

GUIDO GOLDSCHMIEDT.

Am 6. August 1915 verschied nach längerer Krankheit, umgeben von der Liebe und Pflege seiner Angehörigen, Guido Goldschmidt. Obwohl wir nach der Entwicklung der Krankheit in der letzten Zeit auf eine vollkommene Genesung kaum mehr hoffen durften, hat uns sein Tod tief erschüttert. Ein reiches, der Forschung und Lehre gewidmetes Leben war geschwunden, ein tadelloser, aufrechter, gewissenhafter, pflichttreuer, wohlwollender Mensch war dahingerafft. Als Führer, Freund und Berater seiner Schüler, als liebenswürdiger, neidloser Kollege wird er wohl schwer zu ersetzen sein.

Seine gewinnende Persönlichkeit machte ihn, wo er auch immer war, zum Mittelpunkt einer angenehmen, nicht gewöhnlichen Geselligkeit. Dazu kam eine nicht häufige universelle Bildung und ein Interessenkreis, der weit über das Gebiet der Chemie, ja der Naturwissenschaften überhaupt, reichte.

Als Forscher war Goldschmidt ein ausgezeichneter Beobachter und Experimentator, er hat ganz besonders die Kalischmelze virtuos beherrscht und namentlich für Vorversuche mit großem Geschick und Erfolg angewendet. Es sei hervorgehoben, daß er von seinen Angaben kaum je eine hat widerrufen müssen. Seine Arbeitsmethode war streng folgerichtig, systematisch und seine Schlußweise außerordentlich logisch und vielleicht nur allzuvorsichtig.

Er hat aus dem Gebiete der Chemie fast alles gelesen und besaß infolgedessen große Literaturkenntnis. Seine Vorlesung für Anfänger — er hat gerne und mit Eifer vorgetragen und dabei viel experimentiert — war immer mit großer Sorgfalt vorbereitet, und man konnte dort oft Tatsachen im Experiment vorführen sehen, welche in den letzten Heften der Zeitschriften eben erst publiziert worden waren. Seine Sprachkenntnisse befähigten ihn, die Arbeiten unserer englischen, amerikanischen, französischen und italienischen Fachgenossen im Original zu lesen.

Auch die von ihm im Verlaufe der Zeit geleiteten Institute hat er immer auf der Höhe der Zeit zu erhalten getrachtet. Er war im



Georg Goldschmidt

besten Sinne des Wortes ein homo cupidus rerum novarum. So hat er beispielsweise die Preglsche Mikroanalyse nicht nur sofort nach dem Bekanntwerden eingeführt, sondern sich selbst, trotz der vorgerückten Lebensjahre, in diese Methode eingearbeitet und sie dann wiederholt angewendet.

Am 29. Mai 1850 in Triest geboren, sollte sich Goldschmidt dem Kaufmannsstande widmen und bezog nach Absolvierung des Gymnasiums auf Wunsch seines Vaters die Handelshochschule in Frankfurt a. M. Dem Drange seines Herzens folgend, hörte er aber daneben auch andere Vorlesungen an den naturwissenschaftlichen Instituten, welche schon damals in Frankfurt (dank der Munizipenz seiner Einwohner) in genügender Zahl vorhanden waren. Halbheiten waren nicht seine Sache, und so setzte er es bald durch, daß er 1869 die Universität Wien beziehen und bis 1871 unter Redtenbacher und Schneider Chemie studieren konnte. 1871 ging er nach Heidelberg, arbeitete analytisch bei Bunsen und befaßte sich auch unter Blum sehr viel mit mineralogischen Studien. Dort hat er auch ein Jahr darauf den Doktorgrad erlangt. Er wandte sich dann nach Straßburg, wo er sich unter v. Baeyer zwei Jahre mit organisch-chemischen Arbeiten befaßte. Daneben hat er seine mineralogischen und krystallographischen Studien bei v. Groth weiter fortgesetzt.

Gesellschaftlich fand er dort den berühmten Germanisten Wilhelm Scherer vor, den er schon von Wien aus kannte. Die für die Chemie in Deutschland so bedeutungsvolle Schule von Baeyer stand gerade in schönster Blüte, und Goldschmidt fand einen Kreis junger, begeisterter, überaus talentierter Fachgenossen vor, mit welchen er einen Verkehr unterhielt, der mit einzelnen, so z. B. mit Emil Fischer, durch das ganze weitere Leben fortgesetzt wurde. Zu diesem Kreise gehörten auch Hoppe-Seyler und sein genialer Assistent Baumann. Dort schloß er sich auch seinem Landsmann, dem Wiener Franz Exner — damals mit Röntgen Assistent bei Kundt an der Lehrkanzel für Physik — an, dem er später durch Jahrzehnte in Freundschaft verbunden blieb.

Die in Straßburg publizierten Arbeiten standen im Zeichen der von Baeyer damals studierten Kondensation von Aldehyden mit Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von Schwefelsäure. Analog dem von Baeyer dargestellten Diphenyl-trichloräthan, stellte Goldschmidt aus Bromal und Benzol das Diphenyl-tribromäthan dar und aus diesem wurde das Diphenyl-dibromäthylen gewonnen. Durch Reduktion des Diphenyl-trichloräthans und Diphenyl-dichloräthans mittels Natriumamalgams wurde Diphenyläthan erhalten, während die Destillation des Diphenyl-trichloräthans über glühenden Zinkstaub

Stilben lieferte. Letztere Verbindung hatte in demselben Laboratorium E. Hepp durch trockene Destillation der Verbindung von Monochloraldehyd und Benzol gewonnen, und so verbanden sich denn beide Autoren, um dieses umfangreiche Gebiet zu bearbeiten. Sie beschrieben das auf analogem Wege erhaltene Dimethylstilben, welches ein Dibromid lieferte, aus dem sie das Dimethyltolan gewinnen konnten.

Goldschmidt hat seine Studien bei Baeyer 1874 jäh unterbrochen und folgte einem Rufe Prof. Schneiders als Assistent an das I. chemische Universitätslaboratorium in Wien. In Triest geboren, war ihm Wien durch die Familie seiner Mutter, einer Wienerin, zur zweiten Heimat geworden. Hier lebte sein verehrter Großvater, hier wohnten fast alle Geschwister seiner frühzeitig verschiedenen Mutter, und hier fühlte er sich auch, bei seinem stark ausgeprägten Familiensinn, seinem geliebten Vater in Triest näher.

Trotzdem Goldschmidt als Assistent sehr viel mit dem Unterricht der Mediziner beschäftigt war, fand er auch Zeit, sich erfolgreich wissenschaftlich zu betätigen. In seiner freien, der Arbeit abgerungenen Zeit trieb er eifrig Musik, war ein passionierter Jäger und Reiter und huldigte auch, allerdings in mäßigem Grade, dem Bergsport.

Er untersuchte das fette Öl von *Sinapis nigra* und fand, daß darin neben Erucasäure nicht, wie Darby behauptet hatte, Stearin-säure, sondern ausschließlich Behensäure enthalten ist. Die Umwandlung der Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ war damals bei den Repräsentanten mit höheren Kohlenstoffzahlen noch nicht gelungen, sodaß über den Zusammenhang dieser Verbindungen noch Zweifel geäußert werden konnten. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff bei hoher Temperatur konnte aber Goldschmidt die Ölsäure in Stearin-säure umwandeln und konnte zeigen, daß auch die Elaidinsäure bei der Reduktion Stearin-säure liefert. Bei der gleichen Behandlung von Eruca- und Brassidinsäure erhielt er wieder ein und dieselbe gesättigte Säure, die Behensäure. Von der Öl- und Elaidinsäure war es schon bekannt, daß sie beide in der Kalischmelze dieselben Zersetzungprodukte liefern; Goldschmidt zeigte, daß der selbe Zusammenhang zwischen Eruca- und Brassidinsäure bestehet. Beide lassen in der Kalischmelze Arachinsäure und Essigsäure entstehen. In Bezug auf diese merkwürdige Isomerie versuchte er eine Hypothese aufzustellen, konnte sie aber durch kein Experiment stützen. Ein zu diesem Behufe angestellter Versuch schien sogar dagegen zu sprechen.

1875 hat er sich in Wien habilitiert und wurde 1876 zur Weltausstellung nach Philadelphia als offizieller Berichterstatter entsendet.

Dieser Mission entledigte er sich durch Erstattung eines sehr übersichtlichen, instruktiven Referates, welches im Sammelwerk der österreichischen Kommission erschienen ist. Den Besuch der Ausstellung in Philadelphia hat er zu einer größeren Reise nach dem Westen Amerikas benutzt und kam in Gesellschaft seines Freundes, des Physiologen Ernst von Fleischl, bis nach Kalifornien und St. Francisco. Es sei bei dieser Gelegenheit berichtet, daß er bis in die allerletzte Zeit sehr gerne und viel gereist ist.

Aus dieser Zeit wären noch an Publikationen zu erwähnen, eine Notiz über Quassia und die Untersuchung des Säuerlings von O'Tura in Ungarn, beide gemeinsam mit seinem damaligen Kollegen Hugo Weidel ausgeführt.

Unterdessen war in der Leitung des I. chemischen Universitätslaboratoriums eine Änderung eingetreten. Schneider trat als oberster Sanitätschef in das Ministerium des Innern über, während an seine Stelle v. Barth trat. In voller Manneskraft stehend, ging dieser mit Feuereifer an seine Aufgabe, und es entwickelte sich ein sehr reges wissenschaftliches Leben, dessen Mittelpunkt neben Barth Goldschmidt und Weidel bildeten.

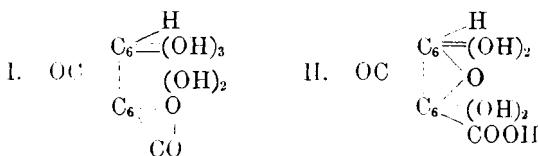
Bevor wir zur Betrachtung der größeren Arbeiten übergehen, welche Goldschmidt in diesem Zeitabschnitt geliefert hat, soll einer Modifikation der Dampfdichte-Bestimmung gedacht werden, welche er gemeinsam mit Ciamician vorgeschlagen hat. Es war dies die Anwendung der damals eben für hochsiedende Substanzen gefundenen Methode von V. Meyer für relativ niedersiedende Verbindungen. Dabei wurde in einer entsprechenden Apparatur als Sperrflüssigkeit die Woodsche Legierung durch Quecksilber und als Erhitzungsmittel der Schwefeldampf durch ein Ölbad ersetzt. Beide Methoden, die ursprüngliche wie die modifizierte, sind wohl jetzt für die Bestimmung der Molekulargröße durch neuere Verfahren überholt, aber ich kann aus eigener Erfahrung sagen, daß die Methode von Goldschmidt-Ciamician sehr bequem war und gute Resultate liefert hat.

Goldschmidt fand daneben noch Zeit, sich physikalisch-chemisch zu betätigen, indem er mit F. Exner zwei Abhandlungen über den Einfluß der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten veröffentlichte.

Mit v. Barth gemeinsam sehen wir Goldschmidt eine größere Versuchsreihe über die Ellagsäure beginnen.

Im Verfolgen einer noch in Innsbruck im Laboratorium von Barths gemachten Beobachtung von Rembold wiesen sie zunächst nach, daß der bei der Zinkstaub-Destillation der Ellagsäure bis zu 25—30 % entstehende Kohlenwasserstoff Fluoren sei. Ein Jahr

darauf (1879) zeigten sie, daß der Ellagsäure, entgegen anderen Angaben, die Zusammensetzung $C_{14}H_6O_8$ zukomme, stellten aus der Ellagsäure in befriedigender Ausbeute zwei neue Hexaoxybiphenyle dar und kamen zu dem Schlusse, daß für die Ellagsäure nur zwei Möglichkeiten vorlägen, entsprechend I und II:



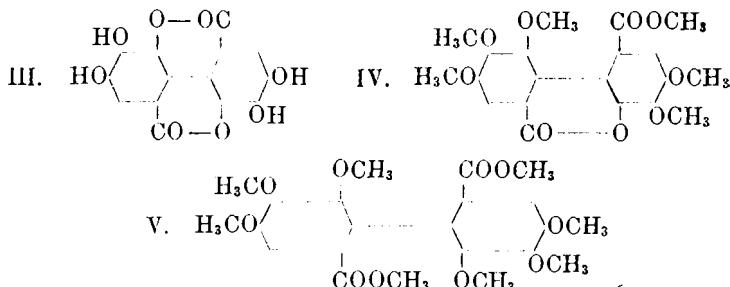
Maßgebend waren die Bildung von Fluoren und Hexaoxybiphenyl, außerdem die Tatsache, daß bei verschiedenen Reaktionen aus zwei Molekülen Gallussäure unter Austritt von Wasser und Wasserstoff Ellagsäure entsteht. Nachdem in der Ellagsäure keine freie Carboxylgruppe nachweisbar war, haben die Autoren Formel I bevorzugt, wobei auch die Möglichkeit der Anhydrid(Lacton)bindung zwischen Carboxyl- des einen und Hydroxylgruppe des anderen Benzolkernes offen gelassen wurde. Bis auf die relative Stellung der Gruppen und den Ort der Biphenylbindung war die Aufgabe nach ihrer Ansicht gelöst. Erstere Stellungsfrage war übrigens identisch mit der damals noch nicht erledigten Frage bezüglich der relativen Stellung der Gruppen in der Gallussäure selbst.

In der darauf folgenden Zeit vertiefte sich Goldschmiedt in das Studium des Papaverins, dessen Resultate wir später zu schildern haben werden; v. Barth war unterdessen zu unserem größten Leidwesen viel zu früh einem tückischen Herzleiden erlegen. Im Dezember 1891 hat Goldschmiedt gemeinsam mit Senhofer in diesen Berichten v. Barth einen warmen Nachruf gewidmet.

Bald darauf wendete sich Goldschmiedt, mittlerweile als Ordinarius nach Prag übersiedelt, neuerdings dem Studium der Ellagsäure zu. Durch eine Arbeit von Zölffel angeregt, welcher sehr unwahrscheinliche Formeln für die Ellagsäure aufgestellt hatte, publizierte er 1892 gemeinsam mit Jahoda eine Abhandlung, in welcher er zeigte, daß für die Bestimmung der Acetylgruppen in der Acetyl-ellagsäure keine Methode absolut brauchbare Resultate liefert, daß aber in der Benzoyl-ellagsäure sicher nur vier Gruppen vorhanden sind, und daß sich auch keine fünfte Gruppe einführen läßt. Damit war das von Barth und Goldschmiedt bevorzugte Schema I unmöglich geworden, gegen das Schema II hatten aber schon früher diese Autoren selbst manche Bedenken geäußert. Durch die unterdessen ermittelten Beweise für die Stellung der Gruppen in der Gallussäure selbst war noch ein neuer gewichtiger Einwand hinzugereten. Versucht man,

aus der Gallussäure ($\text{COOH}:\text{OH}:\text{OH}:\text{OH}$ 1.3.4.5) das Schema II zu konstruieren, so gelangt man zu einem graphischen Ausdrucke, wonach die Ellagsäure ein Derivat eines *o,m*-Fluorens wäre, was ganz ausgeschlossen werden muß.

