

Neben der Hauptgruppe pflanzlicher Herzgifte, die den Legaltest liefert, gibt es noch eine Nebengruppe, die diese Reaktion nicht gibt und sich durch einen größeren Kohlenstoffgehalt des Genins von ersterer unterscheidet. Die Herzgifte dieser Gruppe zeigen gleiche oder ähnliche Herzwirkungen wie die Hauptgruppe. Zum großen Teil sind sie noch wenig untersucht worden. Am bekanntesten sind die Scyllaglykoside aus *Scylla maritima*, die von *A. Stoll*¹⁾ isoliert wurden. Das Scyllaren A $C_{37}H_{54}O_{12}$ liefert bei der Glykosidspaltung ein Genin mit 25 Kohlenstoffatomen, das Scyllarin $C_{25}H_{32}O_3$, ein Mol Glucose und ein Mol Rhamnose. Ein Enzym, die Scyllarinase, die in den Meerzwiebeln vorkommt, spaltet aus dem Scyllarin leicht ein Mol Glucose ab, und es bleibt das Genin mit einem Molekül Rhamnose verknüpft zurück. Das Genin ist ebenfalls ein ungesättigtes Lacton, die Gruppierung an der Lactongruppe ist aber eine andere als in den Geninen der Hauptgruppe, da weder eine Isoverbindung zu erhalten ist, noch der Legaltest positiv ausfällt. Zur gleichen Gruppe von Herzgiften gehört wahrscheinlich auch das Adonidin aus *Adonis vernalis*, das ebenfalls keine Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium und Alkali liefert.

Nahe verwandt mit den Scyllaglykosiden sind sehr wahrscheinlich die Krötengifte, die einzigen tierischen Stoffe, die die typische Herzwirkung der pflanzlichen Herzgifte aufweisen. In den Krötengiften sind die Genine an Stelle von Zucker an Arginin und Kortsäure geknüpft, oft ist auch eine der in den Geninen vorhandenen Hydroxylgruppen mit Essigsäure verestert. Eine Auswahl der bekanntesten Krötengifte zeigt die nächste Tabelle:

Bufoxin $C_{40}H_{62}O_{11}N_4$ aus *Bufo vulgaris*, zerfällt bei der Hydrolyse in Bufotalein $C_{24}H_{36}O_3$, Suberylarginin und Essigsäure.

Gambufotoxin $C_{38}H_{60}O_{10}N_4$ aus *Bufo vulgaris*, zerfällt in Gamabufogenin $C_{24}H_{34}O_5$ und Suberylarginin.

Bufagin $C_{24}H_{32}O_5$ aus chinesischen Kröten (Arzneimittel Senso), Marinobufotoxin $C_{42}H_{62}O_{11}N_4$ aus *Bufo marinus*.

Am eingehendsten ist das Genin Bufotalin untersucht worden. *Wieland*¹⁶⁾ stellte fest, daß es sich um das Acetylderivat eines zweifach ungesättigten Trioxylactons $C_{24}H_{34}O_6$ handelt, dessen zugehörige Säure in der Zusammensetzung einer Tetraoxycholansäure $C_{24}H_{40}O_6$ ent-

¹⁶⁾ *H. Wieland u. R. Alles*, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1789 [1922]. *H. Wieland, G. Hesse u. H. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. 493, 272 [1932].

spricht. *Wieland* hat einen Zusammenhang mit den Gallensäuren vermutet und versucht das Bufotalein, das ein entacetyliertes Anhydrobufotalin darstellt, in eine gesättigte Säure $C_{24}H_{40}O_2$ zu überführen, die möglicherweise mit der Cholansäure oder Allocholansäure hätte identisch sein können, es wurde aber nur ein Isomeres dieser Säuren erhalten. Der Zusammenhang der Genine der Krötengifte mit den Gallensäuren ist also noch nicht hergestellt.

