Nach allen diesen Thatsachen ist man wohl berechtigt, das Berberin für eine starke und zwar quaternäre Base anzusehen, weswegen ich auch kein Bedenken trage, die im theoretischen Teile angegebene Konstitutionsformel als diejenige zu bezeichnen, welche allen Eigenschaften und Spaltungsprodukten des Berberins vollauf Rechnung trägt.

147. Ueber Tropinsäuren und die optischen Funktionen der asymmetrischen Kohlenstoffatome im Tropin und Ecgonin.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 30. IX. 1901.)

In meiner vor einiger Zeit¹⁾ in diesem Archiv veröffentlichten Arbeit, welche die Beziehungen des Hyoscyamins zu Atropin und des Scopolamins zu i-Scopolamin zum Gegenstand hatte, habe ich bereits in einer Fussnote²⁾ mitgeteilt, dass es mir gelungen ist, die optisch inaktive Tropinsäure, welche bei der Oxydation des Tropins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nach dem Verfahren von Merling³⁾ dargestellt worden war, in eine rechts- und eine linksdrehende Modifikation zu spalten. Ich hatte diese nunmehr von Erfolg gekrönten Versuche unternommen, weil ich mir sagte, dass von ihrem Ausfalle es abhängen würde, ob man würde feststellen können, welche optische Funktion den einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Tropin und Ecgonin zukommt.

Bekanntlich ist das Tropin und die daraus durch Oxydation gewonnene Tropinsäure⁴⁾ und Ecgoninsäure⁵⁾ optisch inaktiv, während das Ecgonin⁶⁾ in einer rechts- und einer linksdrehenden Modifikation vorkommt, die nicht optische Antipoden sind. Die daraus ebenfalls durch Oxydation gewonnenen Säuren, Tropinsäure und Ecgoninsäure, sind ebenfalls aktiv⁷⁾ und zwar entsteht aus d- und l-Ecgonin dieselbe

¹⁾ Dieses Archiv 1901, 294.

²⁾ Ibidem S. 300.

³⁾ Annal. 216, 348 (1883).

⁴⁾ Liebermann, Berl. Ber. 24, 613 (1891).

⁵⁾ Willstätter, Berl. Ber. 34, 519 ff. (1901).

⁶⁾ Einhorn und Marquardt, Berl. Ber. 23, 460 ff. etc. (1890).

⁷⁾ Liebermann, Berl. Ber. 24, 612 (1891).

Tropin- und Ecgoninsäure (Liebermann l. c.). Das sind scheinbar Widersprüche; wir werden jedoch bald sehen, dass es in Wahrheit keine sind, vielmehr mit der Theorie in schönster Uebereinstimmung stehen und einen Einblick in die Funktion der einzelnen asymmetrischen Systeme gestatten.

Betrachten wir zunächst die Formeln des Tropins und Ecgonins, wie sie durch Willstätter festgestellt sind,

so bemerken wir, dass im Tropin zwei, im Ecgonin vier asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind. Trotzdem ist das Tropin selbst im Hyoscyamin bereits inaktiv¹⁾, sodass wir innere Kompensation der beiden vollständig gleichwertigen Systeme anzunehmen gezwungen sind. Es ist dabei gleichgültig, welches der beiden Systeme rechts-, welches linksdrehend ist. Anders liegen die Verhältnisse beim Ecgonin. Dasselbe ist linksdrehend und müsste auch optisch aktiv sein, selbst wenn die beiden Systeme 3 und 4 nicht asymmetrisch wären und 1 und 2 einander entgegen wirkten, da in dieser Formel die Systeme 1 und 2 einander nicht gleichwertig sind. Ob das letztere der Fall ist oder nicht, lässt sich mit Hilfe der beiden Tropinsäuren feststellen. Die Bildung der inaktiven Tropinsäure aus Tropin muss nach dem Schema

erfolgen. Diese inaktive Tropinsäure setzt sich also aus zwei Molekülen einander gleichwertiger, aber verschieden drehender Säuren zusammen. Jeder Teil für sich muss aktiv sein, da die im Tropin vorhandene

¹⁾ Siehe meine Abhandlung Arch. d. Pharm. 1901, 301 und 320.