Goldschmidt und Jahoda bemerken, daß diese Verhältnisse jedenfalls einer Aufklärung bedürfen. Diese war aber bereits auf dem Wege. Im Anschluß an seine Arbeit mit Schestakow über das Biphenylmethylolid kam Graebe in höchst ingenöser Weise zur Ansicht, daß in der Ellagsäure ein Tetraoxybiphenyl-dimethylolid (III) vorliege, und daß dieses Schema alle bekannten Reaktionen der Ellagsäure ziemlich gut aufklären lasse. Schiff hatte ähnliche Formeln aufgestellt, und auch Goldschmiedt hat nach seiner Angabe oft an diese Möglichkeit gedacht, aber es war noch eine Schwierigkeit zu beheben, nämlich die Bildung von Fluoren (30 %) aus Ellagsäure, wogegen von Richter bei der Zinkstaub-Destillation des Biphenylmethylolids nur Biphenyl konstatiert worden war. Diesen Widerspruch konnte Graebe zum Teil aufklären, indem er nachwies, daß das Biphenylmethylolid neben Biphenyl auch nachweisbare Mengen von Fluoren und *o*-Methylbiphenyl entstehen läßt. Obwohl Graebe seine Formel als sicher bewiesen ansah, stellte er doch das genaue Studium der Alkylderivate der Ellagsäure in Aussicht. Einige Zeit nach dieser Ankündigung hat sich auch Goldschmiedt um die Darstellung dieser Derivate bemüht. Die Herstellung ist nicht so einfach, und erst durch Einwirkung von Diazomethan gelang es ihm, eine Tetramethoxy-ellagsäure zu erhalten. Der Schlußstein war in diesem Falle Herzog vorbehalten, der gemeinsam mit Polak¹⁾ und in Fortsetzung der für die Lactonfarbstoffe ausgebildeten Methodik durch weiteres Behandeln der Tetramethoxy-ellagsäure mit Kali und Jodmethyl oder Dimethylsulfat den Mono-, sowie den Diätherester (IV und V) und aus diesen die entsprechenden Äthersäuren darstellen konnte.

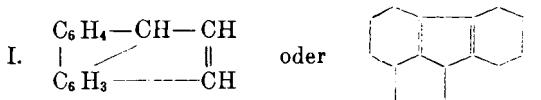


¹⁾ M. 29, 263 [1908]. Es werden nur diejenigen Arbeiten zitiert, welche in den Publikationen Goldschmiedts nicht erwähnt sind. Ein Verzeichnis der Publikationen Goldschmiedts ist diesem Nachruf beigeschlossen.

Ein sehr interessantes, vielversprechendes Thema hat dann Goldschmiedt (1877) mit der Untersuchung des sogenannten Stupps zu bearbeiten begonnen. Stupp wurde eine in Idria bei der Destillation von Quecksilbererzen unter Luftabschluß erhaltene, schwarze, weiche, mit Quecksilberkugeln vermischt Masse genannt. Dieses Material ist über Veranlassung von Wöhler seinerzeit (1844) von Boedecker untersucht worden. Boedecker hatte aus dem Stupp einen Kohlenwasserstoff dargestellt, den er Idryl nannte, und dem er die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}$ zusprach. Diese Formel zeigt einen nahen genetischen Zusammenhang mit dem als Begleiter der Quecksilbererze vorkommenden sogenannten Mineral Idrialit (Idrialin), dessen Zusammensetzung nach der Analyse von Dumas, Laurent und zuletzt von Boedecker durch die Formel $C_{42}H_{28}O$ ausgedrückt werden mußte.

Der von Goldschmiedt verarbeitete Stupp stammte aus dem Nachlaß von Hofrat v. Schroetter. Er wies im Stupp durch Trennung nach Graebe mittels der Pikrinsäure-Verbindungen Chrysen, Anthracen, Phenanthren und Pyren nach; er konnte zeigen, daß außerdem noch ein neuer Kohlenwasserstoff vorlag, dessen Formel nach Analyse und Dampfdichte $C_{15}H_{10}$ sein mußte und beschrieb einzelne Derivate (Bromprodukt, Pikrinsäure-Verbindung und Chinon) desselben. Diesen Stoff nannte Goldschmiedt Idryl, während er das Idryl von Boedecker als ein Gemisch von Pyren und Phenanthren ansprach.

Bald nach dieser Publikation (5. November 1877) zeigte es sich, daß unterdessen Fittig und Gebhard (17. Dezember 1877) einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{10}$ aus dem Steinkohlenteer erhalten hatten. Sie wiesen auf die Identität mit Idryl hin, waren aber mit dem Studium der Oxydationsprodukte dieses Stoffes viel weiter gediehen, so daß sie bereits eine Konstitutionsformel (I) aufstellen konnten.



Danach stünde dieser neue Kohlenwasserstoff zu dem Fluoren in ähnlicher Beziehung wie das Phenanthren zum Diphenyl. Aus diesem Grunde legten sie dem Körper den Namen Fluoranthen bei. Spätere Arbeiten von Fittig einer- und Goldschmiedt andererseits haben diese Konstitution bestätigen können.

Fast gleichzeitig mit der Untersuchung des Stupps wandte sich Goldschmiedt dem Studium des Stuppfettes zu. Letzteres Produkt wurde durch nochmalige Behandlung des Stupps in Muffelöfen zur

weiteren Ausbeutung des Quecksilbers gewonnen. Goldschmiedt hoffte dabei möglicherweise ein besseres Material für die Gewinnung des Idryls erlangen und außerdem vielleicht andere, noch nicht bekannte Verbindungen entdecken zu können.

Die Arbeit über das Stuppfelt ist gemeinsam mit M. v. Schmidt ausgeführt worden und der zur Trennung der Bestandteile eingeschlagene Weg ging wieder über die Pikrinsäure-Verbindungen hinweg. Neue unbekannte Stoffe konnten nicht konstatiert werden, die Aufarbeitung der Fraktionen gelang aber ziemlich gut. In Prozenten wurden gefunden:

Chrysen . . .	0.1,	Phenanthren . . .	45.0,	Methylnaphthalin	0.005,
Pyren . . .	20.0,	Dipbenyl . . .	0.5,	Äthylnaphthalin .	0.003,
Idryl	12.0,	Naphthalin . . .	3.0,	Diphenylenoxyd .	0.3,
Anthracen . . .	0.1,	Acenaphthen . . .	0.003,	Chinolin	0.003,

Mineralische Bestandteile 0.5.

Diese Tabelle habe ich aus zwei Gründen wiedergegeben. Es soll zunächst die Güte der Methode und die gründliche Arbeitsweise Goldschmiedts charakterisiert werden. Die Summe macht 81.5% an reinen Substanzen, so daß auf Gemische und Verluste nur 18.5% entfallen. Weiterhin ist aus der Zusammenstellung zu ersehen, daß das Stuppfelt sich in Bezug auf die relativen Mengen der Stoffe bedeutend vom Steinkohlenteer unterscheidet. Pyren und Phenanthren sind vorherrschend, während sie in den meisten Steinkohlenteeren nur in sehr geringer Menge vorkommen, keine Spur von Phenol oder sonstigen sauerstoffhaltigen Körpern mit Ausnahme von Diphenylenoxyd in sehr geringer Menge, als einzige basische Verbindung tritt Chinolin auf. Diese und noch andere Unterschiede setzen eine eigen-tümliche Konstitution der Stammsubstanzen des Stuppftetes voraus.

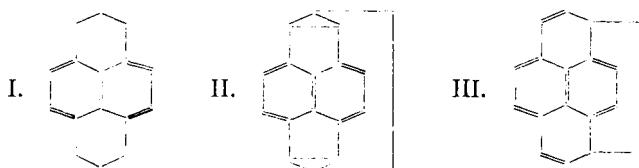
Als Muttersubstanz des Stuppftetes käme nun in erster Linie der Idrialit (Idrialin) in Betracht, und wir haben ja gesehen, daß schon Boedecker bestrebt war, einen bestimmten genetischen Zusammenhang zwischen Idrialin und dem daraus entstehenden Idryl herzustellen. Es ist also ganz begreiflich, daß Goldschmiedt in seinem systematischen Sinn auch das Idrialin in den Kreis seiner Untersuchungen ziehen mußte.

Goldschmiedt erhielt bei der Analyse dieselben Resultate wie Dumas, Laurent und zuletzt Boedecker, sah sich aber durch die Zusammensetzung einzelner Derivate veranlaßt, die von ihm modifizierte Formel von Boedecker $C_{40}H_{28}O$ zu verdoppeln, so daß danach die Formel des Idrialins $C_{80}H_{56}O_2$ oder noch besser $C_{80}H_{54}O_2$ lauten müßte. Eine Bestimmung der Molekulargröße wollte ihm nach allen damals (1879) üblichen Methoden nicht gelingen. Bezuglich der

Konstitution des Idrialins folgerte er aus seinen Resultaten, daß es wahrscheinlich keine aromatische, sondern eine sehr wasserstoffarme Verbindung der Fettreihe sei. Dafür sprach vor allem das Entstehen einer höheren Fettsäure (Stearinsäure) bei der Oxydation und außerdem die Tatsache, daß die Kalischmelze keines jener Spaltprodukte erzeugt, welche bei dieser Reaktion aus aromatischen Stoffen zu entstehen pflegen. Er schloß weiterhin, daß Idrialin nicht in direkter Beziehung zu den Kohlenwasserstoffen des Stuppfettes stehe. Letztere dürften vielleicht ihren Ursprung überhaupt nicht diesem Stoffe verdanken, sondern anderen, in den Quecksilbererzen vorkommenden bituminösen Substanzen. Er hält es übrigens auch für denkbar, daß das Stuppfett durch Kondensation der bei der hohen Temperatur der Verhüttung sich bildenden Zersetzungprodukte des Idrialins entsteht.

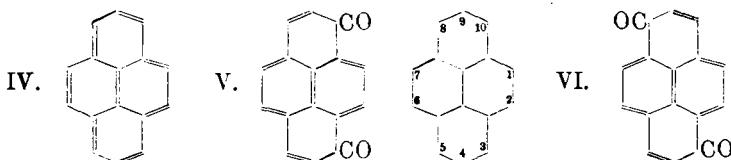
Durch die bei der Aufarbeitung des Stupps und des Stuppfettes gewonnenen Mengen von Pyren wurde er zur Aufklärung des genannten, damals noch nicht genügend studierten Kohlenwasserstoffs angeeifert. So sehen wir ihn denn parallel mit den Studien über Stupp, Stuppfett und Idrialin (1877—1883), allein und teilweise mit Wegscheider, mit der Untersuchung einzelner Derivate und Reaktionen des Pyrens beschäftigt. Auch diese Arbeiten wurden durch die große Epoche der Papaverin-Studien unterbrochen, aber hier sollte es ihm beschieden sein, in späteren Jahren (1907) sehr wirkungsvoll und entscheidend einzugreifen. Durch die schöne Untersuchung von Bamberger und Philip (1887) war das Kohlenstoffskelett des Pyrens klar und eindeutig ermittelt. Als sichergestellt mußte nach dem Ausspruch der beiden Autoren gelten, daß das Pyren die Kombination eines Naphthalinkernes mit zwei Benzolkernen darstellt, welche so, wie es Schema (I) versinnlicht, in jenen eingefügt sind.

So sehr nun das Schema I anerkannt wurde, so wenig wollten sich die beiden weiteren, von Bamberger vorgeschlagenen Formeln II und III einbürgern.



Das Pyren galt in der Folge als nach dem Schema von Kekulé nicht gut formulierbar, aber auch die zentrische Formel versagte bei diesem Kohlenwasserstoff. Diese Schwierigkeit hat Goldschmidt (1907) in ausgezeichneter, geistreicher Weise behoben. Die meisten Beob-

achter hatten entweder der Farbe des Pyrens kein Gewicht beigelegt, es daher als gelblich beschrieben oder angegeben, daß es in reinem Zustande weiß ist. So sagt Graebe: »wie dem Anthracen, haftet den Blättchen häufig eine gelbliche Färbung energisch an; ganz rein sind sie farblos« und weiter »die Färbung läßt sich durch Bleichen einer Benzollösung im Sonnenlicht und nochmaliges Krystallisieren aus Alkohol entfernen.« Goldschmiedt betonte demgegenüber, daß er unter allen Umständen immer nur ein farbiges Pyren erhalten konnte, daß alle Versuche zum Behufe der Entfärbung desselben ein negatives Resultat lieferten, und daß auch der Bleichversuch von Graebe mit reinem Pyren immer nur ein farbiges Präparat lieferte. Auch die Derivate des Pyrens sind nach seiner Angabe farbig und durch Reinigung nicht farblos zu bekommen bis auf das Hexahydroprodukt, welches ganz leicht weiß erhalten werden kann. Pyren ist also nach Goldschmiedt ein farbiger Kohlenwasserstoff, und seine Strukturformel muß daher eine chinoide Bindungsweise aufweisen. Auf Grund dieser wichtigen Tatsachen stellte er Formel IV auf, welche allen Beobachtungen Rechnung trägt; sie ist chinoid, enthält nur einen wirklichen Benzolkern, und das Pyren wäre danach ein Abkömmling des Naphthochinons. Goldschmiedt war sich bewußt, daß auch aus Phenanthrenderivaten Pyren erhalten worden war, und meinte, daß diese Reaktion in einfachster Weise durch einen Bindungswechsel erklärt werden könnte. Die Berücksichtigung der Theorie der Partialvalenzen von Thiele führte ihn dahin, für das Pyrenchinon die Formel V zu befürworten, welche schon von Bamberger und Philip vorgeschlagen worden war. Aus der Formel des Dibenzoylpyrens schloß später Scholl gemeinsam mit Seer¹⁾ auf die Formel VI des Pyrenchinons, also nicht 3.10-Diketo-, sondern 3.8-Diketopyren.

