

Wissenschaftlicher Teil.

40. L. Vanino und F. Herzer:

Zur Darstellung des Acetylsalicylsäureperoxydes.

Eingegangen am 9. August 1924.

Acetylsalicylsäureperoxyd erhielten seinerzeit in geringer Ausbeute Vanino und Uhlfelder¹⁾. Nach eingehenden Versuchen kann dieselbe, wie wir fanden, bei geeigneter Arbeitsmethode wesentlich gesteigert werden, und wir gestatten uns, darüber zu berichten:

Das entsprechende Chlorid kann hierzu nach bewährter Vorschrift von Anschütz²⁾ aus der Säure und Phosphorpentachlorid dargestellt werden. Da diese Reaktion sehr glatt vonstatten geht, bietet es keine Schwierigkeiten, 94% der berechneten Menge von Chlorid zu gewinnen. Mehrere Versuche unsererseits, das Thionylchlorid, das infolge seiner gasförmigen Reaktionsprodukte sehr bequem ist und infolgedessen vielfach zur Darstellung von Säurechloriden angewendet wird, in diesem Falle heranzuziehen, ergaben keine Vorteile gegenüber der anderen Methode.

Zur Darstellung des Peroxydes wurden zu 60 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd, das mit etwas Pyridin versetzt wurde und in Eis stand, 10 g des Chlorides in wenig Aceton gelöst, unter stetem Schütteln langsam zugetropft. Der entstandene dicke Brei wurde dann scharf abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen in Chloroform gelöst; mit Gasolin daraus gefällt ergab das Reinprodukt 13.3% der Theorie.

Nimmt man statt der gewöhnlichen Eiskühlung Kältemischung und sorgt durch eine Turbine für rationelles Rühren, so kann die Ausbeute weiterhin bis 20% gesteigert werden. Vor allem aber wird letzteres in günstigem Sinne beeinflusst durch Anwesenheit von viel überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in nicht zu verd. Lösung. Auf diese Weise erhält man aus 50 ccm Perhydrol und 10 g Chlorid 39% der berechneten Gewichtsmenge an Reinprodukt; eine weitere Steigerung ließ sich nicht erzielen.

Zur Reinigung wird das Superoxyd in trockenem Zustande entweder aus Benzol umkristallisiert oder in der Kälte in Chloroform gelöst und mit Gasolin ausgefällt. Es läßt sich auch durch Kristallisation aus Alkohol reinigen, jedoch muß dabei sehr vorsichtig gearbeitet werden, da sonst leicht Sauerstoffentwicklung eintritt. Es schmilzt bei 109—110°, beim Erhitzen verpufft es schwach. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt keine Violettfärbung ein.

Von den organischen Peroxyden ist bis jetzt nur das von Pechmann und Vanino zuerst auf einfache Weise dargestellte Benzoperoxyd = Benzoylsuperoxyd medizinisch und technisch verwendet worden. Von A. G. Loewenhardt³⁾ wurde es unter

¹⁾ Pharm. Ztg. 47, 847 (1902).

²⁾ Annal. 367, 172 (1909).

³⁾ E. Merck, Jahresber. 19, 39 (1905); s. a. L. Vanino u. F. Herzer, Arch. d. Pharm. 253, 426 (1915).

anderem als brauchbares Antisepticum empfohlen; auch bei Brandwunden erwies es sich als schmerzstillendes wie auch heilendes Mittel. Acetylsalicylsäureperoxyd ist bis jetzt therapeutisch noch nicht untersucht worden. Bei der eminent schmerzstillenden Wirkung der entsprechenden Säure wäre eine derartige nicht unerwünscht.

41. P. W. Danckwortt und E. Pfau:

(Nach Versuchen mit Tierarzt V. O n d e r k a.)

Über das Schicksal der Blausäure im tierischen Organismus, zugleich eine neue Methode zum Nachweis von Rhodanverbindungen in organischem Material.

(Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu Hannover.)

Eingegangen am 23. Juli 1924.

Bei der Untersuchung auf eine Vergiftung mit Blausäure sind für den Gerichtschemiker zwei Fragen besonders wichtig: Erstens wie lange läßt sich Blausäure nach dem Tode noch nachweisen und zweitens: in welchen Stoff wandelt sich die verschwindende Blausäure um? Was die Beantwortung der ersten Frage anbetrifft, so sind wohl vereinzelt Angaben gemacht worden, methodische Untersuchungen liegen aber nicht vor. H o r n ¹⁾ und H a g e n ²⁾ haben die Umsetzung des Cyankaliums in Organteilen bei Fäulnis studiert, aber extra corpus, so daß sich die Resultate nicht auf beerdigte Leichen werden anwenden lassen. Das eine steht aber fest, daß man schon nach kurzer Zeit Blausäure als solche nicht mehr nachweisen kann. Da wäre es dann überaus wichtig, die zweite oben gestellte Frage zu beantworten, damit man gegebenenfalls aus dem Umwandlungsprodukt auf einen vorher vorhanden gewesenem Gehalt an Blausäure einen Rückschluß ziehen kann.

Im Laufe der Jahre sind darüber die verschiedensten Meinungen geäußert worden. S c h a u e n s t e i n ³⁾ nimmt eine Umwandlung in Ammoniumformiat und weiter in Ammoniak und Kohlensäure an, G a n a s s i n i ⁴⁾ in eine Uroxanthinverbindung bzw. in Xanthin oder Monomethylxanthin, nach A. d e D o m e n i c i s ⁵⁾ soll die Säure zum Teil in Cyanhämoglobin umgewandelt werden und als solches nachweisbar sein. Schließlich hat neben L a n g ⁶⁾ und P o l l a k ⁷⁾ beson-

¹⁾ Einfluß der Fäulnis auf die Zerstörung des Cyankaliums, Inaug.-Diss. Gießen 1909.

²⁾ Über die Umsetzung des Cyankaliums in totem und überlebendem Organ, Inaug.-Diss. Gießen 1910.

³⁾ Nach Chem. Zentralbl. II, 718 (1904).

⁴⁾ Nach Chem. Zentralbl. II, 718 (1904).

⁵⁾ Boll. Chim. Farm. 45, 367 (1906).

⁶⁾ Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. 34, 253 (1894).

⁷⁾ Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 2, 430 (1902).