehyde der Fettsäurerreihe, die durch den Molekabau der ungesättigten Fettsäuren entstehen, so groß geworden ist, daß die Kreis-Reaktion gestört wird<sup>22)</sup>.

Da dieser Punkt vielfach relativ rasch erreicht wird, verfolgt man die Ranzigkeitsvorgänge über größere Zeitabschnitte hin vorteilhafter nach der Methode der Ermittlung der Gewichtszunahme, die auf Sauerstoffanlagerung zurückgeht. Bei den in dieser Richtung angestellten Versuchsreihen wurde folgendermaßen verfahren.

<sup>22)</sup> K. Täufel u. J. Müller, Ztschr. Unters. Lebensmittel, im Druck.

Genau gewogene Mengen (etwa 2 g) des Untersuchungsmaterials (Ölsäure und ihr Äthylester), in dem der auf sein Verhalten zu prüfende Stoff gelöst oder fein verteilt war, wurden in formengleiche, leichte Glasmäschchen (6 cm Durchmesser) gegeben, die unter Glasglocken bei freiem Luftzutritt aufgestellt und nach entsprechenden Zeitabschnitten gewogen wurden. In Parallelen dazu wurde bei zwei Reihen mit größeren, unter gleichen Versuchsbedingungen aufgestellten Proben jeweils die Kreis-Reaktion ausgeführt. Die Ergebnisse dieser gravimetrischen Versuche sind in Tabelle 1, Spalten 5 und 6, diejenigen der Versuchsreihen 7 und 8 darüber hinaus in den Abb. 3 und 4 graphisch zusammengestellt. Bemerkt sei noch, daß bei den Versuchsreihen 3 und 4, bzw. 7 und 8 die am dritten Versuchstage angestellte (allerdings subjektive) Geruchsprüfung innerhalb der gegebenen Grenzen mit den Ergebnissen der Kreis-Reaktion, insbesondere aber denjenigen der Wägung in befriedigender Übereinstimmung stand.

[A. 126.]

## Die Fortschritte der organischen Chemie 1924—1928.

### IV. Heterocyclische Reihe. V. Naturstoffe minder bekannter Konstitution.

Von Dr. ERICH LEHMANN,

Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 12. September 1930)

#### Inhaltsübersicht:

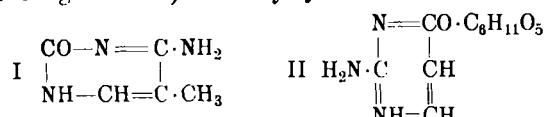
4. Azingruppe: a) 1,3-Diazine, b) 1,4-Diazine, c) Tetrazine, d) Phenazine, e) Oxazine, f) Thiazine.

V. Naturstoffe minder bekannter Konstitution. 1. Proteine. — 2. Sterine. — 3. Lipoide. — 4. Pflanzenstoffe: a) Pilz- und Flechtenstoffe, b) Gerbstoffe, c) Saponine, d) Harze, e) Andere Pflanzenstoffe.

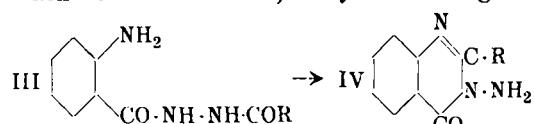
#### 4. Azingruppe.

##### a) 1,3-Diazine.

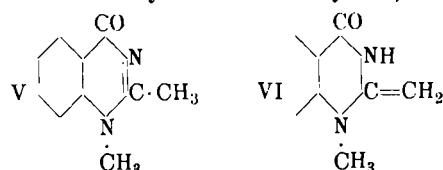
Als Spaltprodukt der Tuberkulinsäure, der Nucleinsäure des Tuberkelbazillus, finden T. B. Johnson und R. D. Coghill<sup>234)</sup> 5-Methylcytosin I:



Durch Hefeextrakte werden Cytosinderivate nach A. Hahn u. Mitarb.<sup>235)</sup> desaminiert, Cytosin zu Uracil, 5-Methylcytosin zu Thymin; die Isoverbindungen werden nicht angegriffen. Das synthetisch dargestellte i-Cytosind-glykosid II wird vom Emulsin und Takadiastase, nicht von Hefemaltase gespalten. — Bei der Kondensation von acylierten o-Aniinobenzhydraziden zu Chinazolonen findet nach G. Heller<sup>236)</sup> Acylwanderung III → IV



statt. — In methylierten Chinazolonen, z. B. V, leicht gewinnbar aus Methylisatosäureanhydrid, besitzt die



Methylgruppe nach J. M. Heilbron u. Mitarb.<sup>237)</sup> Neigung, in der tautomeren Methylenform VI zu reagieren.

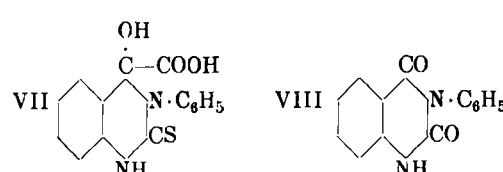
<sup>234)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2838.

<sup>235)</sup> Ztschr. Biol. 84, 411; 85, 275.

<sup>236)</sup> Journ. prakt. Chem. (2) 111, 1, 36; 116, 1.

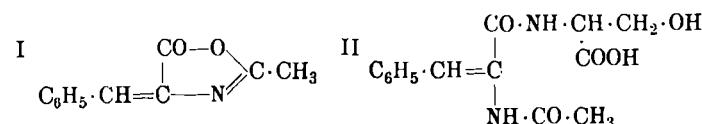
<sup>237)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2167.

Fortsetzung aus Heft 50, S. 1097.)



##### b) 1,4-Diazine.

M. Bergmann u. Mitarb.<sup>238)</sup> stellen aus dem Azlacton I der  $\alpha$ -Acetaminoimtsäure nach der Peptidsynthese von Bergmann, Stern und Witte<sup>239)</sup> mit d,L-Serin das ungesättigte, acetylierte Peptid II dar, hydrieren dessen Doppelbindung und gelangen nach der Abspaltung des Acetys über den Dipeptidester zu den Diketopiperazinen der Formel III, den Phenylalanylserinanhidriden, aus denen drei verschiedene Dehydroalanylphenylalaninanhydride hervorgehen.



Die Umwandlung von  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxysäuren (Serin und Phenylserin) in Brenztraubensäure bzw. Phenylbrenztraubensäure verläuft über die Azlactone. — E. A. de R. halden u. Mitarb.<sup>240)</sup> erhalten bei der Methylierung von 2,5-Dimethylpiperazin das 1,2,4,5-Tetramethyllderivat. Vom Diketopiperazin läßt sich durch Erhitzen mit Glycerin die Dienolform fassen. — Aus Pyrazolcarbon-

<sup>238)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2494.

<sup>239)</sup> LIEBIGS Ann. 458, 40, 76.

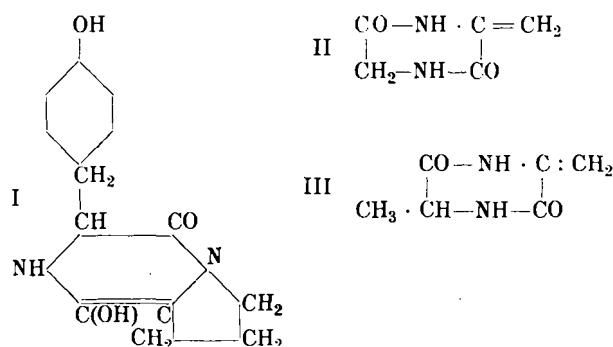
<sup>240)</sup> Chem. Ztrbl. 1926, II, 2706.

