

Antwort auf die Erwiderung von Herrn Halberkann*).

Von A. W. vander Haar.

(Eingegangen den 21. VII. 1914.)

Kurz möchte ich hier nur auf die Erwiderung von Herrn Halberkann, unter Uebergang aller Nebensächlichkeiten, antworten.

Herr Halberkann gibt zu, daß er meinen Aufsatz im Pharm. Weekblad No. 40 (1908), worin ich an der Hand kontrollierbarer Literaturangaben mir die Priorität vorbehielt, als erster Arabinose als Saponinzucker (Polyscias-Saponin) mit Gewißheit dargetan zu haben, nicht gelesen hat. Herr H. schrieb jedoch in seinem Aufsatz „Ueber Assamin usw.“ in der Biol.-chem. Zeitschrift 1909 (S. 5 und 6 des Sonderabdruckes): „vander Haar fand ein solches Saponin in den Blättern von *Polyscias nodosa* und bemerkt dazu irrtümlich, daß hier zum ersten Male Arabinose als Spaltungsprodukt nachgewiesen sei“.

Nachdem ich Herrn H. in meinem Autoreferat (dieses Archiv 251, 642, 643 (1913) auf sein Versehen aufmerksam gemacht hatte, erwartete ich, daß Herr H. jetzt, bevor er seine Erwiderung schrieb, sich von der angegebenen Literatur überzeugte. Statt dessen schreibt Herr H. Seite 188 seiner Erwiderung jedoch nur, daß er augenblicklich nicht nachprüfen könne, ob mein Anspruch gerechtfertigt sei, da ihm die meinerseits angegebene Literatur nicht mehr vollständig zur Verfügung stehe.

Weiter gibt Herr H. an, daß „diese Priorität jedenfalls keine besondere Großtat sei, weil andere vor mir schon von Arabinose sprechen und es diesen wohl auch gelungen wäre, die Arabinose durch die genannten Reaktionen als Spaltling mit Gewißheit aufzufinden“.

Hierzu möchte ich bemerken, daß es sich hier garnicht um eine Großtat handelt, sondern nur darum, auch in Kleinigkeiten der Wahrheit zu dienen, damit nicht, wie es sonst fast immer geschieht, die Priorität verloren geht. Gern gebe ich jedoch Herrn H. zu, daß auch andere vor mir die Arabinose mit Gewißheit „hätten“ dartun können; meines Erachtens kommt es indessen nur auf das „Dartun“ selbst an.

Weiter möchte ich mit einigen Worten den zweiten Teil der Erwiderung, die Sesquiterpen- bzw. Terpenfrage betreffend, unter

*) Dieses Archiv 252, 187 (1914).

Uebergang einiger Behauptungen, die die eigentliche Sache nicht berühren, beantworten, da dieser Teil sich nicht an die erhaltenen Tatsachen anlehnt.

a) Herr H. ist nicht damit einverstanden, daß ich der Angabe von A. Meyer, „die Vermutung Herrn Halberkanns, daß seine Oele würden ein Gemisch aus Sesquiterpenen und Sesquiterpenalkoholen „sein“ können (oder „enthalten“ können), aus Mangel an experimentellen Daten nicht diskutierbar sei“, beistimme.

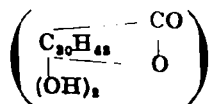
Im Autoreferat dieses Archivs 251, 661 (1913) legte ich jedoch dar, daß die von Herrn H. erhaltenen Daten gar keine Vermutung zulassen, wenigstens nicht eine Vermutung im chemischen Sinne, für welche doch ein, sei es auch ein noch so geringer Anlaß, unbedingt erforderlich ist. Ein solcher lag hier nicht vor, da die C-H-Bestimmungen gar keine Sesquiterpene vermuten lassen. Ich bitte den Leser, die genannten Stellen im Original aufzuschlagen, um sich hierüber ein Urteil zu bilden.

b) Winterstein und Blau fanden, ebenso wie Halberkann, Kohlenwasserstoffe, wie ich schon im Autoreferat angab. W. und B. reden jedoch nicht von Sesquiterpenen oder Terpenen, was sehr begreiflich ist, da ihre C-H-Bestimmungen nicht auf derartige Zusammensetzung hinweisen. Hiermit will ich nicht behaupten, daß es nicht möglich sein könnte, daß hier Sesquiterpene ganz verdeckt vorlagen, wie das auch bei H. möglicherweise der Fall sein könnte; W. und B. sprechen aber diese Möglichkeit natürlich nicht aus.

Uebrigens möchte ich bemerken, daß ich W. und B. nur zitierte, weil sie vor mir Kohlenwasserstoffe fanden, nicht aber weil die von ihnen gefundenen Daten mit Sesquiterpenen oder Terpenen in Einklang stehen (was W. und B. auch nicht behaupteten). Dagegen gibt Sieburg an (dieses Archiv 251, 154—183 [1913]), daß die C-H-Bestimmungen von W. und B. auch auf Terpene passen würden.

c) Herr H. sagt ferner, daß das, was ich gefunden habe, nichts mehr zu schließen zulasse, als seine „Vermutung“. Dem widersprechen aber die vorliegenden Tatsachen; ich bitte auch hier den Leser, die Untersuchung Halberkann's und die meine zu vergleichen.