Symmetrie und Gleichwertigkeit der beiden fraglichen Kohlenstoffatome nunmehr aufgehoben ist. Welche Säure die rechtsdrehende und welche die linksdrehende ist, lässt sich ohne weiteres nicht entscheiden, da eine rechnerische Verwertung des Asymmetrieverhältnisses nicht sicher ist. Wollte man jedoch diesen an sich unsicheren Weg betreten, so müsste man in der Formel 1 die linksdrehende, in Formel 2 die rechtsdrehende Komponente erwarten, da in der Formel 1 das mit l bezeichnete Kohlenstoffatom, in der Formel 2 das mit d bezeichnete zweifellos das unsymmetrischere ist.

Die Gruppen H , CH_2COOH , $NCH_3-CH-CH_2-CH_2$, $CH_2-CH_2-CH-NCH_3$,
 $\begin{array}{c} | \\ COOH \end{array}$ $\begin{array}{c} | \\ COOH \end{array}$

verhalten sich wie 1:59:115:115, während die Gruppen H , COOH , $\text{NCH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2$, $\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—NCH}_3$ im Verhältnis von 1:45:129:129 zu einander stehen.

Dass in diesem Falle wohl die Rechnung zur Wahrheit geführt hat, werden wir noch sehen.

Beim Ecgonin liegen die Verhältnisse weniger einfach. Zwar liegt auch hier die Annahme nahe, dass die beiden mit 1 und 2 bezeichneten asymmetrischen Systeme ebenfalls entgegengesetzt wirken werden, da bei Gleichrichtung ein ganz verzerrtes Formelbild entstehen würde, aber nachgewiesen ist es nicht. Denn die Thatsache, dass das daraus entstehende Tropinon inaktiv ist, kann, wie ich früher (l. c.) auseinandergesetzt habe, als strikter Beweis nicht angesehen werden. Andererseits beweist aber auch das Entstehen einer aktiven Tropinsäure aus Ecgonin nicht das Gegenteil, da beim Ecgonin die Aufspaltung des Piperidinringes unter dem Einfluss des naszierenden Sauerstoffes nur an einer Stelle stattfinden wird und zwar nach dem Schema (l. c., S. 300).

Nehmen wir daher an, dass 1 linksdrehend, 2 aber rechtsdrehend wäre, so müsste nach der bei der Tropin-Tropinsäure ausinandergesetzten Argumentation diese Ecgonin-Tropinsäure rechtsdrehend sein. Nun ist ja in der That die Ecgonin-Tropinsäure rechtsdrehend, sie würde es aber selbstverständlich auch sein, wenn System 1 ebenfalls rechtsdrehend wäre. Zwischen diesen beiden

Möglichkeiten konnte nur mit Hilfe der inaktiven Tropin-Tropinsäure entschieden werden. Liess sich die Tropin-Tropinsäure spalten und war eine der beiden Komponenten mit der Ecgonin-Tropinsäure identisch, so war für die erstere Möglichkeit entschieden, im anderen Falle für die zweite.

Die Spaltung der inaktiven Tropin-Tropinsäure ist mir jetzt mit Hilfe des Cinchoninsalzes gelungen; allerdings habe ich nur die linksdrehende Komponente in vollständiger Reinheit in den Händen gehabt; das ist ja aber für die Entscheidung der Frage vollständig belanglos, da einer Komponente vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -a$, eine solche von $[\alpha]_D = +a$ entsprechen muss. Die von mir isolierte linksdrehende Tropinsäure wies ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = -15^\circ$ auf, während Liebermann¹⁾ für die von ihm dargestellten Ecgonin-Tropinsäuren $[\alpha]_D = +14,89$ bis $15,1$ ermittelte. Demnach ist also auch im Ecgonin von den Systemen 1 und 2 das eine rechts-, das andere linksdrehend und es können nunmehr die beiden früher bekannten Säuren als r (racem)-Tropinsäure und d-Tropinsäure, die von mir isolierte als l-Tropinsäure mit vollständigem Rechte bezeichnet werden. Zu den Eigenschaften der l-Tropinsäure wäre noch zu bemerken, dass sie bei 243° unter Zersetzung schmilzt und dass ihre Salze rechtsdrehend sind. Liebermann giebt für d-Tropinsäure den Schmelzpunkt zu $247-248^\circ$ an. Ueber das Drehungsvermögen der Salze der d-Tropinsäure ist nichts bekannt. Von der allerdings nicht reinen d-Tropinsäure aus r-Tropinsäure kann ich jedoch mitteilen, dass ihre Salze (Ammoniumsalz) linksdrehend waren.