<sup>241)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 149, 94, 100.

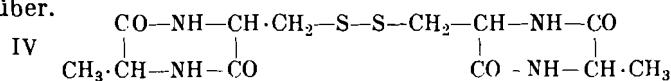


Mono-, Di- und Tripeptone unterschieden. Die Untersuchungen der Testikel verschiedener Fische (Karpfen, Barbe usw.) ergeben für die Karpfentestikel folgendes Bild: Im ruhenden Testikel findet sich nur das als Lysinträger dienende Dipepton 1. Im ersten Reifestadium kommt als Argininträger das basische Dipepton 2 hinzu. Beide verbinden sich und tauschen ihre Hexonbasen aus. Als Endprodukt dieses Austausches tritt Pseudocyprinin auf, ein Zwischenstoff zwischen Pepton und Histon. Durch Anlagerung des basischen Tripeptons wird die Hauptmenge des Histidins und Tyrosins in die Verbindung gebracht und diese in ein Histon verwandelt. Bei weiterer Reifung wird Lysin zum Teil, Histidin ganz ausgeschieden, und es entsteht das Cyprinin. Die Ergebnisse der peptischen Verdauung bestätigen diese Entwicklungsgeschichte. Danach enthält das Eiweißmolekül leicht spaltbare Bindungen, die den Stellen der Zusammenfügung entsprechen. Die schwächeren Bindungen werden durch Pepsin, die stärkeren durch Trypsin gelöst. — Die fraktionierte Spaltung von Clupein durch die drei enzymatisch einheitlichen Fermente Trypsin, Trypsinkinase und Erepsin zeigt nach E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb.<sup>257)</sup> ebenso wie die Spaltung von Casein mit Pepsin, Trypsinkinase und Erepsin, daß die Wirkung der einzelnen Enzyme nach einer jeweils bestimmten Leistung zum Stillstand kommt und daß diese Leistungen, durch die Bildung chemisch faßbarer Gruppen gekennzeichnet, in einfachen ganzzähligen Verhältnissen zueinander stehen<sup>258)</sup>. Aus der fraktionierten Hydrolyse des Histons aus Thymus ist zu schließen, daß zwischen Histonen und Protaminen ein prinzipieller Unterschied in der Konstitution herrscht. Die Guanidinogruppe des Arginins oder die entsprechenden Gruppen der anderen Diaminsäuren, die in den Protaminen freiliegen, scheinen in den Histonen an der Peptidbindung beteiligt zu sein<sup>259)</sup>. — Über neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen vgl. K. H. Meyer<sup>260)</sup>. — Der Elementarkörper des Seidenfibrins umfaßt nach K. H. Meyer und H. Mark<sup>261)</sup> vier Hauptvalenzketten. Die gefundene Identitätsperiode innerhalb der Faserachse stimmt überein mit der Länge der beiden Reste des Alanins und Glycins von 7 Å. Die Länge der Micellen ist größer als 150 Å, was einem Polypeptid von mindestens 20 Glycylalanylresten entsprechen würde. — Nach den röntgenographischen Untersuchungen von R. O. Herzog u. Mitarb.<sup>262)</sup> ist die kristallographische Elementarzelle der Skleroproteine Seidenfibrin, Kollagen und Elastin sehr klein. Diese Proteine zeigen nie so große Molekularwerte wie Eieralbumin. — E. Abderhalden u. Mitarb.<sup>263)</sup> unternehmen eingehende Untersuchungen an Proteinen und Peptiden im Hinblick darauf, daß die Proteine Dioxopiperazinstruktur besitzen. Es wird die Acidität ermittelt, bei der 2,5-Dioxopiperazine unter Erhaltung der Dipeptidbindung aufgespalten werden<sup>264)</sup>. Seidenpepton liefert bei der Oxy-

dation mit Permanganat Oxamid in einer Menge, die auf Vorhandensein von Dioxopiperazinen im Pepton schließen lässt. Eine Reihe von Dipeptiden läßt sich leicht durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Diketopiperazine umwandeln. Das bei der pankreatischen Verdauung von Casein erhaltene Produkt  $C_{14}H_{18}N_2O_4$ , ist ein Tyrosylprolin, das ein Anhydrid liefert, dem Formel I erteilt wird. Glycin, Alanin, Sarcosin und Leucylglycinanhydrid lagern sich beim Erhitzen mit Anilin in die Enolformen um. Glutaminsäure geht dabei in  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -pyrrolincarbonsäure über<sup>265)</sup>. — In einem zusammenfassenden Vortrag entwickelt M. Bergmann<sup>266)</sup> seine Theorie der Individualgruppen für die Struktur der hochmolekularen Stoffe. Unter Individualgruppe ist jede Anzahl von



direkt verbundenen Atomen zu verstehen, deren Zusammenhalt den reversiblen Übergang von einem Aggregatzustand in den anderen überdauert. Die Gruppen werden durch übermolekulare, aggregierende Kräfte zusammengehalten. Iso- und Allopiperazine können, obwohl sie aus kleinen Atomgruppen  $C_5H_8N_2$  und  $C_6H_8O_2N_2$  aufgebaut sind, vermöge ihrer stark ausgeprägten Neigung zur Aggregation unter gewissen Bedingungen das Wesen hochmolekularer Stoffe annehmen. Ähnlich verhalten sich 3-Methylen-2,5-dioxopiperazin II und 3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazin III. Auch Di-d,l-alanyl-cystin-anhydrid IV geht durch Lösen in Alkali und Wiederansäuren unter Abspaltung von Schwefel und Schwefelwasserstoff in die hochmolekulare Form des 3-Methylen-6-methyl-2,5-dioxopiperazins,  $(C_6H_8O_2N_2)_x$ , über.



Gegen die Dioxopiperazin-hypothese machen P. Brügel und R. Held<sup>267)</sup> geltend, daß das aus der Elementaranalyse errechnete Verhältnis O:N, das bei Piperazinstruktur 1:1 sein müßte, von diesem Wert zu stark abweicht. Der Mehrgehalt an Sauerstoff wird auf das Vorhandensein bisher unbekannter, sauerstoffhaltiger Komplexe in den Proteinen zurückgeführt. Phthalsäure-anhydrid wird als Spaltmittel für Eiweißstoffe benutzt. Bei 200° entstehen relativ hochmolekulare Phthalylverbindungen. — Der alkalische Abbau von Polypeptiden mit NaOBr scheint nach St. Goldschmidt u. Mitarb.<sup>268)</sup> geeignet für den stufenweisen Abbau langerer

<sup>257)</sup> Ebenda 149, 203; 156, 68, 99, 114.  
<sup>258)</sup> Vgl. Troensegaard, Ztschr. angew. Chem. 38, 623.  
 Willstätter u. Mitarb., Ztschr. physiol. Chem. 138, 184.  
 Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2448.

<sup>259)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 3000; 60, 1147. Vgl. S. P. L. Soerensen, Journ. chem. Soc. London 1926, 2595.

<sup>260)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 935.  
<sup>261)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1932.

<sup>262)</sup> Helv. chim. Acta 11, 529.  
<sup>263)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 151, 114, 145.