Ich fand, daß das reine, krystallinische Hederagenin



bei der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrome (nicht durch einfache pyrogene Erhitzung an der Luft, wobei man nicht näher definierbare O-haltige Substanzen erhält), Kohlenwasserstoffe liefert, die sich mit Wasserdampf trennen ließen in einem mit demselben flüchtigen und in einem mit demselben nichtflüchtigen Anteil. Bei dem mit Wasserdampf flüchtigen Teil schloß ich auf ein oder mehrere „Sesquiterpene“, und zwar aus folgenden Gründen (was ich bereits im Autoreferat angab):

1. Nach der elementaren Zusammensetzung, welche genügend auf C_8H_8 stimmte:

		C_8H_8 verlangt:
C = 88,45%	und 88,65%	88,235%
H = 11,13%	11,10%	11,765%
<u>99,58%</u>	<u>99,75%</u>	

2. Nach der Molekulargewichts-Bestimmung nach Beckmann, welche ergab: 205,4. Für $3 \times C_8H_8$ wird 204 berechnet.

3. Nach der Liebermann'schen Probe.

4. Nach dem Geruch, dem Aeußeren und den sonstigen physikalischen Eigenschaften.

5. Die HCl- und Br-Additionen stehen nicht in Widerspruch mit Sesquiterpenen.

Durch 1—5 ist meines Erachtens ein Sesquiterpen, oder ein Gemisch derselben, genügend charakterisiert; ich verweise auf die bekanntesten Forscher auf dem Terpen- bzw. Sesquiterpengebiete.

d) Herr H. erklärt meinen Schluß „das weitere Studium der Saponine ist in die Chemie der Terpene zu verlegen“, für nicht berechtigt, obschon ich klargelegt hatte (dieses Archiv 251, 212 [1913]), daß außer Hederagenin, auch die Sapogenine der Guajacsaponine, des Saponins und des Sapotoxins der Levantischen Saponaria, des Senegins und des Digitonins, analoge Verhältnisse bei der Zinkstaubdestillation zeigen. Herr H. stützt seine Meinung darauf, daß die von mir bei den letztgenannten Stoffen gegebenen vorläufigen Formeln nicht auf Sesquiterpene passen. Beim Durchlesen meiner Arbeit wird Herr H. jedoch ersehen, daß ich bei den fünf letztgenannten Stoffen nicht von Sesquiterpenen sprach, sondern nur auf die genau analogen Verhältnisse hinwies wie bei dem Hederagenin. Mit diesem sehr allgemeinen Schlusse dürfte nicht zu viel gesagt sein.

e) Schließlich erachtet Herr H. die pyrogenen Angriffe für die Aufklärung der Konstitution der Saponine für nicht geeignet.

Hier betritt Herr H. ein Gebiet, um welches es sich noch garnicht handelt. Die innere Konstitution der Terpen- oder Sesquiterpenkerne ist hier noch eine ganz offene Frage; es muß sich bei der inneren Konstitutionsfrage erst herausstellen, inwieweit hier Umsetzungen (Atomanlagerungen usw.) stattfinden. Es handelt sich bei meinen Versuchen zunächst nur darum, Kerne aufzufinden, jedoch welcher Art dieselben sind, nicht. Ich darf in bezug hierauf auf den ausgedehnten Gebrauch der Zinkstaubdestillation im Wasserstoffstrom (nicht der einfachen pyrogenen Erhitzung) aufmerksam machen, z. B. in der Alkaloidchemie, wo dieselbe gute Dienste beim Auffinden von Kernen geleistet hat.

Am Schlusse gebe ich Herrn H. die Versicherung, daß es mir hier und in dem Autoreferate, mit Ausschaltung alles Persönlichen, nur darum zu tun war, zu zeigen, wie die Sachlage sich verhält, um nachheriger Verwirrung vorzubeugen.

Utrecht, den 16. Juli 1914.

Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Schalen im Kakao und in der Schokolade.

Von E. P. Häußler.

(Eingegangen den 23. VII. 1914.)

Eine exakte Methode zur direkten quantitativen Bestimmung der Schalen im Kakao und in der Schokolade gibt es bis jetzt noch nicht. Einige Schokoladefabriken haben Prämien ausgesetzt für die Auffindung einer solchen Methode, sind aber bis jetzt meines Wissens noch nicht in die Lage gekommen, diese Preise auszahlen zu müssen, denn alle die vielen Versuche, die bis jetzt zur Lösung dieser Frage ausgeführt worden sind, haben noch kein einwandfreies Bestimmungsverfahren zutage gefördert. Ich will es unterlassen, alle einschlägigen Arbeiten hier anzuführen und möchte mich nur darauf beschränken, die Methoden zur Bestimmung des Schalengehaltes in zwei Hauptgruppen einzuteilen.

Man hat einerseits empfohlen, die Schalenteilchen mechanisch von den Kotyledonarmassen mittels Schlämmverfahren (unter verschiedenen Bedingungen) zu trennen (Verfahren von Filsinger, Goske u. a.), andererseits versucht, die Unterschiede, die Kotyledonarsubstanz und Schalen in ihrem