Die Giftwirkung der pflanzlichen und tierischen Herzgifte ist an das Genin gebunden, da der Zucker oder auch Suberylarginin nicht toxisch sind. Dem Zucker kommt eine erhebliche Bedeutung deswegen zu, weil er die Resorbierbarkeit und Löslichkeit des Genins erhöht; die Genine als solche sind nur sehr schlecht in Wasser löslich. Die freien Genine sind im allgemeinen nicht oder nur sehr schlecht am Herzen wirksam, sie sind Krampfgifte, die typische Herzwirkung kommt erst durch die Bindung an Zucker zum Vorschein. Die Giftigkeit der Herzgifte ist unterschiedlich, die Stellung der Hydroxylgruppen im Genin scheint nicht ohne Einfluß auf die Giftwirkung zu sein. So ist das Uzarin, das keine Hydroxylgruppe in Stellung 14 des Geninanteils enthält, nur schwach herzwirksam, zeigt dagegen einen spezifischen Einfluß auf die glatte Muskulatur, die gelähmt wird. Allen Herzgiften gemeinsam ist eine Lactongruppierung, zu der bei der Hauptgruppe der Herzgifte eine Doppelbindung in β, γ -Stellung steht. Durch Hydrierung wird die Giftwirkung sehr herabgemindert, denn das Dihydroouabain hat nur $\frac{1}{18}$ der Wirkung des Ouabains, beim Cymarin geht die Wirkung bei der Hydrierung auf $\frac{1}{23}$ zurück.

Die Genine der Hauptgruppe der pflanzlichen Herzgifte sind also aufs engste mit den Sterinen und Gallensäuren verwandt, und es scheint sehr wahrscheinlich, daß auch die Genine der Nebengruppe der pflanzlichen Herzgifte und die der Krötengifte das gleiche Ringsystem enthalten. Es ist also eine weitere Gruppe physiologisch wichtiger Naturstoffe mit den Sterinen und Gallensäuren verknüpft worden, zu deren Abkömmlingen nun schon das weibliche Sexualhormon, das männliche Sexualhormon, das Corpusluteumhormon und das Vitamin D gehören¹⁷⁾.

[A. 117.]

¹⁷⁾ Vgl. hierzu im Fortschrittsbericht der physiologischen Chemie die Beiträge von *Dane*, diese Ztschr. 47, 351 [1934]. *Wadehn*, ebenda 47, 559 [1934]. *Lütringhaus*, ebenda 47, 552 [1934].

Viscositätsverminderung durch Tetralin.

Zur Kenntnis binärer Gemische. III¹⁾.

Von Dr.-Ing. L. Piatti,
Chemisch-technisches Laboratorium, Berlin.

(Eingeg. 8. September 1934.)

Es ist für manche Zwecke erforderlich, die Viscosität von Flüssigkeiten herabzusetzen. Insbesondere ist dies dann der Fall, wenn die Zähigkeits-Temperatur-Kurve einen flachen Verlauf nehmen soll.

Eines der wichtigsten Beispiele dafür stellen die Schmieröle dar, bei denen es höchst unerwünscht ist, daß, wegen der Steilheit der Viscositätskurve, die Zähigkeit der Flüssigkeit mit sinkender Temperatur stark ansteigt. Um Schmieröle mit dem benötigten flachen Verlauf der Zähigkeits-Temperatur-Kurve zu erhalten, ist es erforderlich, entweder von besonders geeigneten Rohölen auszugehen oder die Verarbeitung entsprechend einzurichten. Eine Verbesserung anderer Öle kann z. B. durch

¹⁾ Zur Kenntnis binärer Gemische I, Z. physik. Chem. 152, 36 [1931]; II, diese Ztschr. 45, 719 [1932].

sog. „Compoundierung“, Zumischung animalischer oder vegetabilischer Öle, erzielt werden. Die erreichbare Wirkung ist aber verhältnismäßig gering²⁾.

Flache Zähigkeits-Temperatur-Kurven sind auch noch in anderen Fällen vorteilhaft, z. B. bei Bremsflüssigkeiten, bei der Gaswaschung, bei der Förderung von Teeren oder Ölen in Rohrleitungen usw.