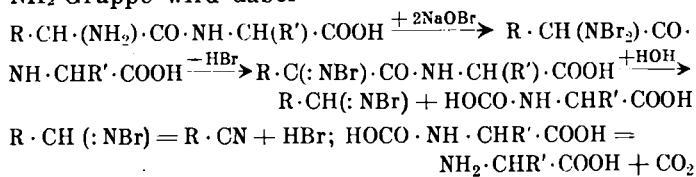
<sup>264)</sup> Ebenda 139, 147, 169, 181; 143, 128; 152, 271. Vgl. Piperazin-Struktur der Proteine und Assoziations-theorie, Naturwiss. 12, 716.

<sup>265)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 132, 1; 134, 113, 121; 135, 180, 199; 136, 134, 219; 139, 64, 68; 140, 92, 99; 144, 80; 149, 100; 153, 16, 83, 88, 147; 164, 159; 169, 96; 174, 47; 178, 253. Fermentforsch. 10, 12. Über hydrolytische Desaminierung von Aminosäuren vgl. Ztschr. physiol. Chem. 140, 128; 143, 108.

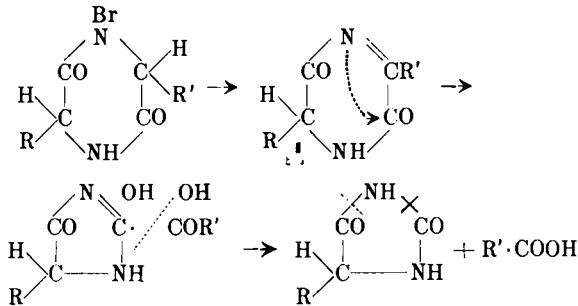
<sup>266)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2973. Biochem. Ztschr. 177, 1. LIEBIGS Ann. 445, 1; 449, 135, 277. Ztschr. physiol. Chem. 131, 1; 140, 128; 146, 247; 159, 179; 167, 91.

<sup>267)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 131, 66; 152, 230.  
<sup>268)</sup> LIEBIGS Ann. 456, 1. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1346. Ztschr. physiol. Chem. 165, 149, 279.

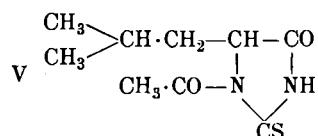
Ketten, denn die endständige Aminosäure mit freier NH<sub>2</sub>-Gruppe wird dabei



in das nächstniedere Nitril verwandelt. Diketopiperazine zerfallen in die um 1 C-Atom ärmeren Carbonsäuren und in Aminosäuren:



— Nach S. B. Schryver, K. V. Thimann u. Mitarb.<sup>269</sup>) erleidet Gelatine leicht intramolekulare Umlagerungen, die verschieden sind, je nachdem die Gelatine als Anion oder Kation vorliegt. Bei der Elektrolyse und Flockung der Gelatine als Chlorhydrat entsteht ein Gel mit sehr wenig Stickstoff in der über der geflockten Gallerte stehenden Flüssigkeit. Die Elektrolyse des Na-Salzes ergibt eine lösliche und eine unlösliche Fraktion, aus denen sich die ursprüngliche Gallerte nicht resynthetisieren läßt. Bei der Elektrodialyse von globulinfreiem Eiereiweiß erfolgt Freilegung von Carboxyl- und Thiolgruppen, ohne daß gleichzeitig Peptidbindungen gelöst werden<sup>270</sup>). Es werden je zwei Stoffe mit negativer und positiver Nitroprussidreaktion isoliert. — S. B. Schryver und H. W. Buxton<sup>271</sup>) entdecken bei der Hydrolyse des Proteins Glutelin aus Hafermehl mehrere neue Aminosäuren, nämlich Oxylysin, Oxyvalin, Oxyaminobuttersäure, Oxyglutaminsäure und „Protocatin“, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, von unbekannter Konstitution. — Eine neue Methode zur Konstitutionsermittlung von Peptiden besteht nach P. Schlaack und W. Kumpf<sup>272</sup>) darin, daß man Peptide oder Aminosäuren mit Am-



moniumrhodanid und Acetanhydrid erhitzt, wobei sich Thiohydantoinen bilden, z. B. aus d,l-Leucin V. — S. P. L. Soerensen u. Mitarb.<sup>273</sup>) berichten über den Einfluß von Salzen auf die Ionisation von Eieralbumin, N. Zelinsky u. Mitarb.<sup>274</sup>) über die Autoklavenhydrolyse von Dipeptiden und Eiweißstoffen. — A. J. J. Vandervelde<sup>275</sup>) chloriert Fibrin in CCl<sub>4</sub> und er-

<sup>269</sup>) Biochemical Journ. 21, 1284, 1302, 1352.

<sup>270</sup>) Ebenda 20, 759, 1177.

<sup>271</sup>) Proceed. Roy. Soc. London, Serie B, 99, 476; 100, 58, 98, 360. <sup>272</sup>) Ztschr. physiol. Chem. 154, 125.

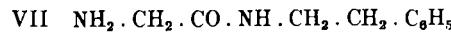
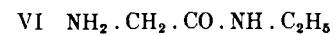
<sup>273</sup>) Journ. gen. Physiol. 8, 543.

<sup>274</sup>) Biochem. Ztschr. 182, 18, 26. Vgl. K. Kodama, Biochemical Journ. 20, 1208. W. Pauli, Biochem. Ztschr. 156, 482; 164, 401, über Säureproteine. K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg 16, Nr. 1, 1, 48, Studien über Casein.

<sup>275</sup>) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 825; 46, 133. Über Bronfibrin vgl. ebenda 43, 326, 702; 44, 224.

hält vier Chlorfibrine, von denen das Produkt A 10,5% N und 18,1% Cl enthält; beim Casein werden ebenfalls vier Chlorprodukte isoliert. — Nach W. S. Sadnikow<sup>276</sup>) bestehen die Proteine aus komplizierten polycyclischen Grundkörpern, die als Proteone bezeichnet werden. Die Bindung der Proteone untereinander kann auf vielfache Art erfolgen: 1. Kollagentypus: pepsinstabil, trypsinfest; es liegen die

Gruppen —CH<sub>2</sub> · O · CH<sub>2</sub>—(α), —C—O—C=(β), CH<sub>2</sub> · O · CO—(δ), aber kein —C(OH) : N—(γ) vor. 2. Glutintypus: pepsin- und trypsinlabil. Es sind α-, γ- und δ-, aber keine β-Gruppen vorhanden. 3. Keratintypus: pepsin- und trypsinfest. Die einzelnen Ringe sind durch Bindungen wie =N—CH=, =N—CH<sub>2</sub>—CH=, =N—CO—CH= verkettet. 4. Peptontypus: pepsinfest, trypsinlabil. Es existieren nur γ-Gruppen. — J. von Braun u. Mitarb.<sup>277</sup>) stellen eine Anzahl sogenannter Decarboxypeptide her, Verbindungen, die möglicherweise durch einen Decarboxylierungsprozeß aus Zwischengliedern zwischen Aminosäuren und Peptiden entstehen könnten (z. B. VI und VII). Einige dieser Verbindungen haben starke epileptische Wirkung. —