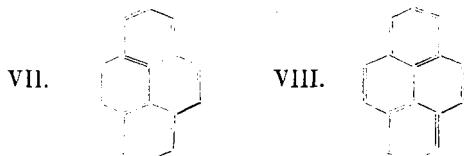


Von Scholl angeregt, hat dann der seither auf dem Felde der Ehre gefallene, uns viel zu früh entrissene, sehr viel versprechende Weitzenböck²⁾ eine Synthese des Pyrens aus Diphenylderivaten bewerkstelligt und bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht,

¹⁾ M. 33, 1 [1912].

²⁾ M. 34, 193 [1913].

daß es noch zwei andere Möglichkeiten für das Pyren gäbe, nämlich VII und VIII.



Weitzenböck selbst sagt, daß eine Entscheidung zwischen den möglichen chinoiden Formeln für das Pyren »mit unseren heutigen Methoden kaum zu treffen sein dürfte.« Er führt an, daß das Entstehen des 3,8-Dibenzoylpyrens aus Pyren im Lichte von Thieles Theorie der Partialvalenzen am ehesten für Formel VIII spräche, doch möchte er »auf diesen Umstand nicht allzuviel Gewicht legen.«

Wesentlich war für Goldschmidt die Erkenntnis, daß das Pyren farbig ist und daher chinoid aufgefaßt werden muß. Die Formel IV hat im Lichte der Thieleschen Theorie übereinstimmend mit Bamberger und Philip die Stellung 3.10 für das Pyrenchinon ergeben. Die Stellung 3.10 für das Pyrenchinon ist nun allerdings unwahrscheinlich geworden, aber Goldschmidt hat eigentlich seine Formel des Pyrens nie als die einzige mögliche erklärt. Schon zur Erklärung aller damals bekannten Tatsachen mußte er Bindungswechsel annehmen, und in dieser Richtung ist man auch bei den Formeln VII und VIII nicht viel besser daran. Ich würde am liebsten in einem so heiklen Falle alle durch Bindungswechsel aus diesem Kohlenstoffskelett entstehenden chinoiden Formeln als gleichmögliche tautomere Formen des Pyrens ansprechen und von einer einheitlichen Formulierung desselben vorläufig absehen.

Die nächsten fünf Jahre (1883–1887) waren fast ausschließlich der Erforschung der Konstitution des Papaverins gewidmet. Wenn ich bei der Schilderung der Versuche und Resultate oft die exakte Methodik Goldschmidts zu betonen haben werde, wenn ich diese Arbeiten als in jeder Beziehung klassisch bezeichnen muß, so müssen doch zwei Umstände im vorhinein besonders hervorgehoben werden. Es ist unleugbar, daß er unter allen damals noch nicht aufgeklärten Alkaloiden mit kühnem Griff dasjenige herausgefunden hat, welches in der Hand eines guten Experimentators und Beobachters relativ leicht günstige Resultate liefern konnte. Das Papaverin enthält nur Methoxylgruppen und muß daher viel widerstandsfähiger sein als eine Verbindung mit freien Hydroxylgruppen, dementsprechend verlaufen auch die Reaktionen viel glatter und übersichtlicher.

Man spricht in einem solchen Falle von Glück, aber schon in der Wahl des Themas ist ein großes Maß von Intuition und Spürsinn zu erblicken.

Dieser Umstand erscheint glücklich ergänzt durch die Tatsache, daß fast gleichzeitig mit dem Beginn der Papaverin-Studien die Methoxylbestimmung von Zeisel auf den Plan trat, und daß Goldschmiedt sie mit großem Vorteil sogar noch vor deren Publikation in Anwendung gebracht hat. Papaverin und Papaverinsäure erscheinen als Belege unter den Methoxylbestimmungen in der ersten Arbeit von Zeisel über diese Methode. Anerkennend und neidlos, wie er war, hat der Verewigte oft der Hilfe durch die Methoxylbestimmung gedacht, und ich halte es in seinem Sinne für meine Pflicht, diese Tatsache besonders hervorzuheben.

Daß Goldschmiedt die Wahl des Papaverins mit Vorbedacht getroffen hat, ist schon aus dem Resultat seines ersten Vorversuches zu ersehen, den er mit 0.1 g Papaverin ausgeführt hat. Schon diese mit großer Virtuosität ausgeführte Kalischmelze mußte ihm zeigen, daß er einen zur Untersuchung sehr einladenden Körper in Händen hatte. Er konnte mit dieser geringen Menge die Bildung von Protocatechusäure nachweisen und außerdem konstatieren, daß die dabei entweichenden Dämpfe gleichzeitig aromatisch und ammoniakalisch rochen. Diese beiden flüchtigen Reaktionsprodukte wurden bei einem Versuch mit einer größeren Menge in einer silbernen, mit einem Kühler verbundenen Retorte als Methylamin und als Dimethylhomobrenzcatechin erkannt, während die vollkommene Aufarbeitung des festen Retorteninhaltes zunächst noch nicht erledigt werden konnte. Aus der ersten vorläufigen Mitteilung wäre noch die Beobachtung zu zitieren, daß das Papaverin kein Acetylprodukt liefert, demnach keine freie Hydroxylgruppe enthält, was damit übereinstimmt, daß es sich in Alkali nicht löst.

Im weiteren Fortschreiten sehen wir Goldschmiedt durch genaues Studium des Papaverins selbst und seiner Derivate die ursprüngliche Formel von Merck, $C_{20}H_{21}NO_4$, sicherstellen gegen Hesse, Becket und Wright, sowie Claus und Huetlin, welche die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ für zutreffender hielten.

Wir wollen nun den Gang der Untersuchung Goldschmiedts genauer verfolgen und werden sehen, wie er sich durch systematische, sehr schwierige Versuche zu der Ansicht durchgerungen hat, daß hier ein Isochinolin-Derivat vorliegt. Obwohl uns Älteren genügend bekannt, sei doch für die jüngere Generation daran erinnert, daß das Isochinolin eben erst (1887) von Hoogewerff und van Dorp entdeckt worden war, und daß das Papaverin nicht nur das erste als

Isochinolinderivat erkannte, sondern überhaupt das erste komplizierte sauerstoffhaltige Alkaloid war, welches vollkommen aufgeklärt werden konnte.

Ich möchte zuerst zwei von Goldschmidt dargestellte Derivate erwähnen, welche uns nicht lange beschäftigen werden, weil deren Verhältnis zum Papaverin ziemlich klar ist, das Papaverolin und das Papaveraldin.

Papaverin $C_{20}H_{21}NO_4$ enthält vier Methoxylgruppen $C_{16}H_9N(OCH_3)_4$, das Papaverolin $C_{16}H_{13}NO_4$ ist Norpapaverin $C_{16}H_9N(OH)_4$.

Papaverin, $C_{16}H_9N(OCH_3)_4$, liefert bei gelinder Oxydation Papaveraldin $C_{16}H_7NO(OCH_3)_2$, welches entweder als Aldehyd oder Keton des Papaverins aufgefaßt werden mußte. Das Papaveraldin ließ sich zersetzen in Veratrumsäure, $C_7H_4O_2(OCH_3)_2$, und in eine Verbindung $C_9H_5N(OCH_3)_2$, für welche Goldschmidt, in Konsequenz des Studiums der später zu besprechenden Verbindung $C_{12}H_{11}NO_4$, die Konstitution als Dimethoxy-chinolin annahm.

Für die Aufklärung der Konstitution des Papaverins war die Bildung der Papaverinsäure sehr wertvoll und ergebnisreich. Sie entsteht durch Oxydation des Papaverins mit Kaliumpermanganat, besitzt die Formel $C_{16}H_{13}NO_7$, ist zweibasisch, enthält noch zwei Methoxylgruppen und ist daher aufzulösen in $C_{12}H_5NO(OCH_3)_2(COOH)_2$.

Da keine Hydroxylgruppe nachweisbar ist, so kann die Papaverinsäure nur noch eine Keton- oder Aldehydgruppe enthalten. Als Nebenprodukte bei der Oxydation wurden Veratrumsäure, Hemipinsäure und α -Pyridin-tricarbonsäure (α -Carbo-cinchomeronsäure) nachgewiesen. Die Hemipinsäure war nach

Wegscheider, $C_6H_2 : COOH : COOH : OCH_3 : OCH_3$, der α Pyridin-tricarbonsäure hatte Skraup die Stellung $N : COOH : COOH : COOH$ zugeschrieben. Goldschmidt diskutierte alle Möglichkeiten und kam zu dem Resultate, daß die wahrscheinlichste Konstitutionsformel der Papaverinsäure die mit I bezeichnete wäre.

Mit Rücksicht darauf, daß bei der Papaverinsäure alle Kombinationen mit einer Ketongruppe sich als unwahrscheinlich erwiesen, hat dann Goldschmidt auch für das Papaveraldin die Aldehydnatur als wahrscheinlich angesehen.

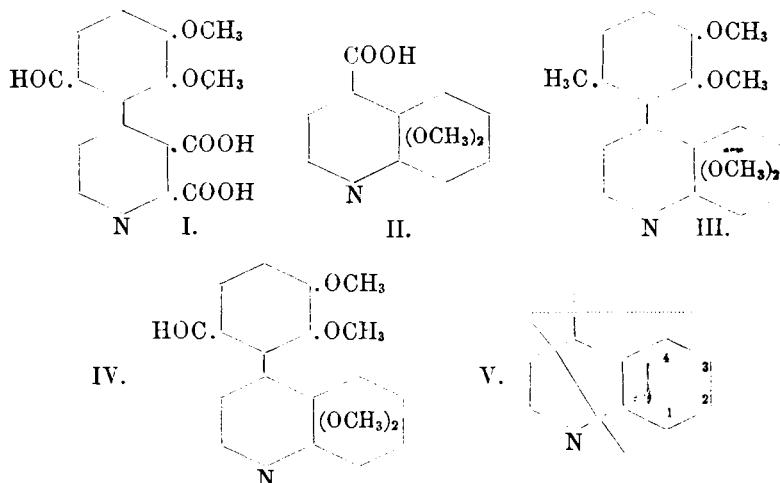
Eine weitere Aufklärung der Konstitution des Papaverins ergab sich durch das Studium der Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in der Kälte. Es trat dabei eine neue stickstoffhaltige Verbindung auf, deren Zusammensetzung zu $C_{12}H_{11}NO_4$ ermittelt wurde. Die Substanz war eine einbasische Säure, enthielt zwei Methoxylgruppen, lieferte nach der Entmethylierung bei der Destillation mit

Zinkstaub ein nach Chinolin riechendes Produkt und wurde von Goldschmiedt als eine Dimethoxy-chinolin-monocarbonsäure angesprochen. Mit Rücksicht auf die Stellung in der schon oben erwähnten, aus Papaverin entstehenden α -Pyridin-tricarbonsäure, $\text{N}:\text{COOH}:\text{COOH}:\text{COOH}$ (α -Carbocinchomeronsäure) konnte er die Dimethoxy-chinolin-monocarbonsäure noch präziser als eine Dimethoxy-cinchoninsäure formulieren. Die Stellung der beiden Methoxylgruppen anlangend, war es nahezu sicher, daß sie im Benzolkern substituiert sind, so daß sich das Schema II ergab.

Durch Kombination dieses Schemas mit dem für die Papaverinsäure (I) wurde ziemlich zwanglos die Formulierung III für das Papaverin abgeleitet.

Für das Papaveraldin als Aldehyd folgte konsequenterweise das Schema IV, welches allerdings die glatte Zersetzung desselben in Veratrumsäure und Dimethoxy-chinolin nicht einfach erklären ließ.

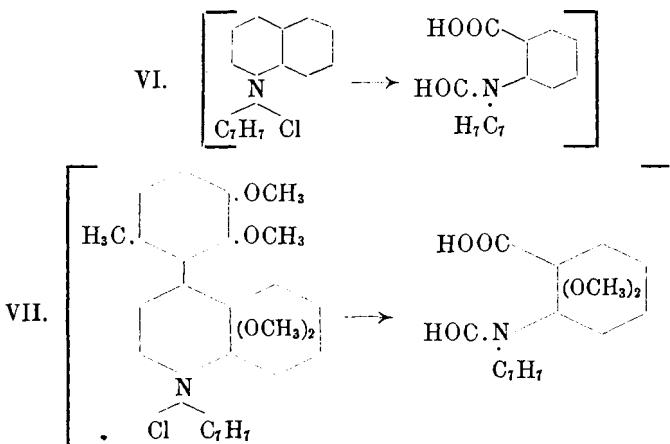
Die Stellung der beiden Methoxylgruppen im Benzolkern des Chinolinringes betreffend, war Goldschmiedt aus verschiedenen Gründen geneigt, die Orthostellung zu statuieren. Mit Rücksicht auf die gute Ausbeute an Protocatechusäure hielt er es außerdem für wahrscheinlich, daß sie auch aus dem Chinolinrest herrühre, und demgemäß kamen dann in der Dimethoxy-cinchoninsäure nur die Stellung 1,2 oder 2,3 in Betracht (V).



Nun hatte er aber, wie oben erwähnt, aus Papaveraldin in der Kalischmelze auch ein Dimethoxy-chinolin erhalten, in welchem die Stellung der beiden Methoxylgruppen selbstverständlich dieselbe hätte

sein müssen. Zum Behufe des experimentellen Stellungsnachweises hat er zunächst versucht, dieses Dimethoxy-chinolin möglicherweise synthetisch nach Skraup aus der Nitro-veratrumssäure von Tiemann und Matsumoto herzustellen, der Versuch ergab aber ein isomeres Produkt. Für das synthetisch dargestellte Dimethoxy-chinolin hielt Goldschmidt die Stellung 1,2 für wahrscheinlich, sodaß für das aus Papaveraldin erhaltene nur die Orte 2,3 übrigblieben. In der Folge hat er den synthetischen Weg wieder verlassen, und die analytischen Versuche, die zum Behufe dieses Stellungsnachweises ausgeführt wurden, ergaben dann ganz neue Gesichtspunkte und führten zu einer ganz überraschenden Lösung des ganzen Papaverin-Problems überhaupt.

Claus hatte gezeigt, daß Halogenalkyl-Additionsprodukte des Chinolins sich gegen Kaliumpermanganat anders verhalten wie Chinolin selbst oder seine Substitutionsprodukte. Letztere liefern unter Zerstörung des Phenylrestes Chinolinsäure (α, β -Pyridin-dicarbonsäure) oder deren Substitutionsprodukte, während bei ersteren der Pyridinring oxydiert wird unter Bildung von Anthranilsäure-Abkömmlingen. So lieferte z. B. Chinolin-benzylchlorid Formyl-benzyl-anthranilsäure (VI), und es müßte danach bei dem gleichen Verlaufe der Reaktion aus dem Papaverin-benzylchlorid Formyl-benzyl-dimethoxy-anthranilsäure entstehen (VII).



