

Base aus, schlämmt den Niederschlag in Wasser auf, dekantiert, wiederholt diese Art der Reinigung durch Aufschlännen in 150 ccm Wasser 3-mal, filtriert und spritzt vom Filter mit wenig Wasser herunter. Die auf diese Art gereinigte Base löst sich, in 35 ccm Wasser aufgeschlänmt, nach Zugabe von 6.4 ccm 15-proz. Soda-lösung.

0.2 g käufliches Silber-salvarsan werden in 10 ccm Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Der Niederschlag wird filtriert und sorgfältig ausgewaschen. Nach Aufschlännen in 35 ccm Wasser löst sich die Base nach Zusatz von 2.6 ccm 15-proz. Sodalösung. Die Lösung erfolgt also mit weniger Soda als bei Salvarsan-Base.

421. M. Nierenstein: Erwiderung an Hrn. K. Freudenberg.

(Eingegangen am 28. Oktober 1922.)

Hr. Freudenberg¹⁾ hat mich vor kurzem so stark angegriffen, daß ich mich gezwungen sehe, hierauf zu erwidern, obwohl ich mich prinzipiell auf polemische Publikationen nicht einlasse.

In meiner Erwiderung folge ich sachlich der Reihenfolge des Hrn. Freudenberg und verweise im großen und ganzen auf seine Literatur-Angaben.

1. Freudenberg wirft mir vor, daß ich den Gerbstoff aus Paullinia-Samen, d. h. die Guarana-Gerbsäure, früher für Chlorogensäure gehalten habe, ihn jetzt aber für das Glykosid des Depsids einer Catechin-carbonsäure erkläre. Folgendes unabhängige Urteil von Dekker²⁾: »Nierenstein fand, daß der krystallinische Stoff aus Guarana stark an Chlorogensäure erinnere«, gibt den eigentlichen Sachverhalt, der also keiner weiteren Erörterung bedarf.

2. Freudenberg behauptet, daß es ihm nicht gelungen sei, die Catechin-carbonsäure nach meiner 1913 beschriebenen Methode darzustellen. Ich habe noch ca. 30 g des 1911 dargestellten Präparates. Des weiteren habe ich mir noch vor kurzem 12 g der Säure bereitet; ich stelle beide Präparate einem jeden, der sich für die Frage interessiert, zur Verfügung.

¹⁾ B. 55, 1938 [1922].

²⁾ Die Gerbstoffe, Berlin 1913, S. 458.

3. Freudenberg macht mir den berechtigten Vorwurf, daß die von mir seinerzeit zitierte Arbeit von Kostanecki das Catechon nicht enthält. Das Catechon hat Kostanecki dennoch während meines Aufenthaltes in Bern (1899—1901) dargestellt, und ich habe es nach seiner Vorschrift gewonnen. Da sich allem Anscheine nach über das Catechon in der Literatur nichts vorfindet, so werde ich es in einer späteren Arbeit beschreiben.

4. Freudenberg weist darauf hin, daß ich optisch-aktives Catechin (Gambir-Catechin) durch Kohlensäure-Abspaltung aus der optisch-inaktiven Catechin-carbonsäure erhalten und mithin »aus einer inaktiven Substanz eine aktive gewonnen« haben will. Daß mir Hr. Freudenberg diesen Vorwurf machen würde, dessen war ich mir wohl bewußt; ich betone daher, daß ich mich eingehend von der Inaktivität der Catechin-carbonsäure und ihrer Derivate, die ich nicht nur in Paullinia-Samen, sondern auch in anderen Pflanzenmaterialien vorgefunden habe¹⁾, überzeugt habe, dagegen betrachte ich die von Freudenberg angenommene Aktivität des Gambir-Catechins einstweilen als noch nicht erwiesen und behalte mir mein endgültiges Urteil über die Aktivität des Gambir-Catechins einstweilen vor.