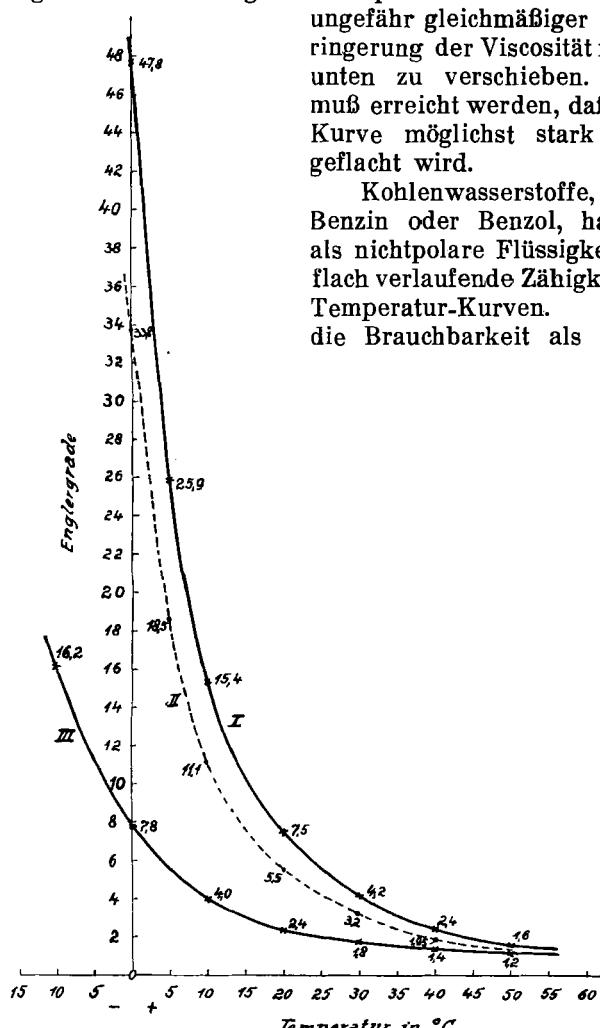
Es wurde nun bereits früher gezeigt, daß das Tetralin zur Verminderung der Viscosität zähflüssiger Medien besonders geeignet ist³⁾. Es kommt aber bei einer solchen Verminderung der Viscosität nicht lediglich auf den Erfolg bei bestimmten Temperaturen an.

²⁾ L. Gurvitsch, Wissenschaftl. Grundlagen d. Erdölverarbeitg., 2. Aufl., Berlin 1924, S. 370.

³⁾ L. Piatti, diese Ztschr. 42, 1035 [1929].

Ebenso genügt es nicht, durch Zusatz einer Verdünnungsflüssigkeit die Zähigkeits-Temperatur-Kurve infolge ungefähr gleichmäßiger Veränderung der Viscosität nach unten zu verschieben. Es muß erreicht werden, daß die Kurve möglichst stark abgeflacht wird.

Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Benzol, haben als nichtpolare Flüssigkeiten flach verlaufende Zähigkeits-Temperatur-Kurven. Für die Brauchbarkeit als Ver-



I: Kresol mit 25% Harzgehalt.

II: Theoretische Kurve nach der Mischungsregel.

III: Experimentell bestimmte Viscosität.

dünnungsmittel ist dies jedoch nicht von allein entscheidender Bedeutung. Wichtig ist vielmehr die Fähigkeit, vorhandene Moleküllaggregate zu dissoziieren. Daß Tetralin in dieser Beziehung z. B. dem Benzol überlegen ist, geht aus früheren Untersuchungen hervor⁴⁾. Be merkenswert für diesen Zweck ist auch die Tatsache, daß Tetralin infolge seiner bei 197° und 212° liegenden Siedegrenzen sich verhältnismäßig schwer verflüchtigt.

Diese besonderen Eigenschaften des Tetralins wurden nun im Hinblick auf seine Verwendung zur Abflachung besonders steil verlaufender Zähigkeits-Temperatur-Kurven untersucht.