Die Stellung der Methoxylgruppen in dieser substituierten Anthranilsäure wäre voraussichtlich viel leichter zu ermitteln.

Beim Studium der Oxydation der Halogenalkyl-Additionsprodukte des Papaverins ergab sich nun aber die merkwürdige Tatsache, daß die erhaltenen Verbindungen zwar die erwartete Zusammensetzung zeigten, aber nicht die erwartete Konstitution. Es entstand beispiels-

weise aus dem Chlorbenzyl-Derivat nicht die erwartete Formyl-benzyl-dimethoxy-antrahilsäure, sondern eine der beiden möglichen Benzyl-hemipinaminsäuren, und aus dieser Säure konnte dann durch Wasserabspaltung ein Benzyl-hemipinimid erhalten werden.

Schon früher hatte Goldschmiedt aus Papaverin selbst ein Hemipinimid erhalten, welches von den beiden von Liebermann beschriebenen Hemipinimiden verschieden war. Er hatte es Hemipinisoimid genannt, und demzufolge sprach er die nunmehr erhaltene Verbindung als Benzyl-hemipinisoimid an.

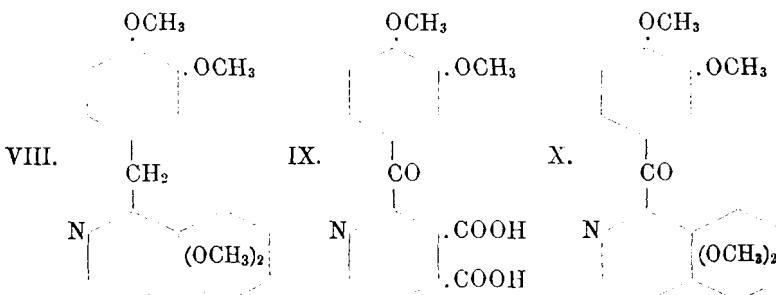
Das Hemipinisoimid wurde in sehr untergeordneter Menge nachgewiesen und konnte daher als Produkt einer sekundären Reaktion (aus Hemipinsäure und Ammoniak) angesehen werden. Beim Benzyl-hemipinisoimid lag die Sache wesentlich anders. Es war in größerer Menge zu konstatieren und war außerdem ganz im Gegensatz zu dem nach der vorausgesetzten Konstitution des Papaverins zu erwartenden Gange der Reaktion entstanden.

Damit trat eine große Wandlung im Gedankengange Goldschmiedts ein. Ich will ihm selbst das Wort geben. Er sagt: »Es war daher doch wieder die Möglichkeit in Erwägung zu ziehen, daß die Imide direkte Oxydationsprodukte des Alkaloids sind. Ist dies in der Tat der Fall, dann könnte mit Zugrundelegung meiner Papaverinformel (unser Schema III) die Bildung der Imide überhaupt nicht in Einklang gebracht werden. Es drängte sich mir nun der Gedanke auf, daß diese Bildung leicht verständlich wäre, wenn man annimmt, dem Papaverin liege nicht Chinolin, sondern Isochinolin zugrunde, und als eine eingehende Überlegung mich lehrte, daß die große Anzahl der von mir dargestellten Spaltungsprodukte des Papaverins sich mit einer Formel, in welcher statt des Chinolins Isochinolin enthalten ist, ebensogut vereinbaren ließen, gewann diese Möglichkeit für mich sehr an Wahrscheinlichkeit.«

Als experimentum crucis wählte er die Oxydation des aus Papaveraldin dargestellten, bis jetzt als Dimethoxy-chinolin angesprochenen Körpers. Als solches müßte es bei der Oxydation Chinolinsäure (α, β -Pyridin-dicarbonsäure) liefern, während bei einem Dimethoxy-isochinolin analog den von Hoogewerff und van Dorp beim Isochinolin selbst gemachten Beobachtungen Cinchomeronsäure (β, γ -Pyridin-dicarbonsäure) und Hemipinsäure entstehen müßten. Das Ergebnis dieses Versuches sprach für die Isochinolinformel, indem tatsächlich die Bildung von Cinchomeronsäure und Hemipinsäure mit großer Sicherheit nachgewiesen wurde. Papaverin war damit das erste Alkaloid, welches auf das Isochinolin zurückgeführt war, und Goldschmiedt wies sofort darauf hin, daß auch beim Narkotin ein

ähnlicher Fall vorliegen wird, da ja bereits durch Wöhler aus demselben die Apophyllensäure, ein Derivat der Cinchomeronsäure, erhalten worden war.

Die Umformung der Formel des Papaverins (III) konnte ohne jede Schwierigkeit vor sich gehen, indem die dort als Seitenkette statuierte Methylgruppe das Bindeglied zwischen dem Phenyl- und dem Isochinolinreste bildet. (Schema VIII.) Die Verbindungen, welche früher als Aldehyde betrachtet wurden, Papaverinsäure und Papaveraldin, lassen sich jetzt zwanglos als Ketone erklären (IX und X).



Durch diese Formulierung wurde eine Reihe von Schwierigkeiten, welche früher vorhanden war, vollkommen beseitigt. Goldschmiedt, der die Diphenylgruppe aus eigener Erfahrung genau kannte, hatte die leichte Spaltbarkeit von Derivaten eines Phenyl-chinolins (Schema III und IV) durch Alkalien «auffallend» gefunden. Außerdem hatten Koenigs und Nef¹⁾ synthetisch ein Phenyl-chinolin dargestellt und darauf hingewiesen, daß es im Gegensatz zu den Abkömmlingen des Papaverins gegen Alkali sehr beständig ist. Aus Papaveraldin, nach der ursprünglichen Auffassung ein Aldehyd, konnte Goldschmiedt trotz wiederholter Versuche keine einbasierte Säure von der gleichen Kohlenstoffzahl erhalten. Mit Rücksicht auf diese Umstände hatte er schon früher die jetzt als richtig erkannte Konstitution oft in Betracht gezogen, aber er mußte sie immer wieder fallen lassen, weil sie das gleichzeitige Entstehen von Hemipinsäure und α -Carbocinchomeronsäure (α -Pyridin-tricarbonsäure) bei der Oxydation des Papaverins nicht erklären konnte. Nun war als Stammsubstanz das Isochinolin erkannt, die Hemipinsäure stammte aus dem Rest des Isochinolins, und die Zersetzung des Papaverins selbst als Benzyl-derivat und des Papaveraldins als Abkömmling des Benzophenons war nicht nur nicht auffallend, sondern ziemlich wahrscheinlich geworden.

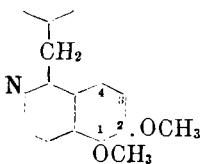
¹⁾ B. 20, 622 [1887].

Von allen Beobachtungen Goldschmiedts sprach nur eine Tatsache gegen die letzten Formeln, die vermeintliche Herstellung von Chinolin aus einem Papaverinderivat. Dieser Widerspruch erklärt sich in tadelloser, seine Beobachtungsgabe und Gründlichkeit nicht berührender Weise. Seine ursprünglichen Angaben darüber lauten: Der mit $\text{etwa } \frac{1}{4} \text{ g}$ durchgeführte Versuch ergab ein »nach Chinolin riechendes Destillat«, welches ein Platindoppelsalz lieferte, »dessen Schmelzpunkt demjenigen des Chinolinchlorplatinates entspricht«. Zur Zeit dieses Versuches hat nur eine kurze Notiz von Hoogewerff und van Dorp über das Isochinolin existiert. Diese Autoren hatten nicht erwähnt, daß Isochinolin sich von Chinolin durch den Geruch nicht unterscheiden läßt. Es war dies erst Gabriel beim synthetischen Isochinolin zu ermitteln vorbehalten. Der Schmelzpunkt des Chlorplatinats des Isochinolins ist, wie jetzt bekannt, gegen Verunreinigungen sehr empfindlich. Goldschmiedt fand ihn bei einer Wiederholung des Versuches bei $240-242^\circ$, die ursprüngliche Angabe der Entdecker des Isochinolins lautet $246-248^\circ$ und $243-245^\circ$, und auch hier zeigte erst Gabriel beim synthetischen Isochinolin, daß der Schmelzpunkt des ganz reinen Chlorplatinates bei $263-264^\circ$ liegt.

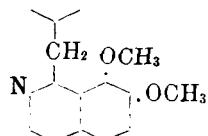
Die oben erwähnte Herstellung eines Benzyl-hemipinisoimids durch Oxydation des Additionsproduktes von Benzylchlorid und Papaverin wies Goldschmiedt in einer eigenen Abhandlung als eine für das Isochinolin und seine Additionsprodukte mutatis mutandis typische Reaktion nach. Er erhielt unter den gleichen Bedingungen wie beim Papaverin aus Isochinolin Phthalimid selbst, aus den Additionsprodukten mit Äthylbromid, Benzylchlorid und Phenacylbromid die entsprechend substituierten Phthalimide.

Die dem alten, wie dem neuen Papaverin-Schema widersprechende Angabe von Hesse, wonach es optisch aktiv wäre, hatte Goldschmiedt durch wiederholte Messungen schon früher widerlegt.

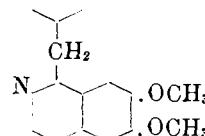
Die Konstitution des Papaverins war also vollkommen einwandfrei festgelegt bis auf die Stellung der beiden Methoxylgruppen im Benzolkern des Isochinolinrestes. Wegen des Entstehens von Hemipinsäure (1,2,3,4) waren nur die Orte 1,2 (XI) und 3,4 (XII) möglich, 2,3 (XIII) blieb ausgeschlossen.



XI.



XII.



XIII.

Die logische, gediegene Arbeitsweise Goldschmiedts sollte aber auch hier Triumphe feiern. Die Unsicherheit in Bezug auf den Schmelzpunkt der Hemipinsäure, welche in der Literatur herrschte und dadurch begründet war, daß derselbe eigentlich keinen Schmelzpunkt sondern einen von der Art des Erhitzens sehr abhängigen Zersetzungspunkt darstellt, ließ es wünschenswert erscheinen, zur Identifizierung ein stabiles Derivat der Hemipinsäure zu verwenden. Er wählte das Äthylimid und fand, daß bei der direkten Darstellung aus Hemipinsäure und Äthylamin eine Verbindung vom Schmp. 230° entstand, während das von Liebermann in der gleichen Art dargestellte Äthylimid bei 96° geschmolzen war. Goldschmiedts Hemipinsäure war aus Papaverin dargestellt, die Hemipinsäure Liebermanns aus Narkotin erhalten worden. Er kontrollierte zunächst die Beobachtung von Liebermann und konnte sie bestätigen, so daß er auf den Verdacht kommen mußte, daß die beiden Ausgangsmaterialien vielleicht doch nicht identisch wären¹⁾. Genaue, gemeinsam mit Oster-setzer ausgeführte Versuche ergaben nun tatsächlich die Verschiedenheit dieser beiden Hemipinsäuren. Die Säure aus Papaverin wurde Metahemipinsäure benannt, und die Frage nach der relativen Stellung der Gruppen in ihr konnte rasch gelöst werden. Nach ihrem ganzen Verhalten war sie als eine Orthophthalsäure zu betrachten; bei den Dimethoxy-orthophthalsäuren ergaben sich nun aber vier mögliche stellungsisomere Verbindungen, von welchen zwei Derivate des Brenzcatechins sein mußten, die beiden anderen hingegen des Resorcins oder des Hydrochinons. Die Hemipinsäure aus Narkotin war als Abkömmling des Brenzcatechins erkannt, es blieben also für die Metahemipinsäure nur drei mögliche Konfigurationen, jede von einem andern Dioxybenzol abstammend. Die Metahemipinsäure lieferte nun nach Goldschmiedt in der Kalischmelze Protocatechusäure, womit für sie die Stellung $\text{COOH} : \text{COOH} : \overset{1}{\text{OCH}_3} : \overset{2}{\text{OCH}_3} : \overset{4}{\text{O}} : \overset{5}{\text{O}}$ sicher festgestellt erschien. Für den Benzolkern des Isochinolinrestes erwies sich nun gerade jene Stellung der Methoxylgruppen 2,3 (XIII) als richtig, welche früher mit Rücksicht auf die Bildung der Hemipinsäure verworfen werden mußte.

Das von Goldschmiedt dargestellte Hemipinisoimid und seine am Stickstoff substituierten Abkömmlinge leiten sich nunmehr von der Metahemipinsäure ab und sind auch entsprechend benannt worden.

¹⁾ Das von Goldschmiedt durch Oxydation des Papaverin-äthylbronids erhaltene Äthylimid schmolz auch bei 226—227°, konnte ihn aber zu dieser Vermutung nicht führen, weil die Art der Herstellung von der Liebermanns verschieden war und weil es für eine Verbindung von dieser Zusammensetzung verschiedene Möglichkeiten gibt.

Ich habe die Arbeiten über das Papaverin der Hauptsache nach chronologisch behandelt, weil diese Art den besten Einblick in die Arbeitsweise des Autors bietet. Wir sehen jede Arbeit aus der früheren herauskrystallisieren, wir können die Geschicklichkeit im Beobachten, die Prägnanz in der Schlußfolge bewundern, und gleichzeitig muß uns die vielleicht allzu große Vorsicht im Vorhersagen und Vermuten auffallen. Die Schwierigkeiten werden in so kurzer Zeit bewältigt, die ermittelten Tatsachen reihen sich so organisch aneinander, daß man fast den Ausspruch wagen möchte: Goldschmiedt hätte selbst ohne die Entdeckung des Isochinolins die Existenz und das Verhalten desselben mit der Zeit aus dem Papaverin erschließen müssen. Daneben ist es nicht uninteressant, auch hier wieder die Erfahrung zu machen, daß ein gewisser Zeitraum verstreichen muß, bis neue Tatsachen, neue Vorstellungsweisen so verarbeitet werden, daß sie zum Gemeingut des menschlichen Geistes werden. 1885 wird das Isochinolin entdeckt, 1886 wird aus Isochinolin Phthalsäure und Cinchomeronsäure erhalten, in demselben Jahre bemerkt Rügheimer, »daß möglicherweise das Isochinolin eine dem Chinolin ähnliche Rolle in der Chemie der Alkaloide spielen könnte«, und 1887 sieht sich Goldschmiedt verleitet, das Entstehen der Protocatechusäure auch aus dem Chinoliring herzuleiten. Der Schritt von der Protocatechusäure zur Hemipinsäure hätte ihn sofort zur Lösung des Problems leiten müssen. Die Vorstellung des Chinolins als Muttersubstanz der Alkaloide war aber so festgewurzelt und eingebürgert, daß er zu diesem Schritt erst 1888 durch direkte Versuche, wie wir oben gesehen haben, geführt werden mußte. Es soll aber auch nicht vergessen werden, daß er durch widrige, nicht von ihm verschuldete Umstände überzeugt war, aus einem Papaverinderivat Chinolin erhalten zu haben. Dies war eine Hemmung, welche bei der vorsichtigen Art Goldschmiedts erst durch starke Argumente überwunden werden konnte.

