zu der leichten Zugänglichkeit von reinen Valenzringen mit einer größeren Zahl von Ringatomen.

Wir haben nun dieses Problem erneut aufgegriffen, wobei es uns wider Erwarten auf recht einfache Weise gelungen ist, die lange gesuchten Komplexsalze mit höheren Nebervalenzringen zweiter Art zu erhalten. Man darf allerdings nicht, wie es vielfach geschehen ist, die Metallsalze mit den höheren Diaminen in wässriger Lösung zur Reaktion bringen da die gesuchten Komplexsalze durch Wasser zersetzt werden. Arbeitet man aber in alkoholischer oder ätherischer Lösung, so bilden sie sich recht glatt. Wir haben für unsere Reaktionen bisher die Perchlorate und β -Naphthalinsulfonate der Metalle verwendet, doch werden sich auch andere Salze zur Isolierung der Komplexverbindungen eignen.

Den Kupfersalzen mit Tetramethyldiamin (Putrescin) kommen die ganz normalen Formeln mit 4 zähligen Kupfer

zu. Das Perchlorat ist tiefblau, das β -Naphthalinsulfonat blauviolett gefärbt, so daß ihre Farben mit denen der Äthylendiamin- und Trimethyldiamin-haltigen Komplexsalzen übereinstimmen. Aus Methylalkohol lassen sich die neuen Salze leicht umkristallisieren.

Entsprechende Komplexsalze mit Putrescin leiten sich auch vom Nickel, Zink und Cadmium ab.

Es ist uns auch bereits gelungen, tiefblau gefärbte Kupferkomplexsalze mit Hexamethyldiamin darzustellen:

die also Nebervalenz-9-Ringe enthalten. In ihnen hat Kupfer die für dieses Metall auch sonst charakteristischen Koordinationszahlen 4 und 6.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Chemisches Institut der Universität Bonn.

Paul Pfeiffer (in Gemeinschaft mit
Anneliese Böhm u. Erika Schmitz).

Eingegangen am 24. Juli 1948.

Über einen kristallisierten, Ellagsäure enthaltenden Gerbstoff aus Myrobalanen.

Unter den Gerbstoffen der Myrobalanen (*Terminalia chebula*) ist seit langem die schön kristallisierte Chebulinsäure („Eutannin“) bekannt. Sie besteht aus 1 Mol Glucose, 3 Molen Gallussäure und 1 Mol einer „Spaltsäure“ $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{11}$. Durch fraktionierte Extraktion mit Essigester bei abgestuften pH-Werten und weitere Zerlegung der Fraktionen mit Zinkacetat haben wir aus dem Gerbstoffgemisch der Myrobalanen eine neue, wohlkristallisierte Verbindung isoliert, die aus den gleichen Bausteinen wie die Chebulinsäure besteht, aber — vielleicht an Stelle von 2 Molen Gallussäure — 1 Mol Ellagsäure enthält. Die neue Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 240° ; im Gegensatz zu Chebulinsäure dreht sie negativ (-57° , Äthanol). Die Analyse ergab ein Mol-Gew. von 950, einen Krystallwassergehalt von 15,15%, $\text{C}=43,48$ und $\text{H}=4,42$ für die krystallwasserhaltige und $\text{C}=51,62$ und $\text{H}=3,29\%$ für die wasserfreie Substanz.

Ellagsäure ist als Bestandteil des Gerbstoffgemischs im türkischen Tannin gefunden worden¹⁾. Ihr Vorkommen in vielen anderen Gerbstoffgemischen ist bekannt²⁾. Doch war es bisher nie gelungen, einen definierten Ellaggengerbstoff zu isolieren.

Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Otto Th. Schmidt und Werner Nieswandt.

Eingegangen: am 22. Mai 1948.

¹⁾ Fischer, E. und Freudenberg, K., B. 47, 2485 (1914); Karrer, P., Widmer, R. und Staub, M., A. 433, 288 (1923).
²⁾ Gnam, H., Die Gerbstoffe und Gerbmittel, Stuttgart 1933, S. 193 u. ff.

Über das Vorkommen von Arterenol in den Nebennieren.