5. Freudenberg behauptet, daß die verschiedenen Catechine von Leimlösungen gefällt werden. Ich wiederhole daher, daß reines Gambir- und Aca-Catechin die Leimlösung nicht fällen. Bei meinen zahlreichen Versuchen habe ich mich genau an die verschiedenen Versuchsmethoden Freudenbergs gehalten, doch kann ich seine Resultate nicht bestätigen.

6. Freudenberg findet, daß »Tetramethyl-catechin« sich nach meiner Methode nicht entmethylieren läßt. Das trifft für das Tetramethylderivat des Gambir-Catechins zu. Tetramethylacacatechin läßt sich dagegen leicht entmethylieren, wie ich früher gefunden habe. Da Freudenberg bekanntlich nicht zwischen Gambir- und Aca-Catechin unterscheidet, so hat er wahrscheinlich mit Gambir-Catechin gearbeitet, was sein negatives Resultat erklären würde.

7. Freudenberg behauptet wieder, daß das methylierte Reduktionsprodukt aus Catechin mit Pentamethoxy- α,γ -diphenylpropan identisch sei. Wie ich in einer Reihe von Versuchen gezeigt habe, ist das nicht der Fall, und ich halte an dieser Meinung fest. Des weitem verweise ich auf den kristallographischen Bericht des Hrn. Barker, aus dem ersichtlich ist, daß

¹⁾ Nierenstein, Biochem. Journ. 16, 515 [1922].

die Widersprüche nicht nur zwischen Hrn. Freudenberg und mir, sondern auch zwischen Hrn. Freudenberg und Hrn. Steinmetz liegen. Diese letzteren Widersprüche bedürfen einer eingehenden Aufklärung von Seiten Freudenbergs.

8. Freudenberg ist der Meinung, daß Aca-Catechin ein »wechselndes Gemisch« verschiedener stereoisomerer Catechine ist und bezweifelt meine Synthese des Aca-Catechins. Ich betone daher, daß ich Aca-Catechin aus zwei verschiedenen Aca-cia-Catechu-Extrakten dargestellt und jedesmal dasselbe Aca-Catechin vom Schmp. 204—205° erhalten habe. Beide Präparate und alle ihre Derivate hatten die Schmelzpunkte, die Perkin für sein Aca-Catechin und die ich für das synthetische Aca-Catechin angegeben haben. Außerdem hat Hr. Robert Barr auf meine Veranlassung alle diese Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln polariskopisch geprüft und sie sämtlich als optisch-inaktiv befunden. Da Hr. Barr ungefähr 40 verschiedene Lösungen geprüft hat, bin ich vollständig davon überzeugt, daß reines Aca-Catechin vom Schmp. 204—205° optisch-inaktiv ist.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß einige Kollegen in England und Italien auf meine Bitte hin sich freundlichst dazu entschlossen haben, von mir unabhängig meine Resultate nachzuprüfen. Es wäre mir daher sehr willkommen, wenn sich auch einige deutsche Kollegen experimentell ein unabhängiges Urteil bilden würden.

Die Polemik wird von meiner Seite nicht fortgesetzt.

Bristol, den 25. Oktober 1922.

422. C. Harries und W. Nagel: Untersuchungen über die Natur des Schellacks; über die Schelloisäure.

[Aus d. Forschungslaboratorium Siemensstadt.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1922.)

Der Schellack ist wohl der wertvollste Stoff unter den natürlichen Harzen. Er entsteht durch den Stich eines Insekts auf verschiedenen, besonders indischen Pflanzen und wird in dunkelbraunen, pfropfenartigen Gebilden unter dem Namen Stocklack importiert. Gereinigt, bildet er spröde, bräunliche Blätter und kommt dann als Schellack in den Handel. Wir untersuchten seit mehreren Jahren beide Arten, während wir uns mit dem sog. gebleichten Handelsprodukt nicht beschäftigt haben.