Nach O. M. Greenberg<sup>278</sup>) werden Casein, Edestin, Serumglobin und Fibrin beim Stromdurchgang in schwachsaurer Lösung an der Kathode, in schwach alkalischer Lösung an der Anode abgeschieden. Die Menge des Proteinniederschlages ist direkt proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge und umgekehrt proportional der an das Protein gebundenen Säure- oder Alkalimenge. Gelatine und gemeinses Eiweiß erfahren keine Abscheidung. Für Casein in 0,1 n LiOH, NaOH und KOH erreicht die Konstante K des modifizierten Faraday'schen Gesetzes fast den theoretischen Höchstwert 10. Die Lösungen in den Alkalien sind als vollständig dissoziiert anzusehen. Die Überführungs- zahlen von Casein in Lösungen von Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub> sind anormal hoch, was auf die Bildung komplexer Ionen hinweist. Auch für Fibrin konnte Komplexbildung nachgewiesen werden. — E. Voit, F. Schuldenzucker und F. Lochmüller<sup>279</sup>) studieren die Säurebindung und die Quellung des Fibins; es verhält sich ebenso wie gelöstes Albumin. — Nach S. Komatsu u. Mitarb.<sup>280</sup>) entstehen bei der Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Proteine (Edestin, Gliadin, Casein) lösliche Substanzen von weniger komplexer und unlösliche von höher komplexer Natur. Diese Vorgänge werden an der Änderung des pH und an der Pufferwirkung der Lösungen verfolgt. — J. B. Sumner<sup>281</sup>) isoliert aus Jackbohnen ein kristallisiertes Globulin, das mit Urease identisch zu sein scheint. — Nach Waschen mit kalter verdünnter Sodalösung enthält Haar, wie W. F. Hoffmann<sup>282</sup>) berichtet, noch 5% Cystin; nach derselben Behandlung in der Hitze war alles Cystin verlorengegangen, ohne

<sup>276</sup>) Biochem. Ztschr. 179, 326.

<sup>277</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 345.

<sup>278</sup>) Trans. Amer. elektrochem. Soc. 54, 12 Seiten Sep. Univ. of California Publications in Physiol. 7, 9—24 Sep. Journ. Gen. Physiol. 7, 317; 8, 271.

<sup>279</sup>) Ztschr. Biol. 87, 269, 279, 292.

<sup>280</sup>) Memoirs Coll. Science Kyoto, Imp. Univ., Serie A 10, 241. Bull. chem. Soc. Japan 1, 102, 151.

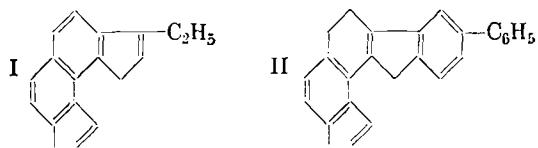
<sup>281</sup>) Journ. biol. Chemistry 69, 435.

<sup>282</sup>) Journ. Amer. chem. Soc. 44, 341. Journ. biol. Chemistry 65, 251; 72, 433.

daß das Haar äußerliche Veränderungen zeigte. — Durch Verdauen von alkoholextrahiertem und pepsinverdaulichem Eigelb mit Pankreasextrakt erhalten Swigel und Th. Posternak<sup>283)</sup> Ovotyrin  $\alpha$ ,  $C_{21}H_{43}O_{24}N_7P_4$ , Ovotyrin  $\beta_1$ ,  $C_{24}H_{49}O_{28}N_8P_4$ , Ovotyrin  $\beta_2$ ,  $(C_{24}H_{48}O_{28}N_8P_4)_3Fe_2$ , von denen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bis auf das Eisen übereinstimmen, und Ovotyrin  $\gamma$ ,  $C_{46}H_{84}O_{40}N_{12}P_4$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  repräsentieren verschiedene Abbaustufen des Ovovitellins. Eigelb enthält ein proteolytisches Ferment. Bei der Einwirkung von Trypsin auf Casein werden drei phosphorhaltige Polypeptide isoliert, Lactotyrin  $\alpha$ ,  $C_{64}H_{111}O_{43}N_{15}P_4$ , Lactotyrin  $\beta$ ,  $C_{67}H_{116}N_{16}O_{44}P_4$  und Lactotyrin  $\gamma$ ,  $C_{72}H_{124}O_{47}N_{18}P_4$ . — Aus einem der drei Spaltstücke des Wittpeptons, der Verbindung  $C_{54}H_{94}O_{24}N_4S$ , können A. Bernardi u. Mitarb.<sup>284)</sup> drei wohlcharakterisierte Verbindungen A, F und G isolieren. — Auf Grund von calorimetrischen Bestimmungen an den Spaltstücken der Thymus- bzw. Hefenucleinsäure schließt J. Ellinghausen<sup>285)</sup>, daß das Kohlehydrat der ersten der Glykose sehr nahe steht, und daß den Levene'schen Formeln für die beiden Nucleinsäuren vor den Kowalewskischen der Vorzug zu geben ist. Der Spermatozoenkopf des Herings besteht aus nucleinsaurem Clupein. — Über das Globin des Oxyhämoglobins vgl. R. Hill und H. F. Holden<sup>286)</sup>.

## 2. Sterine.

H. Fischer und A. Treibs<sup>287)</sup> zersetzen Cholesterin nach verschiedenen Methoden. Dabei bilden sich u. a.  $\psi$ -Cholesten, Naphthalin, Styrol und mehrere Kohlenwasserstoffe. Die Salkowskische Cholesterinreaktion beruht nach W. Nikolaew und Mitarb.<sup>288)</sup> auf der Bildung eines roten Cholesterschwefelsäureesters. — Ch. E. Bills und F. G. McDonald<sup>289)</sup> erhalten bei der Behandlung von Cholesterin mit Floridableicherde antirachitisch wirkende Substanzen, deren Vorläufer das Tricholesterin ist. — Bei der Dehydrierung von Cholesterin mit Pd-Tierkohle finden O. Diels u. Mitarb.<sup>290)</sup> als Hauptprodukt Chrysen und kein Naphthalin. Der aus Cholesterylchlorid gewonnene Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{28}$  liefert bei der Dehydrierung mit Pd-Kohle Chrysen. Dehydrie-



rung mit Se gibt einen Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{16}$  (I); daneben entsteht  $C_{25}H_{24}$  (II). Über die weiteren Um-

<sup>283)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 184, 306, 909.

<sup>284)</sup> Gazz. chim. Ital. 57, 227. Ber. ges. Physiol. 23, 167.

<sup>285)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 164, 308.

<sup>286)</sup> Biochemical Journ. 20, 1326.

<sup>287)</sup> LIEBIGS Ann. 446, 241. Über die Umlagerungen von Cholesterin mit HCl und mit Ni vgl. A. Windaus, ebenda 453, 101. Ch. E. Bills u. F. G. McDonald, Journ. biol. Chemistry 72, 1, 13. Über die Behandlung von Cholesterin mit Cu-Bronze vgl. W. A. Sexton u. J. M. Heilbron, Journ. chem. Soc. London 1928, 47, 347, 2825.

<sup>288)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 60, 1211. Zur Photochemie des Ergosterins vgl. A. Smakula, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1928, 49. J. V. Steinle u. L. Kahleberg, Journ. biol. Chemistry 67, 425.

<sup>289)</sup> Journ. biol. Chemistry 64, 1; 66, 451; 67, 753; 68, 821. Über die Einwirkung von Mercuriacetat auf Cholesterin vgl. W. Merz, Ztschr. physiol. Chem. 154, 225.