Nachdem so für Tropin und Ecgonin unzweifelhaft nachgewiesen ist, dass die Systeme 1 und 2 einander entgegengesetzt wirken, handelt es sich nunmehr noch darum, welches rechtsdrehend und welches linksdrehend ist. Die Berücksichtigung der 4 Asymmetriegruppen allein ist zur Beantwortung der Frage nicht ausreichend. Wohl aber glaube ich, dass es mit Hilfe der Ecgoninsäuren in Verbindung damit einwandsfrei gelingen wird.

Die Ecgoninsäure entsteht bei der Oxydation des Tropins oder Ecgonins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure neben Tropinsäure und zwar, wie Liebermann²⁾ gezeigt hat, in wechselnden Mengenverhältnissen, indem grosse Mengen Tropinsäure wenig Ecgoninsäure veranlassen und umgekehrt. Obwohl es Liebermann nicht gelungen ist, die Tropinsäure in Ecgoninsäure überzuführen, erregt es danach doch den Anschein, als ob die Ecgoninsäure aus der Tropinsäure ent-

¹⁾ Berl. Ber. 24, 611 u. 612 (1891).

²⁾ Berl. Ber. 24, 607 (1891).

stände. Leider war es mir bisher nicht möglich, Versuche in dieser Richtung anzustellen. Es ist ja wohl auch möglich, dass die Tropinsäure nur im Momente des Entstehens zu Ecgoninsäure weiteroxydiert wird.

Die Tropin-Ecgoninsäure ist entsprechend der r-Tropinsäure wiederum inaktiv, die Ecgonin-Ecgoninsäure hingegen aktiv und zwar linksdrehend, während die entsprechende Tropinsäure rechtsdrehend ist.

Die Konstitution der Ecgoninsäure steht nach Willstätter¹⁾ zu der der Tropinsäure in nächster Beziehung:

Danach ist die Ecgoninsäure eine N-Methylpyrrolidon- α -Essigsäure. Dass hierbei die r-Tropinsäure einer r-Ecgoninsäure entspricht, bedarf keiner besonderen Erläuterung. Die Ecgoninsäure aus Tropin ist daher inaktiv. Wesentlich interessanter ist die Thatsache, dass der d-Tropinsäure aus Ecgonin eine l-Ecgoninsäure entspricht. Prüfen wir die Formel der letzteren Säure genauer, so finden wir, dass sie nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält und zwar dasselbe, welches wir schon früher als linksdrehendes System anzusehen geneigt waren. Es existiert kein Grund für die Annahme, dass durch Aboxydierung der Carboxylgruppe von System 2 das System 1 eine Aenderung des Drehungsvermögens nach der entgegengesetzten Richtung hätte erfahren sollen. Ich halte es daher für bewiesen, dass im Ecgonin das System 1 linksdrehend, das System 2 rechtsdrehend ist. Als eine nicht belanglose Stütze für diese Annahme erscheint mir die Thatsache, dass die d-Tropinsäure nur ein spezifisches Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +15^\circ$ besitzt, während die l-Ecgoninsäure ein solches von $-43,2^\circ$ bis $-49,1^\circ$ aufweist (Liebermann²⁾). Die grosse Differenz erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass in der d-Tropinsäure die Systeme 1 und 2 einander entgegenwirken, während in der l-Ecgoninsäure das System 1 zu seiner vollen Wirkung kommt, weil 2 zerstört worden ist.

Ich halte danach die optische Funktion der Systeme 1 und 2 im Ecgonin für erwiesen. Es bleibt nun noch die Besprechung der Systeme 3 und 4.

Bei diesen ist die Entscheidung ihrer optischen Funktion ungleich schwieriger und mit unseren jetzigen Kenntnissen nur zum Teil über-

¹⁾ Berl. Ber. 34, 521 (1901).

²⁾ Berl. Ber. 24, 612 (1891).

haupt möglich. Ich werde jedoch versuchen, den Weg zu weisen, auf dem man auch diese Aufgabe wird vollständig erfüllen können.