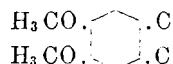
Am Schlusse der Abhandlung IX der Untersuchungen über Papaverin sagt er: »Hiermit ist die Aufgabe, welche ich mir vor fünf Jahren, als ich die Untersuchungen über Papaverin in Angriff nahm, gestellt hatte, nämlich die Struktur dieses Alkaloides aufzuklären, vollkommen gelöst. Konsequenterweise liegt es mir ob, seine Synthese anzustreben.«

Er hat sich mit derartigen synthetischen Versuchen, wie ich aus persönlichen Mitteilungen weiß, immer wieder befaßt, doch ist darüber, weil sie ein negatives Resultat lieferten, in der Literatur nichts zu finden. Die Geschichte der synthetischen Versuche beim Papaverin ist reich an derartigen Mißerfolgen, und es sind nur die-

jenigen in die Literatur übergegangen, welche wenigstens zu Erfolgen geführt haben. Erst viel später ist Pictet¹⁾ nach Überwindung vieler Schwierigkeiten die vollständige Synthese des Papaverins gelungen.

Als Ausläufer dieser großen Papaverin-Epoche sind einige Arbeiten zu nennen, die Goldschmidt späterhin über die Orthodicarbon-säuren des Pyridins, über die Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure und über das Tetrahydropapaverin teils allein, teils gemeinsam mit Strache, Schranzhofer und Höngschmid veröffentlicht hat.

Auch ein Nebenalkaloid des Papaverins, Laudanin, hat er zu untersuchen begonnen. Er zeigte, daß es entgegen den Angaben von Hesse optisch-inaktiv ist, daß es drei Methoxylgruppen besitzt, und, da die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe schon bekannt war, so war die Formel $C_{20}H_{25}NO_4$ aufzulösen in $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH)$. Es lieferte bei Oxydation Metahemipinsäure, damit war der Komplex



nachgewiesen, welcher einem Isochinolinkern angehören mußte. Die weitere Untersuchung scheiterte an der Kostspieligkeit des Materials. Auch dieses Alkaloid ist seither von Pictet²⁾ und seinen Mitarbeitern synthetisch aufgebaut worden.

Die Arbeiten über das Papaverin waren grundlegend und haben für die Aufklärung der Opiumalkaloide, sowie der Alkaloide überhaupt außerordentlich befriedigend gewirkt. Die kaiserliche Akademie der Wissenschaften in Wien verlieh Goldschmidt den Lieben-Preis, und auch von der chemisch-physikalischen Gesellschaft in Wien wurde er durch die Zuerkennung eines Preises ausgezeichnet. Etwas später wurde er (1900 und 1901) in den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählt.

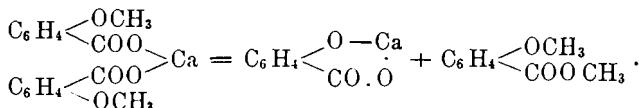
In die Wiener Epoche fällt auch eine Notiz über das Verhalten eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko gegen geschmolzenes Kali. Die Probe stammte aus der marokkanischen Abteilung der Wiener Weltausstellung (1873) und zeigte sich in mancher Beziehung von dem gewöhnlichen persischen Harz verschieden.

In Wien begann er mit Herzig eine Untersuchung über das Verhalten der Calciumsalze der isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation. Das angestrebte Ziel wurde nicht erreicht, hingegen zeigte sich bei der Anissäure eine damals

¹⁾ B. 42, 2943 [1909].

²⁾ B. 42, 1979 [1909].

noch ungewöhnliche Reaktion, nämlich eine Alkylwanderung im Sinne folgender Gleichung:



Diese Reaktion hat er gelegentlich noch weiter verfolgt, und sie hat sich als ziemlich allgemein gültig erwiesen, wenn auch einzelne Ausnahmen konstatiert werden konnten.

In der Zeit seiner größten wissenschaftlichen Erfolge kloamm er aus rein äußerlichen Gründen trotzdem die Stufenleiter der akademischen Laufbahn nur langsam hinan. Er war provisorischer, dann wirklicher Adjunkt und erst 1890 wirklicher Extraordinarius an der Universität Wien. Obwohl von Barth sehr gefördert, konnte er sich doch in seiner Blütezeit nicht genügend entwickeln, hat er doch bis zum Jahre 1886 das Anfänger-Laboratorium leiten müssen und infolgedessen nur selten Mitarbeiter an seinen wissenschaftlichen Problemen finden können. Er wurde mittlerweile auch für einige selbstständige Lehrkanzeln in Österreich vorgeschlagen, aber seine Ernennung blieb aus.

In diese für ihn so bedeutsame Periode fällt auch seine Verheiratung mit Angelika v. Herzfeld (1886), welche ihm eine Tochter Guida (jetzt Frau Prof. Otto Loewi in Graz) und einen Sohn schenkte, der im frühesten Kindesalter starb. Goldschmiedt war der zärtlichste Gatte, der liebevollste Vater und der rührendste Großvater. Das freudigste und zufriedenste Gesicht ist immer auf den Photographien mit seinen Enkeln zu sehen.

Von 1890 an ging es dann in der akademischen Laufbahn rasch vorwärts. Im Sommersemester 1891 folgte er Weidel als Ordinarius an die Hochschule für Bodenkultur in Wien, und im selben Jahr sehen wir ihn schon im Herbst als Nachfolger Malys als Ordinarius in Prag.

Hier hat er sich im Laufe der zwanzig Jahre, die er daselbst zubrachte, eine in jeder Beziehung hervorragende Stellung erworben. Sein stark entwickeltes Rechtsbewußtsein, sein konziliantes, aber dabei jedem faulen Kompromiß abholdes Wesen hat ihn befähigt, in vielen Korporationen, ohne daß er es anstrehte, eine tonangebende Rolle zu spielen. So kam es, daß seine Meinung auf dem heißen Boden der Prager Universität auch in nicht rein chemischen Fragen maßgebend wurde. Auch deutsche Gesellschaften und Vereine förderte er durch seine Mitarbeit, seinen Einfluß und nicht selten durch reichliche materielle Unterstützung, letztere unter Vermeidung der großen Öffentlichkeit. Jeder von ihm erworbene Preis, fast jedes Extrahonorar

wurde mit Ausschluß der Öffentlichkeit gemeinnützigen Zwecken zugeführt.

Sein schönes, geselliges Heim wurde zur Stätte freundschaftlichen Verkehrs seiner Kollegen und Schüler. Jeder nach Prag Berufene fand im Hause Goldschmiedts eine neue Heimat, und so mancher denkt heute noch mit Wehmut und Dankbarkeit an die dort verbrachten schönen und lebhaften Stunden.

Goldschmidt entfaltete in Prag auch eine sehr rege wissenschaftliche Tätigkeit und hat eine Reihe ausgezeichneter Schüler herangebildet. Mit großem Verständnis ist er auf die Individualität seiner jungen Freunde eingegangen und hat sie ihrer Begabung entsprechend zum Teil in Bahnen geleitet, die von seinen eigenen weit ablagen, wie beispielsweise Hönigschmid.

Ich möchte hier eines Mannes gedenken, der geradezu geniale Anläufe zeigte, der, obwohl sehr jung, doch als nahezu fertiger Mensch mit eigenem Ideenkreis zu Goldschmidt kam und den dieser in jeder Richtung außerordentlich förderte. R. v. Hasslinger hat einige sehr interessante Arbeiten aus dem Prager Institut publiziert, hat für die Zukunft sehr viel versprochen, ist aber in der Blüte seiner Jahre auf einer Kahnfahrt tödlich verunglückt.

Es ist bezeichnend und erwähnenswert, daß ein nicht unbeträchtlicher Teil seiner Schüler auch an der Mittelschule sich noch weiter wissenschaftlich betätigt. Eine ganz ungewöhnliche Liebe und Anhänglichkeit seiner Jünger zeugt am besten von der Verehrung und Hochachtung, deren er sich in ihrem Kreise erfreute.

Goldschmidt hat die unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten nur dann unter seinem Namen publiziert, wenn er durch tätige Mitarbeit an ihnen beteiligt war. Er war aber weit davon entfernt, etwa das Verdienst an allen aus seinem Institut bervorgegangenen Studien für sich zu beanspruchen. In seinem Nachlaß fand sich ein bis in die letzten Tage fortgeführtes eigenhändiges Verzeichnis¹⁾ über alle auf seine Veranlassung und unter seiner Leitung ausgeführten Arbeiten. Unter den 233 Publikationen aus dem Prager Institut in der Zeit seiner dortigen Wirksamkeit waren es beispielsweise nur 97, die er als von ihm veranlaßt und geleitet in Anspruch nahm.

Mit dem bisher Genannten ist die Arbeit Goldschmiedts in Prag keineswegs erschöpft. Als Mitglied des Landessanitätsrates hat er wiederholt Gutachten erstatten müssen, welche auf Serien von Analysen fußten. Wenn man den Bereich der Tätigkeit des Landes-

¹⁾ Dieses Verzeichnis bildet eine Beilage des Nekrologs.

sanitätsrates in Böhmen kennt und dabei bedenkt, daß Goldschmiedt in diesen Dingen sich auf niemand verlassen hat, und daß er die wichtigsten Analysen jedenfalls selbst gemacht oder wiederholt hat, so kann man die Größe der Leistung beiläufig ermessen. Die Frage der Wasserversorgung Prags und anderer Städte, viele für die Heilquellen Böhmens, namentlich Marienbads, wichtige Probleme haben ihn beschäftigt. Vor mir liegt beispielsweise ein Elaborat über die Heilquellen Marienbads, welches mit einer großen Zahl von Analysen verbunden war.

Die ernste und hohe Auffassung seines Berufes dokumentiert sich auch darin, daß er gelegentliche Beobachtungen bei den ihm obliegenden Agenden, wie z. B. Apotheken-Revision oder Vorlesung, weiter verfolgt und die Resultate dieser Untersuchungen publiziert hat. Beweis dessen die beiden Notizen: Über die Darstellung wasserfreier Flußsäure und über den Nachweis von Arsen in Glycerin nach der Ph. A. VIII und der Ph. G. IV. In diese Kategorie gehören auch zwei Arbeiten seines Schülers Krczmar: Über Wertbestimmung von Jodoformgazen und über das ferr. hydroxyd. dialys.

Auch Anfragen privater Natur hat er uneigennützig auch dann beantwortet, wenn damit komplizierte Analysen verbunden waren. So fand ich eine größere Korrespondenz vor, welche sich auf einen in Böhmen gefundenen Schläfenring bezogen hat und noch viele andere Briefe ähnlichen Inhalts.

Seine Kollegen ehrten ihn durch die Wahl zum ersten Vorsitzenden in der eben gegründeten Prager Ortsgruppe des allgemeinen deutschen Hochschullehrer-Verbandes und 1907 zum Rektor der deutschen Universität in Prag. 1896/97 fungierte er als Dekan der philosophischen Fakultät, und im nächsten Sturmjahr entwickelte er eine sehr wertvolle Tätigkeit als Prodekan. Sehr ersprießlich und fruchtbereich wirkte er auch im Vorstand der Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen.

In der Geschichte der deutschen Universität in Prag, sowie des Prager Deutschtums überhaupt ist Guido Goldschmiedt ein Ehrenplatz gesichert.

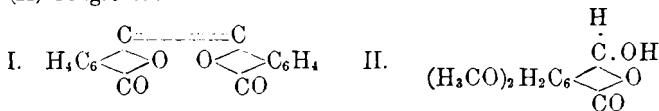
Wenn wir nunmehr zur Würdigung seiner weiteren wissenschaftlichen Leistungen aus der Prager Periode übergehen, so sei hervorgehoben, daß ein Teil derselben im Zusammenhange mit den früheren Arbeiten bereits erwähnt wurde.

Mit besonderem Interesse hat er sich immer wieder dem Studium der Orthoaldehydsäuren und namentlich der Opiansäure zugewendet.

Schon in Wien hat er gemeinsam mit L. Egger die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäure-äthylester studiert. Die sehr exakt

und geschickt ausgeführte Untersuchung hat gezeigt, daß die Reaktion nicht in dem Sinne der Benzoinbildung vor sich geht, sondern daß sich dabei eine Substanz bildet, welche als Tetramethoxy-diphthalyl charakterisiert wurde. Auch der Phthalaldehydsäure-ester wurde dieser Reaktion unterworfen und lieferte das schon bekannte Diphthalyl (I).

Das so entstandene Tetramethoxy-diphthalyl wurde in verschiedener Richtung noch weiter studiert und aus der Reaktion der beiden Ester der Schluß gezogen, daß sie in diesem Falle wie Abkömmlinge der von Liebermann bei der Opiansäure angenommenen tautomeren Form (II) reagieren.



Auch die Kondensationsprodukte der Opiansäure mit Aceton und Acetophenon leiten sich, wie Goldschmiedt nachgewiesen hat, von der tautomeren Form ab.

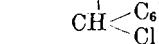
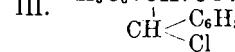
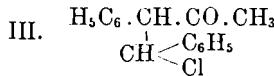
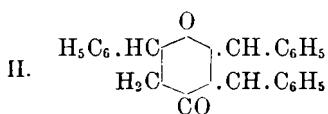
Wegscheider hat bekanntlich zuerst gezeigt, daß sich aus *o*-Aldehydosäuren zwei Reihen isomerer Ester gewinnen lassen, und Goldschmiedt wird in der Regel das Verdienst zugeschrieben, diese Esterisomerie auch bei Ketonsäuren nachgewiesen zu haben. Ich fühle mich vollkommen in Übereinstimmung mit dem Geiste des Verblichenen, wenn ich auf diesen Fall etwas näher eingehe, um Licht und Schatten gleichmäßig zu verteilen.