Es wurde dazu verharztes Kresol verwendet. Technisches Kresol, ein Gemisch der drei Isomeren, die als polare Körper stark assoziiert sind, hat eine verhältnismäßig steil verlaufende Zähigkeits-Temperatur-Kurve. Wird nun Kresol dauernd mit Luft in Berührung gebracht und nachher erhitzt, so tritt erst Oxydation und dann unter Wasserabspaltung Kondensation ein, die zur Bildung eines benzinunlöslichen, zwischen 50° und 90° schmelzenden Harzes führt⁵⁾. Dieses Harz bleibt im Kresol gelöst und erhöht seine Viscosität beträchtlich⁶⁾. Die Zähigkeit dieses verharzten Kresols steigt mit sinkender Temperatur stark an, so daß sich eine steil verlaufende Viscositäts-Temperatur-Kurve ergibt (Abb., Kurve I). Der Zusatz von 30 Vol.-% Tetralin zu dieser Flüssigkeit verändert jedoch ihre Zähigkeit derart, daß die Kurve beträchtlich tiefer liegt und wesentlich flacher verläuft (Kurve III). Der Vergleich mit den als Kurve II gezeichneten nach der Mischungsregel errechneten Werten macht dies deutlich.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß Tetralin als schwerflüchtiges Verdünnungsmittel zum Erreichen flacher Zähigkeits-Temperatur-Kurven bei solchen Flüssigkeiten, die in ihrer Viscosität besonders temperaturabhängig sind, gut geeignet ist. [A. 109.]

⁴⁾ Z. physik. Chem. 152, 41 [1931].

⁵⁾ Vgl. W. Treibs, Brennstoff-Chem. 14, 81 [1933]; s. a. L. Piatti, Nitrocellulose 3, 182 [1932].

⁶⁾ L. Piatti, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, Berlin 1932, S. 166.

Cyanid und Ferrocyanid aus Kalkstickstoff.

Von Prof. Dr. LOTHAR WÖHLER, Dr.-Ing. EDWIN KRALL und O. DORNHÖFER¹⁾.
Chemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 7. September 1934.)

Kalkstickstoff enthält nur Spuren Cyanid, zumeist besteht er aus Cyanamid, wie das zuerst von *Fritz Rothe* erkannt wurde.

Die Analysenzahlen unseres Produkts sind folgende: 18,2% N₂; 26,3 CaO; 10,5 übersch. C; 8,7 H₂O; 1,8 SiO₂; 0,2 Al₂O₃ · Fe₂O₃. Der N₂ verteilt sich wie folgt:

als Calciumcyanamid	15,1% N	entsprechend 82,9%
als Calciumdicyanamid	0,7% N	3,9%
als Harnstoff	1,5% N	8,3%
in Wasser unlös. Form	0,7% N	3,9%
Sa.: 18,0% N	99,0%	

Der leicht verseifbare Harnstoff geht beim Erhitzen des Kalkstickstoffs auf 650 bis 700° in flüchtiges NH₃ über. Das Produkt wird nach der Fabrikation bekanntlich zur Zersetzung von Carbidresten mit Wasser abgespritzt. Das gebildete Ca(OH)₂ entwickelt dann den Stickstoff von etwa 7% Harnstoff beim Glühen als NH₃, von 1,3% wohl elementar. Das gefundene Wasser ist also

¹⁾ Einzelheiten in der Versuchsanordnung und Analyse sowie Theoretisches, Geschichtliches und Literatur siehe in der Diss. *Edwin Krall*, Darmstadt 1930.

nicht als solches im Kalkstickstoff, sondern verschieden gebunden. Seine Menge ist auch sehr wechselnd, weil von der Lagerung abhängig, und damit auch die beim Glühen entwickelte Menge NH₃ und N₂. Der unlösliche Anteil enthält den Stickstoff vermutlich als Siliciumnitrid gebunden.

Während Na₂CN₂ mit Kohle schon bei 800° quantitativ in Cyanid übergeht (*Castner*-Verfahren), bleibt CaCN₂ mit Kohle bis 1100° unveränderlich, bei noch höherer Temperatur aber wird es zersetzt. Bleibt also die gleichzeitige Umsetzung zum Na-salz, d. h. das Glühen mit Alkalichloriden, -carbonaten oder -sulfiden. Beschleunigende Anwendung katalytischer Zusätze, wie Fe — auch Fe₂O₃ — und anderer Metalle, begünstigt die Ausbeute durch Verminderung der gleichzeitigen Zersetzung als Folge langerer Reaktionszeit, insbesondere wirken hierbei Zusätze von Al, Zn und besonders Mg²⁾ günstig. Ihre Wirkung ist anscheinend bedingt durch Zwischenbildung von Carbiden, weil auch, wie wir fanden, Aluminium- und Calciumcarbid ähnliche Erhöhung der Cyanidausbeute bewirken.

²⁾ Chuji Fujioka, J. Chem. Ind. Tokyo 24, 119/31 [1921].