Für die Beurteilung der Verhältnisse ist von der grössten Bedeutung, die Thatsache, dass das l-Ecgonin unter der Einwirkung konzentrierter Alkalien in ein rechtsdrehendes Ecgonin übergeführt werden kann¹⁾. Da die aus dem d-Ecgonin durch Oxydation erhaltlichen Tropin- und Ecgoninsäuren mit den aus l-Ecgonin darstellbaren identisch sind, geht daraus hervor, dass die inaktivierende Thätigkeit der konzentrierten Kalilauge sich nur auf die Systeme 3 und 4 oder auf eines von beiden erstreckt haben kann.

Es liegen also für das d-Ecgonin folgende Möglichkeiten vor:

Eine gewisse Auswahl zwischen diesen Möglichkeiten bieten die Eigenschaften des Anhydroecgonins, welches aus l- und d-Ecgonin nach Einhorn und Marquardt²⁾ in gleicher Weise erhalten wird. Die Identität der Anhydroecgonine wurde durch das Goldsalz (Schmp. 191 bis 192° und mikroskopische Untersuchung) dargethan.

Ueber das Verhalten des Anhydroecgonins aus d-Ecgonin in Lösung gegen den polarisierten Lichtstrahl habe ich allerdings eine Angabe nicht finden können. Sollte sich jedoch bestätigen, dass auch in dieser Beziehung vollständige Identität besteht, so muss die Formel III und I für d-Ecgonin ausscheiden, da, wie die Formel des Anhydroecgonins zeigt, das System 3 unverändert bleibt, während das

¹⁾ Einhorn und Marquardt, Berl. Ber. 23, 468 und 981 (1890).

²⁾ Berl. Ber. 23, 472 (1890).

System 4 überhaupt zerstört ist. Voraussetzung für diese Annahme ist, dass das System 3 bei der Darstellung des Anhydroecgonins aus l-Ecgonin nicht inaktiviert wird. Trifft diese Voraussetzung zu, so kann also bei der Bildung des d-Ecgonins aus l-Ecgonin, unter der Einwirkung von starker Kalilauge nur das System 4 inaktiviert worden sein, und wir müssen dann diesem notgedrungen linksdrehende Eigenschaften zuerkennen.

Aber selbst wenn wir annehmen wollten, dass bei der Bildung des Anhydroecgonins aus l-Ecgonin das System 3 inaktiviert worden wäre, so würden wir daraus doch nur schliessen können, dass auch dieses System linksdrehend sein müsste, keinesfalls aber, dass System 4 rechtsdrehend wäre. Es ist nach allem, was wir von natürlich vorkommenden Verbindungen mit mehr als einem asymmetrischen Kohlenstoffatome wissen, höchst unwahrscheinlich, dass System 4 rechtsdrehend wäre. Ebenso unwahrscheinlich aber ist es, dass 4 der Einwirkung der Kalilauge gegenüber resistent wäre, während 3 davon inaktiviert würde.

Es wird sich übrigens, wie ich hoffe, feststellen lassen, ob das System 3 im Anhydroecgonin irgend welcher Provenienz optisch aktiv ist, oder nicht. Einhorn ¹⁾ hat gezeigt, dass sich das Anhydroecgonin beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure in Tropidin umwandelt. Wenn diese Reaktion ohne Umlagerung vor sich geht, so muss dieses Tropidin im Gegensatz zu dem aus Tropin darstellbaren optisch aktiv sein. Aus der Grösse des spezifischen Drehungsvermögens und dem Vorzeichen desselben wird ein Rückschluss auf die Eigenschaften des Systems 3 im Anhydroecgonin, wohl möglich sein. Sollte aber das Tropidin aus Anhydroecgonin inaktiv sein, so würde zu versuchen sein, ob sich Tropidin aus Tropin in seine Komponenten spalten lässt. Nach der Formel zu urteilen, ist das mehr als wahrscheinlich.

Es liesse sich noch mancherlei anführen, was zur Erkennung der optischen Funktionen der Systeme 3 und 4 führen kann; doch glaube ich mich zunächst mit der Entwicklung dieses Programmes begnügen zu sollen, dessen Mitteilung nur erfolgt, um mir das Recht der Weiterbearbeitung für später zu wahren, da mich fürs erste andere Probleme beschäftigen.

Experimenteller Teil.