Bei seinen Studien über Chlorid- und Esterbildung mittels Thionylchlorids bzw. Thionylchlorids und Alkohols hat Hans Meyer 1901 im Laboratorium von Goldschmiedt auch die *o*-Benzoyl-benzoësäure dieser Reaktion unterworfen. Er erhielt neben normalem Ester einen Sirup, der zunächst nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, den man aber dem Resultate der Analyse und den Reaktionen nach als einen von dem normalen verschiedenen Ester betrachten durfte, hervorgegangen, wie schon damals vermutet und später¹⁾ bewiesen wurde, aus dem ψ -Chlorid, welches mittels Thionylchlorids oder Phosphortrichlorids aus der *o*-Benzoyl-benzoësäure erhalten wird. Zwei Jahre später erhielten Goldschmiedt und Lipschitz beim Studium der *o*-Fluorenoyl-benzoësäure nach dem Vorgang von Meyer (Thionylchlorid und dann Alkohol) einen schön krystallisierenden Ester, der von dem aus dem Silbersalz oder mittels Alkohols und Schwefelsäure erhaltenen verschieden war. Diese Beobachtungen teilte er unter besonderer Betonung der früheren Resultate Meyers vorläufig mit und schrieb dem mittels Thionylchlorids gewonnenen Ester die ψ -Form zu. Hans

¹⁾ M. 25, 47 [1904], 34, 69 [1913].

Meyer zeigte dann 1904, daß sein Sirup tatsächlich den krystallisierbaren ψ -Ester enthielt, und daß man die Methode so verbessern kann, daß nur der ψ -Ester der *o*-Benzoyl-benzoësäure gebildet wird. Auch für andere Ketonsäuren erwies sich die Reaktion als sehr vorteilhaft. Nachdem also Meyer bereits in einem Sirup den ψ -Ester der *o*-Benzoyl-benzoësäure vermutet und Anzeichen für seine Existenz konstatiert hatte, ist es Goldschmiedt und Lipschitz bei der *o*-Fluorenoyl-benzoësäure nach der gleichen Methode gelungen, mit aller Sicherheit zum ersten Mal einen krystallisierbaren ψ -Ester darzustellen und einwandfrei zu charakterisieren.

In einer Reihe von Abhandlungen hat Goldschmiedt gemeinsam mit Knöpfer und später mit Krczmar die Kondensationsprodukte behandelt, welche Phenyl-aceton und Benzaldehyd liefern. Bei der Anwendung von verdünnten Alkalien als Kondensationsmittel reagiert hauptsächlich die Methylgruppe unter Bildung eines Cinnamylbenzylketons (I), und als Nebenprodukt entsteht, indem auch die Methylengruppe in Reaktion tritt, aus einem Molekül Phenyl-aceton (Benzylmethylketon) und zwei Molekülen Benzaldehyd eine Verbindung, welche als Triphenyl-tetrahydro- γ -pyron (II) charakterisiert wurde. Ganz anders verläuft die Einwirkung bei Gegenwart von Salzsäure als Kondensationsmittel. In diesem Falle wurde als einziges Produkt das Chlorbenzyl-phenylacetone (III) konstatiert.



Diese Studien hat Goldschmiedt mannigfach variiert, indem er verschiedene Ketone, Aldehyd- und Ketonsäuren in den Kreis der Untersuchung zog, und es würde zu weit führen, das von ihm und namentlich von seinen Schülern gesammelte experimentelle Material hier erledigen zu wollen. Es sei daher nur als sehr interessant hervorgehoben, daß Friedl auf diesem Wege die schon früher von vielen mit Rücksicht auf ihre Farbigkeit und auf ihr sonstiges Verhalten angenommene Ketonatur der 2,3-Oxy-naphthoësäure nachweisen konnte. Diese Säure ist dann von mehreren Schülern Goldschmiedts mit verschiedenen Aldehyden mit Erfolg kondensiert worden. Das in Aussicht genommene theoretische Schlußwort konnte Goldschmiedt leider nicht mehr sprechen.

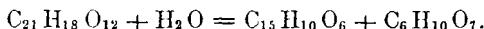
Weiterhin soll erwähnt werden, daß Hertzka beim Studium der Kondensationen mit Anisaldehyd und Piperonal Körper mit sehr leicht

beweglichem α -ständigem Halogenatom erhalten hat. Diese Beobachtung erregte Goldschmiedts Interesse in hohem Grade, und er hat später die Priorität Hertzkas gegen Werner verfochten.

Von phytochemischen Untersuchungen wären aus der Prager Zeit die Arbeiten über das Scoparin und das Scutellarin hervorzuheben.

Über das Scoparin liegen zwei Publikationen von Goldschmiedt und v. Hemmelmayr vor. Dieser im Spartium scoparium vorhandene gelbe Farbstoff bietet der Untersuchung ganz enorme Schwierigkeiten, und die Autoren haben sich auch infolgedessen trotz vieler interessanter und wichtiger Beobachtungen zu keiner vollkommenen Aufklärung durchgerungen. Entgegen seiner sonstigen Zähigkeit und Beharrlichkeit, ist Goldschmiedt auf dieses Thema seit 1894 nicht mehr zurückgekommen.

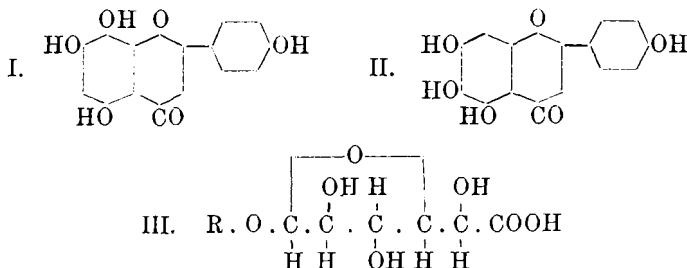
Sehr interessant und erfolgreich haben sich hingegen die Studien über Scutellarin gestaltet. Dieser Stoff wurde von Molisch (damals in Prag) in sehr geschickter Weise in Scutellaria altissima, man kann sagen mikrochemisch, entdeckt. In der ersten Publikation (1901) von Goldschmiedt wurden auch demzufolge phytochemische Beobachtungen von Molisch vorausgeschickt. Auch diese Arbeit bot enorme Schwierigkeiten, welche von Goldschmiedt glänzend bezwungen wurden. Das Material mußte derart beschafft werden, daß im Versuchsgarten des Institutes von Molisch einige Beete durch Jahre mit Scutellaria bepflanzt wurden. In seiner ersten Arbeit konnte Goldschmiedt aus Mangel an Material zu keinem endgültigen Resultate gelangen. Nach Jahren fleißigen Sammelns der jeweiligen Ernten trat er dann 1910, mit Zerner gemeinsam, an die Arbeit heran. Zunächst wurde durch sorgfältige Reinigung und Analyse die Formel $C_{21}H_{18}O_{12}$ ermittelt. Des weiteren haben die Autoren bei der Hydrolyse neben dem schon von Goldschmiedt allein nachgewiesenen Scutellarein die Glucuronsäure gefunden, so daß die Reaktionsgleichung folgendermaßen lautet:



Das Scutellarein, $C_{15}H_{10}O_6$, enthält vier Hydroxylgruppen, liefert bei der Kalispaltung in nahezu quantitativer Ausbeute *p*-Oxy-acetophenon und einen Körper, der die Spanreaktion des Phloroglucins liefert. Es ist demnach ein Tetraoxyflavon mit drei Hydroxylgruppen im Benzolkern des Chromons. Mit Rücksicht auf die Phloroglucin-Reaktion des Spaltproduktes ergaben sich zwei Möglichkeiten in Bezug auf den Ort der Hydroxylgruppen (I und II). Inzwischen ist Bargellini¹⁾ die Synthese des Scutellareins gelungen, ohne daß die Entscheidung zwischen I und II hätte getroffen werden können.

¹⁾ G. 45, I 69 [1915].

Für das Scutellarin ergibt sich nach Analogie mit der Euxanthinsäure das Schema III, wobei R den Scutellareinrest bedeutet, und die Frage, durch welche Hydroxylgruppe die Bindung an die Glucuronsäure stattfindet, offen bleibt.



Scutellarin liefert nach Goldschmiedt mit dem Zuckerreagens von Molisch (α -Naphthol) eine Färbung, welche verschieden ist von der der anderen Glucoside. Diese sehr empfindliche grüne Färbung stammt von dem Rest der Glucuronsäure, aber die Reaktion ist für den Harn des Menschen im allgemeinen infolge der störenden Anwesenheit von Nitraten nicht anwendbar. In besonderen Fällen (bei nitratfreier Nahrung) wird sie hingegen ganz gut Verwendung finden können. So hat denn auch mittels dieser Reaktion ein Schüler Goldschmiedts, Mayerhofer¹⁾, nachgewiesen, daß der Harn normaler Brustkinder weder Nitrate noch Glucuronsäure enthalte.

Diese Arbeiten veranlaßten auch das genaue Studium der von Neuberg angegebenen Reaktion des Glucurons mit *p*-Bromphenylhydrazin, welches nach der Übersiedlung von Prag mit Zerner gemeinsam in Wien beendigt wurde.

Busch hat zuerst die Beobachtung gemacht, daß die Regel, welche zur Unterscheidung der Methoxyl- und der Methylimidgruppe nach den Methoden von Zeisel bzw. Herzig-Meyer dient, nicht ausnahmslos gilt. Bei gewissen, nur Methylimidgruppen enthaltenden Substanzen konnte er im Zeiselschen Apparat schon durch die Einwirkung kochender Jodwasserstoffsäure die Abscheidung von Jodmethyl konstatieren. Goldschmiedt hat daraufhin einzelne, bis dahin nicht genügend aufgeklärte Verbindungen der Papaverinreihe vorgenommen und zeigte, daß auch diese Fälle ganz ähnlich liegen. Er hat, zum Teil gemeinsam mit Höning schmid, die Verhältnisse in ausführlicher Weise untersucht und nachgewiesen, daß, wie übrigens zum Teil schon Busch gezeigt hat, durch den Einfluß gewisser Gruppen in bestimmter Stellung eine derartige Auflockerung der Methylgruppe

¹⁾ Zeitschr. f. Kinderheilkunde 1, 500 [1911].

am Stickstoff stattfinde, daß das NCH_3 mehr oder weniger vollständig durch kochende Jodwasserstoffsäure allein zersetzt werde. Über die Natur der für diese Auflockerung notwendigen Momente haben Busch und umfassender Goldschmiedt gewisse Gesetzmäßigkeiten ermittelt, auf die ich hier nicht näher eingehen will, indem ich auf die Originalabhandlungen verweise. Später sind wieder andererseits Substanzen erhalten worden, in welchen sich die Methoxylgruppe gegen kochende Jodwasserstoffsäure sehr widerstandsfähig erwies. Glücklicherweise wird die Brauchbarkeit beider Methoden (Zeisel bzw. Herzig-Meyer) durch diese Tatsachen nur in sehr geringem Maße eingeschränkt. In dieser Beziehung soll auf die genaue Begrenzung dieser Einschränkung verwiesen werden, welche Herzig¹⁾ zu geben versucht hat.

Zur Methoxylfrage sei noch einer Verbesserung gedacht, welche Weishut auf Veranlassung Goldschmiedts durch Zusatz von Phenol bei schwer löslichen Verbindungen eingeführt hat. Schließlich soll noch erwähnt werden, daß der Verewigte im vorletzten Jahre seines Lebens ganz unbegründete Bedenken von R. J. Manning und M. Nierenstein gegen die Zusätze von Phenol und Essigsäureanhydrid bei der Methoxylbestimmung, auf Experimente gestützt, zurückgewiesen hat.

Unterbrochen durch die Behandlung anderer wissenschaftlicher Fragen hat sich Goldschmiedt bisweilen auch mit der Herstellung mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigt. In seiner ersten Wiener Zeit (1881) hat er die Zinckesche Reaktion (Benzylchlorid, Kohlenwasserstoff und Zinkstaub) auf Diphenyl, Fluoren, Phenanthren und Stilben mit gutem Erfolge in Anwendung gebracht. Späterhin hat er ab und zu noch andere ähnliche Versuche angestellt oder anstellen lassen.

Bei der Fülle des Materials konnte ich auf einzelne kleinere Arbeiten, literarische und polemische Artikel der ersten Wiener und der Prager Epoche nicht eingehen. In diesem Belange sei auf das beigeschlossene Verzeichnis aller Arbeiten Goldschmiedts verwiesen.

Auch muß ich es mir versagen, alle Arbeiten (124) zu besprechen, welche auf Veranlassung und unter direkter Leitung des Verewigten von seinen Schülern ausgeführt wurden. Sie behandeln Probleme aus fast allen Gebieten der Chemie, vorzüglich der organischen, und dienen zum Teil der Aufklärung von Fragen, welche Goldschmiedt selbst studiert hatte, zum anderen Teile wurden auch ganz neue Fragestellungen und Körperflassen in Betracht gezogen. Besondere Genugtuung empfand er über die Arbeiten aus der Reihe der Oxime,

¹⁾ M. 29, 297 [1908].

Hydrazone, Osazone, Semicarbazone und Azine, auch andere kleinere Arbeiten erwähnte er häufig mit einer gewissen Freudigkeit.

Nach zwanzigjähriger, in jeder Richtung erfolgreicher Tätigkeit vertauschte Goldschmidt Prag mit Wien, wo er Nachfolger von Skraup wurde. Wenn es schon in Prag vermöge seines makellosen Charakters, seines Eingebens auf die Individualität, seiner mit Wohlwollen gepaarten Strenge und Pflichttreue und seiner Neidlosigkeit eine kleine, aber gediegene Schule gründen konnte, so mußte man dies bei dem ungleich weiteren Wirkungskreise in Wien um so eher erwarten. Es muß leider gesagt sein, daß es zu einer vollen Entfaltung seiner gerade in dieser Richtung glänzenden Eigenschaften in der kurzen Zeit seiner Wirksamkeit in Wien nicht gekommen ist, auch gar nicht kommen konnte. Er fand hier den Rohbau seines neuen Institutes kaum begonnen, er hat die Pläne wesentlich geändert und außerdem fiel ihm die Aufgabe zu, die Vorschläge für die innere Einrichtung zu machen. Wochen und Monate hat er sich mit diesen Arbeiten befaßt und dabei noch verschiedene Materialien für die Bauleitung untersucht und begutachtet. Wenn man die Vorlesung, die vielen Prüfungen und Kolloquien, die Sitzungen in der Fakultät und in der Akademie in Rechnung zieht, so muß man sich wundern, daß er überhaupt noch zu irgend einer wissenschaftlichen Leistung gelangen konnte. Dabei hat er in seinem Pflichteifer freiwillig sich neue Lasten aufgebürdet, indem er beispielsweise für die Chemiker Zwischenprüfungen nach Art der Verbandsprüfungen einführte. Auch die rein administrative Leitung des Institutes raubte ihm bei seiner Genauigkeit viele Stunden seiner kostbaren Zeit. So kam es, daß er in den letzten Jahren den Eindruck eines übermüdeten, überarbeiteten Menschen machte, was zum Teil auch auf die unzureichende Anzahl stabiler Hilfskräfte zurückzuführen war.