<sup>290)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1231; 60, 140. LIEBIGS Ann. 459, 1.

wandlungen dieser Stoffe bzw. die Deutung ihrer Bildungsweise muß auf das Original verwiesen werden. — Bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Cholesterin bilden sich nach S. Fränkel u. Mitarb.<sup>291)</sup> Hypocholesterin,  $C_{22}H_{36}O$ , Hypocholesterinäther,  $(C_{22}H_{35})_2O$ , und Hypocholesten,  $C_{22}H_{34}$ , die zwar alle die Cholesterinreaktion geben, aber nicht die Digitoninfällung. — Nach A. Windaus, R. Pohl u. Mitarb.<sup>292)</sup> ist das Provitamin, aus dem das antirachitische Vitamin durch Bestrahlung entsteht, mit Ergosterin, einem Phytosterin mit drei Doppelbindungen, das im Pilzreich vorkommt, optisch und physiologisch identisch und steht ihm chemisch nahe. Bei der Dehydrierung von Ergosterin mit  $Hg-II$ -Acetat entsteht Dehydroergosterin,  $C_{27}H_{40}O$ , das eine Doppelbindung mehr enthält als Ergosterin. Es gibt dieselben Farbreaktionen wie Ergosterin, ist mit Digitonin fällbar, hat jedoch keine antirachitische Wirkung. Ergosterin läßt sich auf Zusatz von Sensibilatoren (Eosin) auch für sichtbares Licht aktivieren, bei gleichzeitiger Sauerstoffeinwirkung entsteht ein Peroxyd. Bei Ausschluß von Luft wird Ergosterin zum Ergopinakon dehydriert:  $2C_{27}H_{42}O = C_{54}H_{82}O_2 + 2H$ . Ergopinakon zerfällt bei der Destillation in  $C_{27}H_{42}O$ , Neoergosterin, das von Ergosterin und Isoergosterin verschieden ist. —

A. Jendrassik und A. G. Kemenjff<sup>293)</sup> finden, daß Cholesterin durch Bestrahlung zwar nur teilweise aktivierbar ist, daß aber nach Entfernen der aktiven Substanz eine inaktive zurückbleibt, die noch Aktivierbarkeit besitzt. Dies spricht gegen die Windaus'sche Ansicht, wonach die aktivierbare Substanz nur eine Cholesterin, läßt sich nach F. Reindel<sup>294)</sup> zu  $\alpha$ -Ergostenol, ein Tetrahydroergosterin und Isomeres vom Cholesterin, läßt sich nach F. Reindel<sup>294)</sup> zu  $\alpha$ -Ergostenon oxydieren, das eine der Gruppen  $—CO.CH.CH:CH—$  oder  $—CO.CH_2—C:CH—$  in sich schließt. Das  $\alpha$ -Keton isomerisiert sich mit HCl teilweise zum  $\beta$ -Ergostenon, das eine der nachstehenden Gruppierungen birgt:  $—CO.CH:CH.CH_2—$  oder  $—CO.CH:C.CH_2—$ . Die  $CHOH$ -Gruppe im Ergosterin muß ringständig sein. — Maisöl enthält nach R. J. Anderson u. Mitarb.<sup>295)</sup> Dihydrositosterin,  $C_{27}H_{48}O$ , Stigmasterin,  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Sitosterin. Dieselben Phytosterine, mit Ausnahme des Stigmasterins, sind auch im Weizenkeimöl vorhanden. Aus Reiskleie werden Myricylalkohol, Dihydrositosterin und Stigmasterin isoliert. — Das aus Krötensekreten bestehende chinesische Arzneimittel „Senso“ enthält nach M. Kotake<sup>296)</sup> Bufagin,  $C_{29}H_{38}O_7$ , und Gamabufotalin,  $C_{27}H_{36}O_6$ . Bufagin besitzt eine Lactongruppe, ein Acetoxyl, ein sekundäres und ein tertiäres OH und zwei Doppelbindungen. Gamabufotalin ist ein Lacton, das durch Alkalibehandlung geöffnet werden kann und dabei eine Gruppe  $C_3H_5O$  abspaltet. Es entsteht Gamabufotalinsäure,  $C_{24}H_{36}O_6$ . — Über die Chemie der Gallensäuren haben H. Wieland und M. Schenck<sup>297)</sup> vor etwa Jahresfrist in dieser Zeitschrift berichtet. — Über die Konstitution der Ciliansäure arbeitet W. Borsche<sup>298)</sup>. Er wendet sich

<sup>291)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1484.

<sup>292)</sup> Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1926, 142, 175, 185. Chem.-Ztg. 12, 113. LIEBIGS Ann. 465, 148.

<sup>293)</sup> Biochem. Ztschr. 189, 180.

<sup>294)</sup> LIEBIGS Ann. 466, 131; 460, 212.

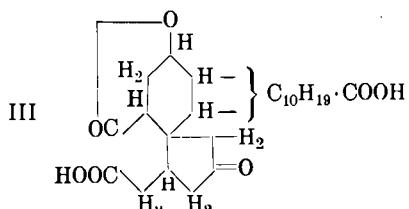
<sup>295)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2972, 2976, 2987.

<sup>296)</sup> LIEBIGS Ann. 465, 1, 11. Scient. Papers Inst. physical. chem. Res. 9, 233.

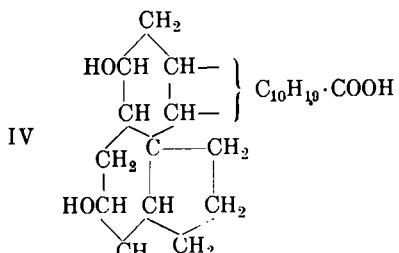
<sup>297)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 421 und 42, 61.

<sup>298)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 176, 109; 178, 148. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 723, 1216, 1843, über Ciloxansäure, aus Ciliansäure mit Permanganat; 57, 1373, 1435, 1620; 59, 1748.

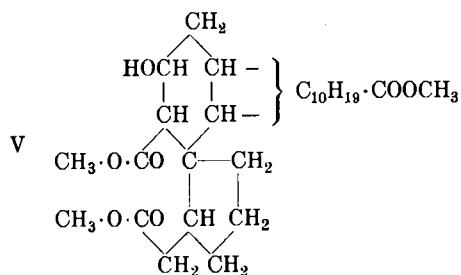
gegen die Wieland'sche Auffassung des Überganges von Ciloidansäure in die verschiedenen Ketotetracarbon-säuren. Für die Biliobansäure wird Formel III abgeleitet. — A. Windaus<sup>299)</sup> berichtet über stereo-



chemische Umlagerungen in der Gruppe des Cholesterins und der Gallensäuren. Hyodesoxycholsäure, C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>4</sub>, (IV)

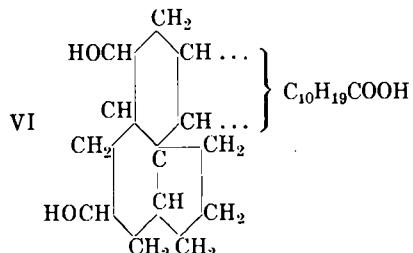


verwandelt sich mit Chromsäure in  $\alpha$ -Hydehydrodesoxycholsäure, die an Stelle der beiden OH-Gruppen zwei CO-Gruppen besitzt und sich leicht in die der Alloreihe zugehörige  $\beta$ -Form umlagert. Der bei der Oxydation von Oxylithobiliansäuretrimethylester V entstehende