Die Darstellung der r-Tropinsäure erfolgte nach dem bewährten Verfahren von Merling (l. c.), wobei aus 20 g Tropin rund 6 g Tropinsäure und etwas mehr als 1 g Ecgoninsäure gewonnen wurden. Die Tropinsäure wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren — Auf-

¹⁾ Berl. Ber. 23, 1339.

lösen in wenig heissem Wasser und Zusatz von kochendem Alkohol bis zur bestehenbleibenden Trübung — in nur schwach gelblichen derben Krystallen erhalten.

Zur Spaltung wurden zunächst Verbindungen der Tropinsäure mit Brucin und Strychnin dargestellt; doch waren diese Salze für den beabsichtigten Zweck nicht zu gebrauchen.

Das Strychninsalz war in Wasser sehr leicht löslich, sodass eine Trennung der eventuell entstandenen d- und l-tropinsäuren Salze unausführbar war. Beim Versuche das tropinsäure Strychnin aus Alkohol umzukrystallisieren, blieb ein Teil ungelöst, derselbe bestand aus reiner Tropinsäure, während aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten freies Strychnin auskrystallisierte. Das Salz war also dissoziiert.

Das Brucinsalz war in Wasser noch leichter löslich; mit Hilfe von Alkohol und Aceton gelang es mir zwar ein krystallisiertes Salz zu erhalten, doch war die daraus abgeschiedene Tropinsäure wie das Ausgangsmaterial inaktiv.

Bessere Resultate wurden mit dem Cinchoninsalz erzielt. Zur Darstellung dieses Salzes wurden auf ein Molekül Tropinsäure zwei Moleküle fein zerriebenes Cinchonin angewendet. Danach berechnete Mengen wurden mit Wasser so lange gekocht, bis nichts mehr in Lösung ging und von dem überschüssigen Cinchonin alsdann abfiltriert. Die wässerige Lösung des Salzes, welche alkalisch reagierte, wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und zur Krystallisation in den Exsiccator gestellt. Zwar erstarrte hierbei allmählich die ganze Masse zu einem Krystallkuchen, an eine Trennung eventuell gebildeten l- und d-tropinsäuren Cinchonins war aber nicht zu denken. Auch in Alkohol war das Salz äusserst leicht löslich, so dass daraus Einzelkrystalle nicht gewonnen werden konnten.

Folgendes Verfahren führte jedoch zum Ziele:

Das tropinsäure Cinchonin wurde in heissem absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmählich heisses Aceton hinzugegeben. Bei einem gewissen Verhältnis der beiden Solventien beginnt bisweilen zunächst die Abscheidung einer harzigen Masse, die beim Rühren allmählich krystallinisch wird, bisweilen scheidet sich auch direkt ein feines, schweres Krystallmehl aus. Es wird alsdann noch reichlich heisses Aceton hinzugegeben, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Salz gesammelt und mit alkoholhaltigem Aceton nachgewaschen.

Aus den ausgeschiedenen Krystallen, wie aus der eingedampften Acetonlösung wurde dann die Tropinsäure in gleicher Weise isoliert. Die wässerigen Lösungen wurden mit überschüssigem Ammoniak ver-

setzt, von dem ausgeschiedenen Cinchonin abgesogen und mit Chloroform so oft ausgeschüttelt, bis letzteres nichts mehr aufnahm. Die von den Krystallen stammende Lösung drehte nach rechts, sie enthielt also l-Tropinsäure, die aus der Acetonlösung herrührende drehte hingegen links und enthielt d-Tropinsäure. Um die Tropinsäuren selbst zu gewinnen, wurden dann die ammoniakalischen Lösungen unter Zusatz überschüssigen Barytwassers eingedampft, bis sie nicht mehr nach Ammoniak rochen und dann von Baryt durch Schwefelsäure befreit. Das ist der schwierigste Teil der Aufgabe, da ein Ueberschuss vermieden werden muss, weil sonst die Tropinsäure, die ja doch auch basischen Charakter besitzt, stets schwefelsäurehaltig wird. Die freie Tropinsäure wird dann noch, wie oben angegeben, aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisiert.

Die aus der Acetonlösung gewonnene d-Tropinsäure, welche ev. mit der aus Ecgonin erhältlichen identisch sein musste, besass nur ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = +6,86^\circ$.