In die letzte Wiener Periode fallen die schon oben erwähnten Studien über die Einwirkung von *p*-Bromphenyl-hydrazin auf Glucuron (mit Zerner) und die Zurückweisung der Bemerkungen Nierensteins in Bezug auf den Zusatz von Phenol und Essigsäureanhydrid bei der Methoxylbestimmung.

Es sollte ihm aber noch beschieden sein, eine Meisterleistung an Experimentierkunst zu vollführen, wobei ihm allerdings die Preglsche Mikroanalyse sehr zu Hilfe kam. Er fand in Wien in der Präparaten-sammlung ein Fläschchen mit wenigen Gramm einer weißen krystallinischen Substanz vor, welches die Signatur Ratanhin trug und jedenfalls von Rochleder herrührte. Im Laboratorium des letzteren hatte Gintl sen. (1868) als Assistent eine Substanz untersucht, welche Peckolt aus dem Harz von Ferreira spectabilis dargestellt und

Angelin genannt hatte. Gintl wies nach, daß das Angelin, $C_{10}H_{13}NO_2$, sehr wahrscheinlich identisch ist mit dem Ratanhin von Ruge aus dem amerikanischen Ratanhia-Extrakt. Er machte es weiterhin wahrscheinlich, daß im Ratanhin ein homologes Tyrosin vorliege. Goldschmiedt wies die Richtigkeit der Formel Gintls nach, stellte den Methylester des Ratanhins dar, erhielt in der Kalischmelze *p*-Oxybenzoësäure und konnte durch Abspaltung von Koblensäure die Bildung einer Verbindung $C_9H_{13}NO$ aus dem Ratanhin konstatieren. Danach könnte Ratanhin eine *p*-Oxyphenyl-amino-buttersäure oder -iso-buttersäure sein. Mit diesen Versuchen war aber sein Vorrat an Ratanhin verbraucht, und er hat daher versucht, die Frage auf synthetischem Wege zu entscheiden. Eine Frucht dieser Versuche ist die Publikation von Goldschmiedt und v. Fraenkel über γ -[*p*-Oxyphenyl]-propylamin. Unterdessen hatten sich im Laboratorium von Gintl sen. in Prag (jetzt Hönigschmid) weitere zwei Gramm Ratanhin vorgefunden, und mit dieser Menge hat Goldschmiedt die Konstitution vollkommen aufklären können. Nach Herzig-Meyer ist eine Methylgruppe nachweisbar, es kann daher nach Goldschmiedt nur Methyltyrosin (β -[*p*-Oxyphenyl]- α -methylamino-propionsäure) oder β -[*p*-Oxyphenyl]- β -methylamino-propionsäure vorliegen. Die Dijod-derivate des Ratanhins und des Methyltyrosins erwiesen sich als identisch. Durch Abspaltung von Kohlensäure mußte aus Methyltyrosin β -[*p*-Oxyphenyl]-äthyl-methylamin entstehen, eine Verbindung, welche von G. S. Walpote synthetisch bereits dargestellt worden war. Auch die Identität dieser beiden Verbindungen wurde konstatiert und damit war das Ratanhin als Methyltyrosin erkannt.

Es sei noch erwähnt, daß das Ratanhin von Gintl in der Ratanhiawurzel nicht gefunden wurde, und daß es wahrscheinlich in den Extrakt nur durch Verfälschung mit Kinosorten hineingelangt, welche von Pflanzen der Familie der Dalbergieae herstammen. Hinzugefügt mag noch werden, daß das Ratanhin nach Hiller-Bombien sowie H. Blau noch in anderen Papilionaceen vorkommt, und daß die Namen Surinamin, Geoffroyin, Angelin, Ratanhin und Andisin Synonyma für Methyltyrosin sind.

Damit nehmen wir von der wissenschaftlichen Tätigkeit Goldschmiedts Abschied.

Goldschmiedt war seit 1894 korrespoudierendes, seit 1899 wirkliches Mitglied der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien. Mit staatlichen Auszeichnungen ist er nicht verwöhnt worden. 1907 erhielt er den Orden der Eisernen Krone und am vorletzten Tage seines Lebens den Hofratstitel.

In seinen jüngeren Jahren war er ein gesunder, kraftstrotzender Mensch, und auch in späteren Jahren hat er nur bisweilen an Gallen-

steinkolik gelitten. Er war fast immer der erste im Laboratorium, hat fast nie eine Vorlesung oder eine Sitzung abgesagt und stand seinen Schülern immer bereitwilligst zur Verfügung. Langsam traten wohl die natürlichen Alterserscheinungen ein, aber er fühlte sich beim Antritt seiner Stellung in Wien noch ganz wohl, arbeitslustig, kräftig, und man hätte ihm noch einen langen Lebensabend voraus sagen müssen.

Nach 25-jähriger glücklichster Ehe hat er gleichsam als nachträgliche silberne Hochzeitsreise 1912 mit seiner Frau den Internationalen Chemiker-Kongreß in Amerika besucht und der Heimweg ging diesmal über den Niagarafall und Kanada. Trotz der unvermeidlichen Strapazen einer so langen Reise kam er sichtlich erholt und in arbeitsfreudiger Stimmung nach Hause.

Die Fachgenossen, welche im Herbst 1913 die Naturforscher-Versammlung in Wien besucht haben, werden sich sicherlich wehmütig erinnern, mit welchem Eifer und mit welcher Liebenswürdigkeit er seines Amtes als Einführender für Chemie waltete.

Erst im Kriegsjahre (Herbst 1914) zeigten sich Anzeichen bedenklicher Schwäche und Abmattung. Weihnachten 1914 hat er noch seine Tochter in Graz besucht, aber die erhoffte Erfrischung trat nicht ein. Den Rest des Wintersemesters 1914/15 hat er mit seinen letzten Kräften die Vorlesungen abgehalten, die Fortschritte des Neubaus genau verfolgt und die Leitung des Institutes in gewohnter Weise in seiner Hand behalten. Für das Sommersemester 1915 mußte er sich in der Vorlesung vertreten lassen, aber das Institut hat er noch vom Krankenbett aus geleitet. Der Kräfteverfall machte mittlerweile große Fortschritte, und auch die Überführung in das Sanatorium Gainfarn konnte keine Erleichterung mehr bringen. Dort hauchte er, nachdem er den Sonntag vorher in Bewußtlosigkeit verfallen war, Freitag den 6. August seinen Geist aus.

Ein der Lehre und Forschung gewidmetes, der Erkenntnis rastlos zustrebendes, in jeder Richtung voll ausgefülltes und ausgenütztes Leben ist dahingeschwunden.

Seiner Familie unvergeßlich und unersetzblich, wird er im Andenken seiner Kollegen, Freunde und Schüler als echter, kerniger, aufrechter, wohlwollender und neidloser Mann weiter leben. In die Tafeln der Geschichte unserer Wissenschaft hat er durch einige Großtaten seinen Namen tief eingegraben als Typus eines Gelehrten und Forschers von echtem Schrot und Korn. In seinem Sinne weiter strebend, werden wir sein Vermächtnis der jüngeren und jüngsten Generation zu vermitteln suchen.

J. Herzig.

Goldschmiedts Abhandlungen.

Abkürzungen: B. = Berichte der Deutschen Chemisch. Gesellsch. Berlin. Ak. = Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften Wien. M. = Monatshefte für Chemie. Arch. = Archiv für Pharmazie. Ann. = Annalen für Chemie und Pharmazie. Gazz. = Gazzetta chimica italiana. Zt. phys. = Zeitschrift für physiologische Chemie (Hoppe-Seyler).

- 1873.** 1. Über die Verbindungen von Chloral und Bromal mit Benzol. B.
 2. Über das Diphenyläthan. B.
 3. Über einige neue Kohlenwasserstoffe der Stilbenreihe. (Mit Hepp.) B.
- 1874.** 4. Über die Bestandteile des aus schwarzem Senfsamen gewonnenen fetten Öles. Ak.
- 1875.** 5. Über die Umwandlung von Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$ in solche der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Ak.
- 1876.** 6. Über das Verhalten der Brassidinsäure gegen schmelzendes Kalhydrat. Ak.
 7. Untersuchung des Säuerlings von O'Tura in Ungarn. (Mit Weidel.) Ak.
 8. Notiz über das Quassiiin. (Mit Weidel.) Ak.
- 1877.** 9. Über eine Modifikation der Dampfdichte-Bestimmung. (Mit Camician.) Ak. B.
 10. Die chemische Industrie, offizieller Bericht über die Ausstellung in Philadelphia.
 11. Über das Idryl. I. Ak. B.
 12. Über den Einfluß der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten. I. (Mit Exner.) Ak.
- 1878.** 13. Über die Zersetzungprodukte eines Ammoniakgummiharzes aus Marokko durch schmelzendes Kalhydrat. Ak. B.
 14. Über die Reduktion der Ellagsäure durch Zinkstaub. (Mit Barth.) Ak. B.
 15. Über Idrialin. Ak. B.
 16. Über den Einfluß der Temperatur auf das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten. II. (Mit Exner.) Ak.
- 1879.** 17. Studien über die Ellagsäure. (Mit Barth.) Ak. B.
 18. Untersuchungen über das Idrialin. Ak.
- 1880.** 19. Über das Idryl. II. Ak. M.
- 1881.** 20. Untersuchungen über das Stuppelt. (Mit Schmidt.) Ak. M.
 21. Über einige neue aromatische Kohlenwasserstoffe. Ak. M.
 22. Über Mono- und Dinitropyren und über Amidopyren. Ak. M.
- 1882.** 23. Über das Verhalten der Calciumsalze der isomeren Oxybenzoësäuren und der Anissäure bei der trockenen Destillation. (Mit Herzig.) Ak. M.
 24. Notiz über das Vorkommen von Bernsteinsäure auf einem Rindenüberzug auf *Morus alba*. Ak.
- 1883.** 25. Über die Zersetzungprodukte der Salicysäureanhydride bei der Destillation. Ak. M.

- 1883.** 26. Zur Kenntnis der Destillationsprodukte des *p*-oxybenzoësäuren Kalkes. Ak. M.
 27. Über Derivate des Pyrens. (Mit Wegscheider.) Ak. M.
 28. Über Pyrenchinon. Ak. M.
 29. Über Papaverin. Ak. M.
- 1885.** 30. Untersuchungen über Papaverin. I. Ak. M.
 31. » » » . II. Ak. M.
 32. » » » . III. Ak. M.
- 1886.** 33. Über die Einwirkung von Natrium auf einige Bromsubstitutionsprodukte des Benzols. Ak. M.
 34. Untersuchungen über Papaverin. IV. Ak. M.
- 1887.** 35. Über ein neues Dimethoxychinolin. Ak. M.
 36. Untersuchungen über Papaverin. V. Ak. M.
- 1888.** 37. Über das vermeintliche optische Drehungsvermögen des Papaverins. Ak. M.
 38. Untersuchungen über Papaverin. VI. Ak. M.
 39. » » » . VII. Ak. M.
 40. Zur Kenntnis des Isochinolins. Ak. M.
 41. Untersuchungen über Papaverin. VIII. (Mit Ostersetzer.) Ak. M.
 42. » » » . IX. Ak. M.
- 1889.** 43. Zur Kenntnis der Orthodicarbonsäuren des Pyridins. (Mit Strache.) Ak. M.
 44. Zur Kenntnis der Papaverinsäure und Pyropapaverinsäure. (Mit Strache) Ak. M.
 45. Über die Einwirkung von Kalihydrat auf Alkylhalogenverbindungen des Papaverins. Ak. M.
- 1891.** 46. Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureester. (Mit Egger.) Ak. M.
 47. Über die Reaktionsprodukte von Benzylamin und Glykolechlrorhydrin. (Mit Jahoda.) Ak. M.
 48. Über die in den Blütenkronen von *Gentiana verna* enthaltenen Substanzen. (Mit Jahoda.) Ak. M.
 49. Zur Kenntnis der Opiansäure.
 50. Nekrolog für L. v. Barth. (Mit Senhofer.) B.
- 1892.** 51. Über die Ellagsäure. (Mit Jahoda.) Ak. M.
 52. Über das Laudanin. Ak. M.
 53. Zur Kenntnis der Papaverinsäure. (Mit Schranzhofer.) Ak. M.
- 1893.** 54. Über Scoparin. I. (Mit Hemmelmayr.) Ak. M.
- 1894.** 55. » » . II. (Mit Hemmelmayr.) Ak. M.
- 1895.** 56. Neue Bildungsweise des Diphthalyls. Ak. M.
 57. Über die Hydrazone des Fluorenons und seiner Substitutionsprodukte. (Mit Schranzhofer.) Ak. M.
- 1896.** 58. Über die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure. (Mit Kirpal.) Ak. M.
 59. Über Alletricarbonsäureester. (Mit Knöpfer.) Ak. M.
- 1897.** 60. Kondensationen mit Phenylaceton. I. (Mit Knöpfer.) Ak. M.