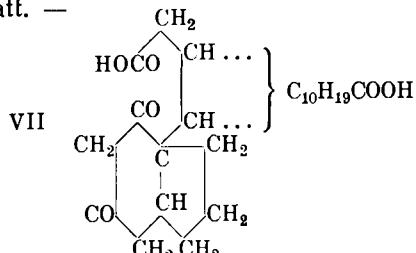


Oxoester lagert sich ebenfalls leicht in die Alloform um. —

Analog der Umwandlung der Cholsäure in Biliobansäure findet nach A. Windaus u. Mitarb.<sup>300)</sup> der Über-



gang von Chenodesoxycholsäure VI in Desoxybiliobansäure VII statt. —

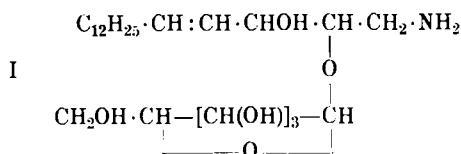


Über die Fortschritte der Hormonchenie ist in dieser Zeitschrift mehrfach berichtet worden. — G. Embden u. Mitarb.<sup>301)</sup> isolieren aus Kaninchen-

muskulatur eine noch unbekannte Hexosemonophosphorsäure, die wie Lactacidogen von Hundemuskelpresssaft in Phosphorsäure mit Milchsäure gespalten und daher ebenso benannt wird. —

### 3. Lipoide.

Durch Umsetzung von Phosphorpenoxyd mit Di-stearin und 2 Mol. Cholinsalz synthetisieren A. Grün und R. Limpächer<sup>302)</sup> Lecithine. Analog lassen sich auch Kephaline aufbauen. — P. A. Levene u. Mitarbeiter<sup>303)</sup> extrahieren aus Rindsleber ein Octa- und ein Hexabromlecithin, aus Eidotter ein Di- und ein Tetrabromlecithin, aus Sojabohnen ein Hexa- und ein Tetrabromlecithin. — Das bei der Spaltung von Cerebrosiden entstehende Psychosin, ein Galaktosidosphingosin, hat nach E. Klenk u. Mitarb.<sup>304)</sup> Formel I.



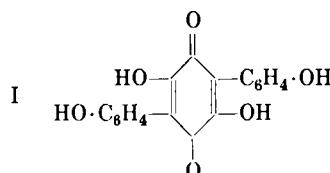
Cerebronsäure hat die Formel C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>CHOH·COOH; die sie begleitende, ungesättigte Säure, C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, lässt sich zu Cerebronsäure hydrieren. Beide Säuren geben das gleiche Oxydationsprodukt, nämlich Trikosansäure, C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>. Der ungesättigten Säure C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub> wird die Formel CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH=CH—C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>·CHOH·COOH einer  $\alpha$ -Oxynervensäure erteilt.

### 4. Pflanzenstoffe.

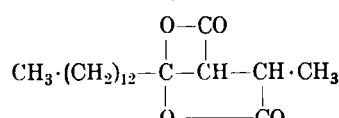
Über die Carotinoide hat P. Karrer<sup>305)</sup> kürzlich in dieser Zeitschrift berichtet.

#### a) Pilz- und Flechtenstoffe.

Der Pilzfarbstoff Atromentin ist nach den Studien von F. Kogl u. Mitarb.<sup>306)</sup> ein 2,5-Di-[p-oxyphenyl]-3,6-dioxybenzochinon der Formel I. Atromentinsäure ist p,p'-Di-



oxypulvinsäure. Die Synthese des Atromentins gelingt durch Kondensation von p-Methoxyphenylessigsäureester mit Oxalester; eine zweite Synthese lässt sich durch Einführung von O·CH<sub>3</sub>-Gruppen in den Chinonkern des 2,5-Di-[p-oxyphenyl]-benzochinons verwirklichen. Xylindein, der grüne Farbstoff des Pilzes Peziza aeruginosa wird aus grünfaulem Holz extrahiert. Er besitzt die Formel C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>. Von den Farbstoffen des blutroten Hautkopfes (Dermocybe sanguinea) ist der eine identisch mit dem Frangula-Emodin oder 1,6,8-Trioxo-3-methylanthrachinon; der andere, Dermocybin genannt, wird als ein Tetraoxymethoxy- $\beta$ -methylanthrachinon angesprochen. — Für Lichesterinsäure aus isländischem Moos stellen Y. Asahina u. Mitarb.<sup>307)</sup> folgende Formel auf:



<sup>302)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1345, 1350; 60, 147, 151.

<sup>303)</sup> Journ. biol. Chemistry 65, 545; 67, 659.

<sup>304)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 178, 221.

<sup>305)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 918.

<sup>306)</sup> LIEBIGS Ann. 440, 19; 444, 1; 445, 159; 465, 211, 243.

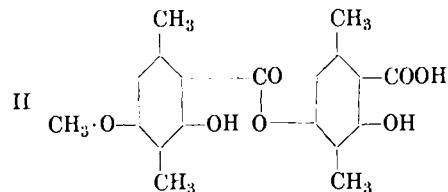
<sup>307)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 519, 1; 1926, Nr. 533, 47; 1927, Nr. 539, 1.

<sup>299)</sup> Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1925, 159.

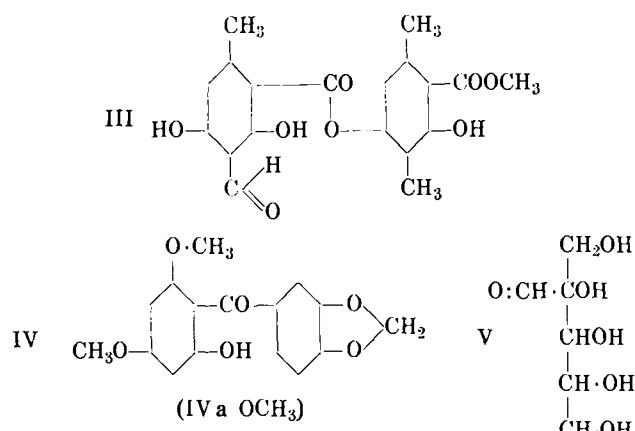
<sup>300)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 148, 225.

<sup>301)</sup> Ebenda 113, 1; 141, 225; 167, 114.

Protolichesterinsäure ist damit isomer. Aus japanischen Flechten der Gattung *Parmelia* und *Usnea* werden folgende Säuren isoliert: Lecanorsäure, d-Usninsäure, Atranorin, Evernsäure, Cetratasäure, Salazinsäure, Conspersasäure, Barbatinsäure, Articulatsäure, Ramalinsäure. Die Gyrophorsäure,  $C_{24}H_{20}O_{10}$ , ist als Tridepsid der Orsellinsäure aufzufassen. — Die in den Flechten *Usnea ceratina* und *Rhizocarpon geographicum* vorkommende Barbatinsäure (Rhizonsäure),  $C_{19}H_{20}O_7$ , ist nach A. S. Pfauf<sup>308</sup>) ein Homologes der Evernsäure und



hat die Konstitution II. Das aus der Flechte *Lecanora atra* stammende Atranorin,  $C_{19}H_{18}O_8$ , hat die Konstitution III. — Von den wirksamen Bestandteilen der Paracotonide synthetisieren E. Späth u. Mitarb.<sup>309</sup>) Protocotoxin IV und Methylprotocotoxin IVa aus Piperonylsäure-nitril und Phloroglucin. —



### b) Gerbstoffe.

Chebulinsäure hat nach K. Freudenberg u. Mitarb.<sup>310</sup>) die Formel  $C_{41}H_{54}O_{27} \cdot 9H_2O$ ; sie wird nach der Gleichung:  $C_{41}H_{54}O_{27} + 5H_2O = 3C_7H_6O_5$  (Gallussäure) + +  $C_6H_{12}O_6$  (Glykose) +  $C_{14}H_{14}O_{11}$  (unbekannte Säure) gespalten. Hamamelitannin ist eine Digalloylhexose. Die Zuckerkomponente ist wahrscheinlich eine verzweigte Hexose der Form V. —

