

JOSEF HERZIG

Im September 1923 überreichten die Schüler, Freunde und Kollegen Josef Herzigs ihm anlässlich seines siebenzigsten Geburtstages eine Festschrift als äußeres Zeichen der Ehrung. Damals lag der Gedanke ihnen allen fern, daß sie den rüstigen, lebensfrohen Mann, der sich bis zum letzten Moment seiner lehramtlichen Tätigkeit, der Forschung und dem Unterricht mit gleicher Unermüdlichkeit gewidmet hatte, so bald verlieren würden. Den Herzig Nahestehenden war es zwar bekannt, daß Herzigs Gesundheit seit einiger Zeit bereits erschüttert war, aber die stets zutage tretende Elastizität des Jubilars verhinderte sie, an eine ernstliche Gefahr zu denken. Um so schwerer traf alle am 4. Juli die Nachricht, daß Herzig plötzlich nach kaum vierundzwanzigstündiger Krankheit verschieden sei. Mit Herzig hat uns ein Mann verlassen, der als einer der erfolgreichsten Repräsentanten der in Österreich durch Hlasiwetz gegründeten Schule sich der Erforschung der Naturprodukte auf analytischem Wege gewidmet hatte, und der auf diesem von ihm mit größter Vorliebe gepflegten Gebiete dank seiner hervorragenden Forscher-Eigenschaften, seines Eifers, seiner Ausdauer und nicht zuletzt infolge seiner glücklichen Veranlagung — es kam ihm niemals auf äußere Ehren und Erfolge, sondern stets nur auf das rein wissenschaftliche Ergebnis seiner Tätigkeit an — große und ausschlaggebende Resultate erzielt hat.

Josef Herzig, geboren zu Sanok (Galizien) am 25. September 1853 als Sohn eines Gutsbesitzers, besuchte das Gymnasium in Breslau und nachher in Wien, woselbst er dann sein ganzes Leben verbrachte. Er bezog im Herbst 1874 die Wiener Universität, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Ostern 1875 begab er sich nach Berlin, woselbst er begeisterter Hörer A. W. Hofmans wurde. Ostern 1876 bezog dann Herzig die Universität Heidelberg und arbeitete dort unter R. Bunsens Leitung im Laboratorium. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß beide hervorragenden Forscher auf Herzigs wissenschaftliche Denkungsweise einen großen Einfluß ausgeübt hatten. Unbedingt trifft dies bei Bunsen zu, von dem Herzig stets mit der größten Verehrung und Dankbarkeit sprach. Es ist wohl sehr gut denkbar, daß die große Genauigkeit und Exaktheit, die Herzig bei allen seinen Arbeiten auszeichnete, durch Bunsens, des exakten Analytikers, Beispiel mitbeeinflusst war. Ostern 1877 kehrte Herzig an die Universität Wien zurück und arbeitete am I. Chemischen Universitäts-Laboratorium, dessen Vorstand inzwischen v. Barth geworden war, weiter. Unter der Leitung des genannten vortrefflichen Mannes, der zu der Zeit wohl der hervorragendste



Yerkes

Vertreter der Hlasiwetzschens Schule war, führte Herzig¹⁾ auch seine Doktorarbeit aus. Der Geist, der in diesem Laboratorium herrschte, sowie die Männer, die zu der Zeit dort tätig waren, wurden für die wissenschaftliche Entwicklung des jungen strebsamen Mannes von ausschlaggebender Bedeutung. Durch seinen Lehrer wurde er mit der von Hlasiwetz in Österreich inaugurierten Forschungsrichtung, die sich der Untersuchung der Naturprodukte widmete, bekannt. Er lernte aber nicht nur die Arbeitsziele kennen, sondern auch die Anwendung mancher Arbeitsmethoden, deren Kenntnis für seine weitere Lebensarbeit von großer Bedeutung wurde. Es sei hier nur auf die Kalischmelze verwiesen, die v. Barth meisterhaft handhabte. Nicht nur durch seinen Lehrer erhielt Herzig zahlreiche Anregungen, auch die Assistenten sowie eine Reihe von Kollegen beeinflussten den Entwicklungsgang des jungen Forschers aufs wohlthätigste. Es sei hier zunächst auf H. Weidel verwiesen, der zu der Zeit mit seinen Studien über die Verbindungen aus dem animalischen Teer beschäftigt war, an denen auch Herzig²⁾ Anteil nahm. Ferner muß G. Goldschmiedt genannt werden, der gemeinsam mit Herzig über das Verhalten der Calciumsalze der drei isomeren Oxy-benzoensäuren und der Anissäure³⁾ bei der trocknen Destillation arbeitete, und dessen im Jahre 1883 in Angriff genommenen Untersuchungen über das Papaverin in der späteren Zeit auf die Arbeitsrichtung Herzigs zweifellos nicht ohne Einfluß waren. Ferner müssen erwähnt werden Ciamician, der später so berühmt gewordene italienische Chemiker, der ebenfalls der Wiener Schule entstammt, sowie vor allem S. Zeisel, Herzigs Altersgenosse, der durch mehr als ein Dezennium mit Herzig gemeinsam wissenschaftlich tätig war und mit dem Herzig während seines ganzen Lebens durch das Band der innigsten Freundschaft verknüpft war. Zu dem Freundeskreis zählten noch L. Haitinger und O. Bernheimer. Ihm schloß sich später R. Wegscheider an. Die freundschaftlichen Bande, die diese Männer miteinander verknüpften, überdauerten alle Stürme des Lebens, den Weltkrieg miteingerechnet.