1898. 61. Über Tetrahydropapaverin. Ak. M.
 62. Kondensationen mit Phenylaceton. II. (Mit Knöpfer.) Ak. M.
1899. 63. Geschichte der Chemie an der deutschen Universität in Prag. Festschrift der Universität Prag (1899).
64. Kondensationen von Diphenylaceton mit Benzaldehyd. (Mit Knöpfer.) Ak. M.
1901. 65. Über die Kondensationsprodukte von Phenylaceton mit Benzaldehyd. (Mit Krczmar.) Ak. M.
 66. Über das Scutellarin, einen neuen Körper bei Scutellaria und anderen Labiaten. (Mit Molisch.) Ak. M.
 67. Über Kondensationen von Phenylaceton mit aromatischen Aldehyden. (Mit Krczmar.) Ak. M.
1902. 68. Zur Kenntnis des Idryls (Fluoranthen) und der Fluorenomethylsäure. Ak. M.
1903. 69. Zur qualitativen Bestimmung des Methyls am Stickstoff. (Mit Höngschmid.) B.
 70. Über das Methylbetain der Papaverinsäure. (Mit Höngschmid.) Ak. M.
 71. Zur Kenntnis der quantitativen Methoxyl- und Methylimidbestimmung. (Mit Höngschmid.) Ak. M.
 72. Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Dibenzylketon und Benzaldehyd. (Mit Spitzauer.) Ak. M.
 73. Bemerkungen zu dem Aufsatze von Perier: »Über das Benzylfluoren.« Ak. M.
 74. Über die *o*-Fluorenoylbenzoësäure und deren isomere Methylester. (Mit Lipschitz.) B.
1904. 75. Über isomere *o*-Ketonsäureester. (Mit Lipschitz.) Ak. M.
1905. 76. Über die Kondensationsprodukte von aromatischen *o*-Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen. Arch.
 77. Zur Kenntnis der Ellagsäure. Ak. M.
1906. 78. Über den Einfluß von Alkoxygruppen auf die Reaktionsfähigkeit α -ständiger Halogenatome in aromatischen Verbindungen. B.
 79. Über die Struktur des Pyrens. Ann. Lieben-Festschrift.
 80. Über das Verhalten von Alkyl am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure. Ak. M.
1907. 81. Notiz über die Darstellung wasserfreier Flußsäure. Ak. M.
 82. Über den Nachweis von Arsen im Glycerin nach der Vorschrift der Ph. A. VIII. und der Ph. G. IV. Ztschr. d. allg. ö. Ap.-Ver.
 83. Weitere Beobachtungen über das Verhalten von Alky¹ am Stickstoff gegen siedende Jodwasserstoffsäure. Ak. M.
 84. Über ein bei der technischen Gewinnung von Benzoësäure aus Steinkohlenteer beobachtetes Produkt. Ak. M.
1908. 85. Bemerkungen zu Michaelis Abhandlung »Über einige Bildungsweisen von Triazanen«. B.
 86. Alcune osservazioni sulla reazione della fenilidrazina sopra alfarmalogeni. Gazz.

1910. 87. Über das Scutellarin. (Mit Zerner.) Ak. B.
 88. Eine neue Reaktion auf Glucuronsäure. Zt. phys.
 89. Über den Nachweis der Glucuronsäure im Harne. Zt. phys.
1912. 90. Über die Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin auf Glucuron. (Mit Zerner.) Ak. M.
 91. Über das Ratanhин. Ak. M.
1913. 92. Über die Einwirkung von *p*-Bromphenylhydrazin auf Glucuron. (Mit Zerner.) B.
 93. Die Struktur des Ratanhins. Ak. M.
1914. 94. Bemerkungen zur »Notiz zur Methoxyl-Bestimmung« von Manning und Nierenstein. B.
 95. Über γ -*p*-Oxyphenyl-propylamin. (Mit v. Fraenkel.) Ak. M.

Auf Veranlassung und unter Leitung Goldschmiedts ausgeführte Arbeiten¹⁾.

1886. 1. Jahoda, R. Über einige Salze des Papaverins.
 1887. 2. Mayer, R. Über einige Derivate der Dimethyl- α -resorecylsäure.
 3. Jahoda, R. Über Pyrenolin.
 4. Jahoda, R. Über Diamidopyren.
1888. 5. Stransky, A. Über die durch Kalilauge aus den Alkylhalogenverbindungen des Papaverins abscheidbaren Basen.
 6. Seutter, E. v. Additionsprodukt des Papaverins mit *o*-Nitrobenzylchlorid.
 7. Seutter, E. v. Additionsprodukt des Papaverins mit Phenacylbromid.
1889. 8. Strache, H. Über die Oxydation des Chinoidins.
 9. Jahoda, R. Über *o*-Nitrobenzylsulfid und seine Derivate.
1890. 10. Strache, H. Zur Kenntnis der *o*-Dicarbonsäuren des Pyridins.
 11. Schiff, F. Über das *o*-Dibrombenzol und Derivate desselben.
 12. Krauß, K. Zur Kenntnis des Papaverolins.
1891. 13. Rossin, O. Über Derivate der Metahemipinsäure.
 14. Koller, G. Über einige Derivate des *p*-Phenylbenzophenons.
1892. 15. Hemmelmayr, F. v. Über das Mekonin-methylphenylketon.
1893. 16. Löwy, R. Zur Kenntnis des Tetramethoxydiphthalyls.
 17. Fortner, P. Über einige Derivate des Isochinolins.
 18. Gintl, W. H. Über das Urson.
 19. Mach, H. Untersuchungen über Abietinsäure. I.
 20. Hosaeus, W. Einwirkung von Natrium auf *o*-Dibrombenzol.
 21. Heinisch, W. Verhalten des veratrumsauren Kalkes bei der trocknen Destillation.
 22. Hemmelmayr, F. v. Über Mekonin-dimethylketon und Dimekonin-dimethylketon.

¹⁾ Nach einer im Nachlaß gefundenen eigenhändigen Zusammenstellung des Verewigten. — Wenn nichts angegeben, dann Ak. M.

1893. 23. Schranzhofer, F. Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure.
1894. 24. Heinisch, W. Einige Derivate der Veratrumsäure und des Veratrols.
25. Heinisch, W. Trockene Destillation des Calciumsalzes der Diäthyl-protocatechusäure.
26. Arnstein, H. Trockene Destillation des trimethylgallussauren Calciums.
27. Mach, H. Untersuchungen über Abietinsäure. II.
28. Hübner, E. Trockene Destillation der Calciumsalze einiger aromatischer Äthersäuren.
29. Gintl, W. H. Trockene Destillation des äthylglykolsauren Kalkes.
30. Jeiteles, B. Über ein Cyanid und eine Carbonsäure des Isochinolins.
1895. 31. Hirsch, R. Über Papaveraldoxim.
32. Baczevski, M. Untersuchung der Säuren von Nephelium lappaceum.
1896. 33. Jeiteles, M. Über die Destillation von *o*-Kresol mit Bleioxyd.
34. Jeiteles, M. Trockene Destillation von phenylsalicylsaurem Calcium.
35. Jeiteles, M. Über β -Benzoylpicolinsäure und β -Phenylpyridylketon.
36. Baczevski, M. Zur Kenntnis der Arachinsäure.
37. Freund, M. Zur Kenntnis der Wirkung des Aluminiumchlorids.
1897. 38. Kremar, H. Über ferrum hydroxydatum dialysatum. Ztsch. d. allg. ö. Ap.-V.
39. Freund, M. Über β -Benzoylisonicotinsäure.
40. Just, A. Über β -Toluylpicolinsäure und β -Tolylpyridylketon.
41. Kirpal, A. Zur Kenntnis der Hemipinsäure und der isomeren Estersäuren der Papaverinsäure.
1898. 42. Hamburger, A. Kondensationen von Phthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon.
43. Krczmar, H. Notiz über das Verhalten des Phthalids bei der Destillation mit Kalk.
1899. 44. Fulda, H. L. Kondensationsprodukte der *o*-Aldehydosäuren mit Ketonen.
45. Kirpal, A. Über die Ester der Chinolinsäure und Cinchomeronsäure.
46. Fulda, H. L. Zur Kenntnis der Benzoylpyridincarbonsäuren.
1900. 47. Stuchlik, L. Über Papaverinol.
48. Krczmar, H. "Wertbestimmung von Jodoformgazen. Ztschr. f. Heilkunde.
49. Fulda, H. L. Über die *p*-Toluylpicolinsäure und ihre Oxydationsprodukte.
1901. 50. Höning schmid, O. Über Tetrahydروبiphenylenoxyd.
51. Zink, J. Zur Kenntnis der Naphthaldehydsäure.

1901. 52. Zink, J. Kondensationen von Naphthaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon.
 53. Fortner, M. Über einige Derivate der β -Kresotinsäure.
 54. Jeitelez, B. Zur Kenntnis der β -Benzoylpicolinsäure.
 55. Götz, R. Über die Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Benzol.
1902. 56. Hönigschmid, O. α - und β -Naphthylphenyläther und α - und β -Naphthylphenole.
 57. Hönigschmid, O. Hydrierung des Biphenylenoxyds und der isomeren Binaphthyleneoxyde.
 58. Zink, J. Kondensationsprodukte von Naphthaldehydsäure mit Ketonen.
 59. Fortner, M. Kondensation von Fluoren mit Benzoylchlorid.
 60. Fulda, H. L. Umwandlung von Hydrazonen in Oxime.
1904. 61. Fortner, M. Über 2-Benzoylfluoren und über Reten.
 62. Ofner, R. Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Hexosen.
 63. Ofner, R. Beobachtungen über α, α -Benzylphenylhydrazin.
 64. Luksch, A. Kondensationen von α -Aldehydocarbonsäuren mit Ketonen.
 65. Pick, H. Kondensation von Diphensäureanhydrid mit Toluol.
 66. Ofner, R. Einwirkung von Benzylphenylhydrazin auf Zucker.
 67. Ofner, R. Einwirkung von sekundären asymmetrischen Hydrazinen auf Zucker. I.
 68. Stuchlik, L. Analyse des von Margules dargestellten Platin-sulfates. B.
 69. Ofner, R. Einwirkung von Methylphenylhydrazin auf Zucker.
 70. Ofner, R. Über die Abscheidung von Aldosen durch sekundäre Hydrazine.
 71. Lang, H. Kondensation von Phenylaceton mit Phenanthrenchinon.
 72. Ott, H. Umwandlung von Schiffschen Basen in Hydrazone, Semicarbazone und Oxime.
 73. Hertzka, R. Kondensation von Dibenzylketon mit Aldehyden.
1905. 74. Turnau, R. Abnormale Salze von Betainen und Pyridincarbon-säuren.
 75. Wiechowski, S. Kondensation von Naphthaldehydsäure mit Ketonen.
 76. Ofner, R. Einwirkung von sek. asymm. Hydrazinen auf Zucker. II.
 77. Lang, H. Zur Kenntnis der α -Benzoylbenzoësäure.
 78. Ofner, R. Über Nachweis von Fruchtzucker in menschlichen Körpersäften.
 79. Flaschner, O. Einwirkung von Benzylechlorid auf Phenylhydrazin.
 80. Schimetschek, L. Kondensation von Diphenylaceton mit μ -Nitrobenzaldehyd.
 81. Ofner, R. Einwirkung von sek. asymm. Hydrazinen auf Zucker. III.
1906. 82. Fürth, A. Beiträge zur Kenntnis der Hydramide.
 83. v. Lendenfeld, H. Kondensationen von Terephthalaldehyd mit Ketonen.

1907. 84. Stümmer, R. Kondensationsprodukte von Carbazol und von Biphenylenoxyd mit Phthalsäure-anhydrid.
 85. Mayerhofer, E. Kondensationsprodukte von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Dibenzylketon und Phenylaceton.
 86. Rainer, J. Zur Kenntnis der Nitro-benzoylbenzoësäuren.
1908. 87. Milrath, H. Zur Kenntnis der Bildungsbedingungen von Phenylsemicarbazid und von Acetylphenylhydrazin.
 88. Rainer, J. Zur Kenntnis der *o*-Benzoyl-*m*-nitrobenzoësäure.
 89. Milrath, H. Zur Kenntnis der durch Phenylhydrazin fällbaren Harnbestandteile.
 90. Milrath, H. Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Harnstoff.
 91. Lux, P. Über die Struktur des Retens.
 92. Milrath, H. Über die Einwirkung sek. asymm. Hydrazine auf Harnstoff.
 93. Weil, L. Über *p*-Dimethylamino-zimtsäure.
 94. Knöpfer, G. Über die Umsetzung von Azinen in Hydrazone.
1909. 95. Morgenstern, O. Kondensation von Opiansäure und Phthalaldehydsäure mit Cyclohexanon und Diäthylketon.
 96. Milrath, H. Über eine der Beilsteinschen Reaktion ähnliche Erscheinung. Chem. Ztg., Köthen, Nr. 143.
1910. 97. Knöpfer, G. Gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazenen.
 98. Morgenstern, O. Über Verbindungen der 3,5-Dinitro-*p*-oxybenzoësäure mit Kohlenwasserstoffen.
 99. Lux, P. Zur Kenntnis des Retens.
 100. Jaroschy, St. Über die Bildung von Acylderivaten des Phenylhydrazins in wässriger Lösung.
 101. Langstein, E. Beiträge zur Kenntnis der Struktur des Pyrens.
 102. Zmerzlikar, Fr. Über die Konstitution des α -Pyrokresols.
 103. Friedl, Fr. Über 2,3-Oxynaphthoësäure und deren Kondensationsprodukte mit Benzaldehyd.
 104. Wolf, H. Über Kondensationsprodukte der Anthranilsäure mit aromatischen Aldehyden.
 105. Lux, P. Weitere Versuche über das Reten.
1911. 106. Knöpfer, G. Gegenseitige Umsetzungen von Azinen und Semicarbazonen.
 107. Halla, O. Beiträge zur Kenntnis der Friedel-Craftschen Reaktion.
 108. Morgenstern, O. Über Verbindungen der 3,5-Dinitro-*p*-oxybenzoësäure mit Kohlenwasserstoffen. II.
 109. Ehrenreich, Fr. Über die Produkte der Kondensation von Methylcarbazol mit Phthalsäure-anhydrid.
 110. Lewy, Br. Über einige Carbazolderivate.
 111. Morgenstern, O. Über das Laserpitin.
1912. 112. Weishut, F. Über Methoxylbestimmung mit phenolhaltiger Jodwasserstoffsäure.

1913. 113. Mudrovcic, M. Über Oxy- und Dioxy-biphenyldicarbonsäure.
114. Weishut, F. Anisaldehyd und 2.3-Oxynaphthoësäure-methylester.
115. Seib, J. 2.3-Oxynaphthoësäure-methylester und *p*- oder *m*-Nitrobenzaldehyd.
116. Roslav, L. Kondensation des 2.3-Oxynaphthoësäure-methylesters mit Benzaldehyd.
117. Rebek, M. *p*-Toluylaldehyd und 2.3-Oxynaphthoësäure-methylester.
118. Sachs, G. Über die Reaktion zwischen Acetessigester und Phenyljodidchlorid.
119. Lammer, P. Organische Magnesiumverbindungen und 2.3-Oxynaphthoësäure-methylester.
1914. 120. Drechsler, K. Über eine bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf *o*-Nitrobenzylchlorid und Benzol entstehende Base $C_{13}H_9NO$.
121. Nowak, H. Kondensation von 1.3-Dioxynaphthoësäure-äthylester-2 mit Benzaldehyd.
122. Preiszecker, Fr. Einwirkung organ. Magnesiumverbindungen auf 1.2-Oxynaphthoësäure-methylester.
123. Philippi, E. Zur Kenntnis des Hämocyanins.
124. Albrecht, A. Kondensation von α -Naphthylmethylketon mit Benzaldehyd.