### c) Saponine.

Die neutralen Saponine sind nach A. Windaus<sup>311</sup>) wahrscheinlich Umwandlungsprodukte der Sterine; für das Endsapogenin der Quillajasäure,  $C_{29}H_{46}O_5$ , wird Abstammung von Stigmasterin  $C_{30}H_{48}O$ , vermutet. — Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf Ursolsäure,  $C_{30}H_{48}(OH) \cdot COOH$ , erhält A. W. van der Haar<sup>312</sup>) Diacetylursolsäureanhydrid + 1 Acetanhydrid. Die Säure zeigt dasselbe Verhalten wie ihr Isomeres, das Zuckerrübensapogenin. Aus der Identität des Zuckerrübensapogenins mit Oleanolsäure aus Olivenblättern und mit Caryophyllin aus Gewürznelken ergibt sich, daß diese typisch phytosterolartigen Substanzen frei vorkommende Saponine sind, und daß das Zuckerrübensapogenin ein phytosterolartiger Stoff ist. Der Wachsoverzug des Apfels, Malol, ist identisch mit Ursol-

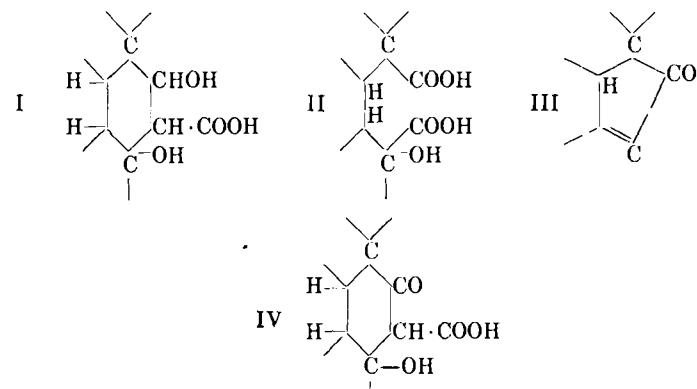
<sup>308</sup>) Helv. chim. Acta 9, 650; 11, 864.

<sup>309</sup>) Monatsh. Chem. 49, 429. Vgl. T. Tasaki, Acta phytochim. 2, 199. <sup>310</sup>) LIEBIG'S Ann. 440, 45; 452, 303.

<sup>311</sup>) Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1925, 45.

<sup>312</sup>) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 548; 46, 271.

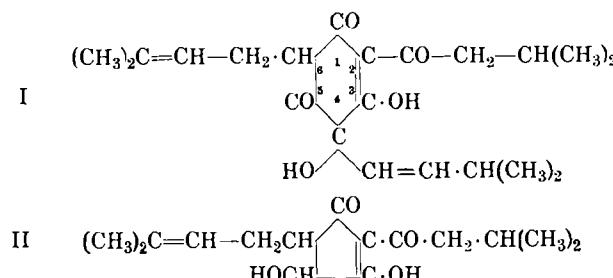
säure<sup>313</sup>). — Äscin, das Saponin der Röbkastanie, ist nach A. W. van der Haar<sup>314</sup>) ein Gemisch aus einem wasserlöslichen und einem wasserunlöslichen Saponin. Die Hydrolyse des unlöslichen Äscins gibt Äscigenin,  $C_{21}H_{36}O_4$ , einen dreiwertigen Alkohol. Dem Hederagenin aus *Hedera helix* wird die Teilformel I erteilt, da es mit Permanganat zu Hederagenolsäure II, mit Chromsäure zu Hederagenonsäure IV oxydierbar ist. II läßt sich in Hederagenon III umwandeln. —



Bei der Oxydation von Hederagonsäuremethylester erhalten W. A. Jacobs u. Mitarb.<sup>315</sup>) ein Keton  $C_{31}H_{44}O_3$  und eine Säure  $C_{30}H_{46}O_5$ . Das aus verschiedenen Sapindusarten isolierte Sapogenin ist Hederagenin,  $C_{31}H_{50}O_4$ . — Das Sapogenin der weißen Seifenwurzel (Gypsophila-sapogenin oder Albsapogenin) hat nach P. Karrer u. Mitarb.<sup>316</sup>) die Formel  $C_{28}H_{44}O_4$  und ist eine  $\alpha$ -Oxy- oder Oxocarbonsäure. —

### d) Harze.

Über die Zusammensetzung der Siambenzoe berichtet F. Reinitzer<sup>317</sup>), über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrine aus Manila-Elemiharz A. Rollett und A. Schmidt<sup>318</sup>). — Aus weichem, spritlöslichem Manilakopal isoliert P. Horrman<sup>319</sup>) Kopalidicarbonsäure,  $C_{19}H_{30}(COOH)_2$ , die sich unter  $CO_2$ -Abspaltung in eine Monocarbonsäure und weiter in den Kohlenwasserstoff  $C_{18}H_{32}$  überführen läßt. — Dieselbe Säure erhält Kroll<sup>320</sup>) aus Hartmanilakopal und J. Scheibler<sup>321</sup>) bestätigt diesen Befund. — Aleuritinsäure aus Schellack hat nach W. Nagel<sup>322</sup>) die Formel  $CH_2(OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH \cdot (OH) \cdot CH(OH) \cdot [CH_2]_7 \cdot COOH$ . — Die Convolvulinsäure, das



<sup>313</sup>) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 548.

<sup>314</sup>) Ebenda 44, 740; 45, 271.

<sup>315</sup>) Journ. biol. Chemistry 63, 621, 631; 64, 379; 69, 641.

<sup>316</sup>) Helv. chim. Acta 7, 781; 9, 26.

<sup>317</sup>) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 263, 347; 264, 131. <sup>318</sup>) Monatsh. Chem. 43, 685; 45, 519; 47, 437.

<sup>319</sup>) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 214. Vgl. Tschirisch, ebenda 240, 202.

<sup>320</sup>) Dissertation, Kiel.

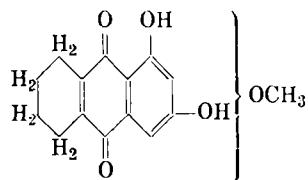
<sup>321</sup>) LIEBIG'S Ann. 453, 42. Über die Amyrine des Elemiharzes vgl. O. Dischendorfer, Monatsh. Chem. 46, 399. Zur Kenntnis des amerikanischen Kolophoniums vgl. P. Levy, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1302.

<sup>322</sup>) Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 605.

Aglykon des Convolvulins aus Jalapenharz, ist nach Y. Asahina<sup>323)</sup> eine Pentadecanol-11-säure-1,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{COH} \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{COOH}$ . Das nächsthöhere Homologe ist die Jalapinolsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_3$ , die das Aglykon des im falschen Jalapenharz und im Scammoniumharz vorkommenden Jalapins darstellt. — Von den Hopfenharzsäuren können H. Wieland u. Mitarb.<sup>324)</sup> für Humulon die Formel I beweisen. Lupulon,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4$ , hat an Stelle der 4-OH-Gruppe noch einen Isoamylrest. Humulinsäure hat die Formel II. —

*ε) Andere Pflanzenstoffe.*

Außer Santalin und Desoxysantalin isolieren H. Dieterle u. Mitarb.<sup>325)</sup> noch zwei weitere Farbstoffe. Dem Santalin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , wird auf Grund von



Abbaustudien beistehende Formel erteilt. — Betulin und Allobetulin haben nach O. Dischendorfer u.