In einer vorangegangenen Mitteilung von P. Holtz und H. J. Schumann¹⁾ wurde über pharmakologische Versuche mit Nebennierenextrakten berichtet, deren Ergebnisse dafür sprachen, daß das Nebennierenmark *Arterenol* neben *Adrenalin* in größerer Menge enthält: so wirkten an der Katze gegen Adrenalin ausgewertete Nebennierenextrakte am Kaninchen deutlich schwächer *hyperglykämisch* als blutdruckäquivalente Adrenalinmengen. Frühere Versuche²⁾ hatten ergeben, daß *Arterenol* im Vergleich mit Adrenalin bei mindestens gleicher *Blutdruck*wirksamkeit eine 15—20fach schwächere Wirkung auf den *Blutzuckerspiegel* besitzt. Die hyperglykämische Wirksamkeit der aus Rinderneben-niere gewonnenen Extrakte und Dialysate entsprach derjenigen eines aus 70—75% *Adrenalin* und 25 bis 30% *Arterenol* bestehenden *Gemisches*. Versuche an Katzen zeigten dann, daß die bei einer *Carotissinusentlastung* an Milz und Darm auftretenden Effekte nicht durch eine *Adrenalin*-ausschüttung aus den Nebennieren verursacht sein konnten, hingegen mit der Annahme einer Ausschüttung *hormonalen Arterenols* vereinbar waren³⁾. Die durch die Ergebnisse der *pharmakologischen* Untersuchungen nahegelegte Folgerung, das Nebennierenmark enthalte außer Adrenalin zu etwa 25—30% *Arterenol* als selbständigen, bisher nicht bekannten *hormonalen Faktor*, bedurfte einer Bestätigung und Fundierung durch *chemische* Untersuchungen.

Schon die ersten, vor fast 50 Jahren unternommenen Versuche zur Isolierung von *Adrenalin* aus Nebennieren geben Anhaltspunkte für die Vermutung, daß die biologische Wirksamkeit des Nebennierenmarks nicht nur auf seinem Gehalt an *Adrenalin* beruht. O. v. Fürth⁴⁾ erhielt bei der Methylimid-Bestimmung seines „*Adrenalins*“ statt 8,2% nur 5,19- bzw. 4,79% CH_3 .

Arterenol

Adrenalin

Wir gewannen nach der von J. J. Abel⁵⁾ angegebenen Methode aus 1430 g Rinder-Nebennieren 4 g Rohadrenalin. Es enthielt noch 71% Asche. Zur Aufteilung in mehrere kristalline Fraktionen wurde 1 g Rohprodukt in 10%iger HCl gelöst und mit einer gesättigten Lösung von $\text{KH} \cdot \text{CO}_3$ in geringem Überschuß versetzt. Die Hauptmenge der Asche fiel sofort aus, nach 40 Stunden (H_2 -Atmosphäre) kristallisierten 350 mg eines 17% Asche enthaltenden Gemisches aus (*Fraktion A*), nach weiteren 24 Stunden 77 mg eines fast aschefreien Kristallpulvers (*Fraktion B*). Auf Grund des nach van Slyke bestimmten Aminostickstoffes mußte *Fraktion A* 18,2%, *Fraktion B* 31,5% *Arterenol* enthalten (s. Tab. 1).

Das Ergebnis der Auswertung von *Fraktion A* und *B* gegen blutdruckäquivalente Mengen *Adrenalin* in Blutzuckerversuchen an Kaninchen zeigt die Tabelle 2. *Fraktion B* war in gewichtsgleicher Menge am Blutdruck etwas wirksamer als reines *Adrenalin*.

Tabelle 1. Aminostickstoff der aus Nebennieren gewonnenen Hormonkristallisate: *Fraktion A* und *B* (auf aschefreie Substanz berechnet).

	% Aminostickstoff		% Arterenol ber. aus NH_2 - Stickstoff
	gef. nach van Slyke	ber. f. Arterenol	
Fraktion A	1,52	8,28	18,2
Fraktion B	2,60		31,5

Die verschiedene *pharmakologische* Wirksamkeit der beiden Hormonfraktionen steht im Einklang mit den *chemischen* Befunden: die an Aminostickstoff und *Arterenol* ärmere *Fraktion A* ist hyperglykämisch