Im Jahre 1881 nach erfolgter Promotion wurde Herzig Assistent am I. Chemischen Universitäts-Laboratorium. Er nahm sich der mit dieser Stellung verbundenen Agenden mit dem für sein Wesen charakteristischen Eifer und Ernst an. Es dürfte kaum je einen Assistenten gegeben haben, der sich seinen Studenten mehr und unermüdlicher gewidmet hätte. Stets, zu jeder Stunde und in jeder Frage konnten sich die jungen Leute an ihn wenden, sie konnten sicher sein, immer die gewünschte Auskunft, den notwendigen Rat oder die erforderliche Hilfe zu erhalten. Obgleich mit der Assistentenstellung eine große Arbeitslast verbunden war, erlitt Herzigs wissenschaftliche Betätigung durch diese keine Einbuße. Sein nimmermüder Arbeitswille, seine große Arbeitskraft und seine Konzentrationsfähigkeit setzten ihn in die Lage, nach der Unterrichtstätigkeit des Tages sich in den Abend- und Nachtstunden seinen experimentellen Arbeiten, die ihm den weitaus größten Teil seines Lebensinhaltes bedeuteten, mit frischen Kräften zu widmen.

Nach dem plötzlichen Tode des 1891 als Nachfolger v. Barths berufenen H. Weidel (7. Juni 1899) leitete Herzig, der sich 1887 als Privat-

¹⁾ Sitzber. Akad. d. Wiss. Wien 78, II. Abt., Juli-Heft [1878].

²⁾ M. 1, 1 [1880]; siehe auch M. 6, 976 [1885].

³⁾ M. 3, 126 [1882].

dozent habilitiert hatte und 1897 zum a. o. Professor ernannt worden war, zunächst selbständig und allein, dann gemeinsam mit R. Wegscheider unter der formalen Oberleitung von Ad. Lieben durch drei Jahre das I. Chemische Universitäts-Laboratorium. Als dann im Sommer 1902 Wegscheider zum Vorstand des Laboratoriums ernannt wurde, erhielt Herzig unter Enthebung von den Adjunkten-(Assistenten-)Agenden einen vollständig selbständigen Lehrauftrag für Pharmazeutische Chemie zugewiesen. Herzig war dann bis zu seinem im 70. Lebensjahr erfolgten Übertritt in den dauernden Ruhestand (Herbst 1923) Vertreter der Pharmazeutischen Chemie an der Universität Wien. Wenn er auch im Jahre 1913 zum ordentlichen Professor der Pharmazeutischen Chemie ernannt wurde, so war es ihm doch nie vergönnt, über ein eigenes Institut zu verfügen. Er hielt seine Übungen stets an dem unter Wegscheiders Leitung stehenden I. Chemischen Universitäts-Laboratorium ab. Herzig wies oft darauf hin, daß die dadurch geschaffene unklare Lage nur dank der konziliannten Natur Wegscheiders und der guten persönlichen Beziehungen der beiden Männer zu keinerlei Disharmonie führte. Er empfand es aber trotzdem stets als einen großen Nachteil, daß er niemals über die Behelfe eines Institutes vollständig frei verfügen konnte. Es ist wohl menschlich nur zu sehr verständlich, daß Herzig, dem vielfach berufliche Enttäuschungen nicht erspart blieben, gerade das, was er nicht erreichen konnte, als besonders erstrebenswert erschien. Es muß aber, um von Herzigs Persönlichkeit keine falsche Vorstellung zu machen, betont werden, daß er niemals von Bitterkeit erfüllt war, daß er sich durch unerfüllte Hoffnungen, durch manche für ihn ungünstige Entscheidung niemals aus seiner Ruhe bringen ließ, daß er sich vielmehr stets unermüdet und mit größter Ausgeglichenheit seiner Arbeit, seinem Allheilmittel, widmete. Es wirkt geradezu erschütternd, wenn man sieht, wie Herzig, der sich niemals Ruhe gegönnt hatte, auch nachdem er im Sinne des österreichischen Hochschulgesetzes — unter Verzicht auf das Ehrenjahr — in den Ruhestand getreten war, sich dieser wohlverdienten Ruhe nur ganz kurze Zeit erfreuen konnte. Es macht den Eindruck, als hätte diese Ruhe, dieser Mangel der ihm so gewohnten Arbeit auf seinen Organismus nicht wohlthuend gewirkt, als hätte dieser Mann, der auf eine stetige wohlgeordnete Arbeit eingestellt war, sich in die plötzliche Muße nicht hineinfinden können, obwohl er sich durch Betätigung seiner künstlerischen Neigungen und durch Lektüre sowohl der Fachliteratur als auch sonstiger literarischen Werke, für die er sein ganzes Leben hindurch das größte Interesse gehabt hatte, reichliche Beschäftigung zu verschaffen wußte.