1,0458 g mit Wasser zu 24,9446 ccm bei 20° aufgefüllt, lenkten im 2,2 dm Rohr den polarisierten Lichtstrahl um $38'$ nach rechts ab.

Versuche durch wiederholte Behandlung des Cinchoninsalzes mit Alkohol und Aceton alle krystallisierbaren Bestandteile (l-tropinsaures Cinchonin) zu beseitigen waren von keinem Erfolge. Höher als auf $[\alpha]_D^{20} = +7,4^\circ$ konnte das Drehungsvermögen nicht gebracht werden.

1,4127 g wurden in 10,5983 g Wasser aufgelöst, $\alpha_D = +1,7^\circ$ bei $l = 1,886$, $d = 1,036$.

Die aus dem Krystallmehl dargestellte l-Tropinsäure war zunächst ebenfalls noch nicht rein, wenn sie auch stärker nach links drehte, als die vorige Säure nach rechts. $[\alpha]_D^{20}$ wurde zu $-8,76^\circ$ gefunden.

Von neuem in das Cinchoninsalz verwandelt und aus Alkohol-Aceton krystallisiert stieg $[\alpha]_D$ auf $-12,42^\circ$.

1,452 g wurden in 10,8646 g Wasser aufgelöst. $\alpha_D = -1,517^\circ$ bei $d = 1,036$, $l = 1$ und $p = \frac{145,2}{12,3166}$. Daraus berechnet sich also $[\alpha]_D^{20} = -12,42^\circ$.

Dieser Wert kommt dem berechneten schon so nahe, dass an der Identität der Säure mit der Antipode der Ecgonin-Tropinsäure nicht mehr gezweifelt werden konnte. Sie wurde daher nochmals in das Cinchoninsalz übergeführt und noch dreimal aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert und so endlich rein erhalten, da das Drehungsvermögen nunmehr $[\alpha]_D^{20} = -14,76^\circ$ bis $15,19^\circ$ betrug.

1. 0,507 g wurden mit Wasser zu 24,9446 ccm aufgelöst. α_D betrug im 2 dm-Rohr $-0,6^\circ$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D = \frac{60 \cdot 24,9446}{2 \cdot 50,7} = -14,76^\circ$.

2. 0,8344 g mit Wasser zu 12,9084 g gelöst, zeigten im 2 dm-Rohr $\alpha_D = -2^\circ$. Daraus berechnet sich, da $d = 1,0184$, $[\alpha]_D^{20} = -15,19^\circ$.

Der Schmelzpunkt des aus Wasser in schönen derben Krystallen erhaltenen Präparates lag bei 243° .

Drehungsvermögen des l-tropinsäuren Ammoniums.

Eine Auflösung der Säure in Ammoniak wurde über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

0,7707 g wurden mit Wasser zu 24,9446 ccm bei 20° aufgefüllt. α_D betrug im 2 dm-Rohr $+1^\circ 1'$. Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{30} = +16,46^\circ$.

Das Drehungsvermögen des Ammonsalzes besitzt daher nicht nur entgegengesetztes Vorzeichen, sondern ist auch stärker, als das der freien Säure.

Versuche zur Zerlegung der r-Ecgoninsäure sind zwar ebenfalls bereits angestellt worden, doch haben sie bisher noch keinen Erfolg gehabt, zumal die zur Verfügung stehende Menge sehr gering ist.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Ueber die Bestandteile der Kosoblüten.

Von Dr. phil. Arthur Lobeck aus Görlitz.

(Eingegangen den 1. X. 1901.)

Nachdem durch verschiedene im Leipziger pharmakologischen Institute ausgeführten Untersuchungen die Chemie der Körper der Filixsäuregruppe in wesentlichen Stücken gefördert worden war, erschien es wünschenswert, auch die allem Anschein nach nahe verwandten Kosobestandteile einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Hierbei waren einerseits die Darstellungsmethoden zu berücksichtigen, welche sich bei der Isolierung der Filixbestandteile als sehr brauchbar erwiesen hatten, andererseits aber besonders zu untersuchen, wie sich die reinen Kosostoffe bei der Spaltung mit Natronlauge und Zinkstaub verhielten.

Ein besonderes Augenmerk war ferner auf die neueren Angaben von Daccomo und Malagnini¹⁾ zu richten, welche aus dem bisher

¹⁾ Bulletino chimico-farmaceutico 1897, fasc. XX, 609.