<sup>323)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 523, 915, 916.

<sup>324)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 102, 2012; 59, 2352.

<sup>325)</sup> Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 264, 1.

Mitarb.<sup>326)</sup> die Formel  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Sie sind zweiseitige Alkohole, deren Diester bei der Verseifung Heterobetulin liefern. — Kessylalkohol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_{21}$ , ist nach Y. Asahina u. Mitarb.<sup>327)</sup> ein bicyclischer, gesättigter, sekundärer Alkohol mit einem Brückensauerstoff. — Kawasäuremethylester,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ , entsteht nach W. Borsche u. Mitarb.<sup>328)</sup> aus Natriumacetessigsäuremethylester und Cinnamalessigsäurechlorid. — Die in der Derriswurzel vorkommende Tubasäure besitzt auf Grund der bisherigen Untersuchungen von K. Kondo u. Mitarb.<sup>329)</sup> die Formel:  $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{OH}).\text{COOH}$ . Das vierte O-Atom ist wahrscheinlich ätherartig gebunden. — Dem Rotenon, dem physiologisch wirksamen Bestandteil der Derris elliptica, gibt A. Butenau u. d. <sup>330)</sup> in Übereinstimmung mit S. Takei<sup>331)</sup> die Formel  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$ . Es enthält zwei durch eine Kohlenstoffkette getrennte Benzolringe, von denen einer zwei Methoxylgruppen trägt. Neben einer in der Mitte des Moleküls stehenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe befindet sich ein Carbonyl. —

(Fortsetzung folgt.)

<sup>326)</sup> Monatsh. Chem. 44, 123; 46, 399; 47, 241, 419.

<sup>327)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 1924, Nr. 13, 506; 1926, Nr. 536, 75; 1927, Nr. 544.

<sup>328)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 982, 1135.

<sup>329)</sup> Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 87.

<sup>330)</sup> LIEBIGS Ann. 464, 253.

<sup>331)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1003.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Brennstoff- und Feuerungstagung der Brennkrafttechnischen Gesellschaft.

Frankfurt a. M., 11. Juni 1930.

Vorsitzender: Direktor Fabian.

Obering. W. Ostwald, Heppenheim: „Amerikanische Kraftstoffangelegenheiten.“

Dr.-Ing. M. Dolch, Leiter des Universitätsinstituts für technische Chemie, Halle a. d. S.: „Neue Wege praktischer Brennstoffuntersuchungen und deren rechnerische Auswertung.“

Die bisherigen Formen der Brennstoffuntersuchung für technische Zwecke weisen eine Reihe von Mängeln auf. Die Methoden sind teils nicht völlig zuverlässig, teils geben sie nicht ohne weiteres vergleichbare Resultate. Die rechnerische Auswertung zwingt zur Anwendung von Faustformeln, die durch exakte Berechnung ersetzt werden können, wenn von vornherein mit Methoden gearbeitet wird, deren Ergebnisse ein Gesamtbild über den Brennstoff liefern. Einer Revision bedarf zunächst die bisher übliche Form der Wasser- und Feuchtigkeitsbestimmung. Die Methode des Trocknens des Brennstoffs bei  $110^\circ$  und die der Destillation mit Xylol sind nicht einwandfrei. Die letztere liefert bei allen Schmelzkoksen aus Braunkohle zu niedrige Werte. Vortr. führt die kryohydratische Methode des hallischen Instituts vor, die diesen Fehler verneidet und außerdem die Untersuchung abkürzt. Die Methode wird neuerdings auch für landwirtschaftliche Erzeugnisse, für die Bestimmung des Wassergehalts von Blut und für die Bestimmung des Feuchtigkeitswassers in Kalisalzgemischen verwendet. Besonders wichtig ist die Methode zur Bestimmung von Wasser in Teer. Die übliche Methode der Veraschung liefert nur Näherungswerte. Man muß zur Ermittlung der wahren Asche übergehen, wobei das Schmelzverhalten der Kohlenasche besonders festgestellt werden muß. Vortr. führt einen Apparat zur raschen Bestimmung des Aschenschmelzpunktes vor, der an jede elektrische Lichtleitung angeschlossen werden kann. Die Elementaranalyse der Kohle ist durch die Fehler der Wasserbestimmung fragwürdig. Bei der Heizwertbestimmung ist es notwendig, stets den unteren Heizwert zu bestimmen. Es muß also die Kondensationswärme des Feuchtigkeits- und Verbrennungswassers in

Abzug gebracht werden. Gewöhnlich wird aber das Konstitutionswasser vernachlässigt; während dies bei Steinkohlen noch angängig sein mag, führt dieses Verfahren bei Braunkohlen zu unbrauchbaren Werten. Die vom Vortr. vorgeschlagene Art der Entgasung gestattet es, das Konstitutionswasser einwandfrei zu ermitteln. Heizwertbestimmung und Elementaranalyse genügen nicht, um etwas über die Eignung des Brennstoffs zu sagen. Hier beherrschen zunächst die Immediatuntersuchung und die Verschmelzung bzw. Entgasung die weitere brennstofftechnische Untersuchung. Beiden Methoden fehlt die Vergleichbarkeit, die Kombination von Verschmelzung (nach F. Fischer in der Aluminiumretorte) mit der Immediatuntersuchung ist daher nur ein unzulänglicher Notbehelf. Für die Form der Entgasung in V2A-Stahlapparaten verfügen wir über eine Methode, welche es gestattet, alle bei der Verschmelzung und Immediatanalyse gewonnenen Daten einwandfrei zu bestimmen und dabei unter Bedingungen zu arbeiten, die einen direkten Aufschluß über die Verhältnisse der Praxis gestatten. Das Prinzip dieser Entgasung besteht darin, daß zunächst bei niederen Temperaturen die Kohle aufgespalten, dann aber bei  $1000$  bis  $1100^\circ$  eine praktisch restlose Ausgarung des Koksrückstandes herbeigeführt wird. Es lassen sich so folgende Daten über die Brennstoffsubstanz gewinnen: 1. das Feuchtigkeitswasser des Brennstoffs, 2. das bei der vollständigen Entgasung sich bildende Konstitutionswasser der Kohle, 3. die maximale Teerausbeute oder die Ausbeute an Urteer, 4. das Gasausbringen zunächst bis zu  $530^\circ$  bzw.  $750^\circ$ , anschließend bis zu  $1000^\circ$  bzw.  $1100^\circ$ , mithin auch die Gesamt ausbeute, welche in Form von Destillationsgas gewonnen werden kann, und zwar sowohl hinsichtlich der Menge und Zusammensetzung als auch hinsichtlich des Heizwerts und spezifischen Gewichts des Gases, 5. die Menge des hinterbleibenden Kokses bzw. aus diesem durch Bestimmung des Aschengehaltes der Gehalt des Brennstoffs an sogenanntem fixen Kohlenstoff. Durch eine Ergänzung der Entgasungsvorrichtung kann man auch über die bei der systematischen Teerzersetzung zu gewärtigenden Ergebnisse rechnerische Aufschlüsse bekommen. Die rechnerische Verwertung der so gewonnenen Befunde wird am Beispiel der Entgasung von Kohle zur Erzeugung hochwertiger Gase durchgeführt. —

Obering. Richard Schubert, Bamag-Meguin-Aktiengesellschaft, Berlin: „Die Entwicklung der mechanischen Rostfeuerung in technischer und wirtschaftlicher Beziehung.“