Der ersten Arbeitsperiode Herzigs entstammt eine Reihe kleinerer, mit älteren Fachgenossen gemeinsam ausgeführter Arbeiten. Die Untersuchungen, die Weidel gemeinsam mit Herzig über die Verbindungen aus dem animalischen Teer angestellt hatte, und in deren Verlauf sich die beiden Gelehrten der Erforschung des Lutidins gewidmet hatten, sowie die Untersuchung über das Verhalten der Calciumsalze der drei Oxy-benzoensäuren und der Anissäure bei der trocknen Destillation, die G. Goldschmiedt gemeinsam mit Herzig ausgeführt hatte, wurden bereits erwähnt. Hier sollen auch die von v. Barth gemeinsam mit Herzig angestellten, der Erforschung der Bestandteile der *Herniaria*⁴⁾ gewidmeten Versuche erwähnt

⁴⁾ M. 10, 156 [1889].

werden. Im Verlaufe derselben wurde neben verschiedenen Extraktivstoffen Herniarin, das ist der Methyläther des Umbelliferons, erhalten, ferner ein Glykosid mit ähnlichen Eigenschaften und ähnlicher toxischer Wirkung wie das Saponin, welches aber bei der Spaltung mit Salzsäure neben Zucker eine Substanz lieferte, die um ein Atom Sauerstoff reicher ist als das Sapogenin und demnach als Oxy-sapogenin bezeichnet wurde. Einige weitere kleinere Arbeiten⁶⁾, die für Herzigs Entwicklung von geringerer Bedeutung waren, sollen nicht näher besprochen werden.

Schon im Jahre 1881 widmete sich Herzig selbständig der Untersuchung einer Reihe von Abbauprodukten eines Naturkörpers, des Guajac-Harzes, mit dessen Erforschung er sich in der Folgezeit zu wiederholten Malen beschäftigte, und zu dessen Aufklärung er wesentlich beitrug. Schon damals zeigten sich Herzigs charakteristische Eigenschaften, sein experimentelles Geschick und seine Beharrlichkeit in der Verfolgung von einmal in Angriff genommenen Problemen. Bereits in der ersten Mitteilung⁶⁾ konnte er darauf hinweisen, daß das bei der trocknen Destillation des Guajac-Harzes neben Guajacol und Pyroguajacin auftretende Guajol Tiglinaldehyd ist.

Ähnlich wie diese Arbeit bewegten sich auch in der Folgezeit die meisten Untersuchungen Herzigs auf dem Gebiete der Naturprodukte. Die analytische Erforschung von in der Natur vorkommenden Stoffen bildete für ihn stets die reizvollste Aufgabe. Seiner großen Beobachtungsgabe, seinem unermüdlichen Fleiße, der Hingabe und Ausdauer, mit der er einmal in Angriff genommene Probleme weiter verfolgte, war es vergönnt, auf diesem schwierigen Gebiete reiche Erfolge zu erzielen. Es soll aber nicht verhehlt werden, daß er für die Lösung der synthetischen Seite der Probleme weniger glücklich veranlagt war. Vielleicht, daß für ihn mit der auf analytischem Wege möglichst weitgeführten Klärung der Fragen das Interesse an diesen erschöpft oder zumindest in der Hauptsache befriedigt war, vielleicht auch, daß in seinem Wesen die für die synthetische Forschung so wichtige Phantasie weniger gut ausgebildet war, jedenfalls aber hat der Mangel an den erforderlichen äußeren Hilfsmitteln wesentlich dazu beigetragen, daß er sich diesem Teil der Forschung nicht oder nur selten widmete, so daß er häufig auch nicht den vollen äußeren Erfolg seiner Tätigkeit genießen konnte. Herzigs große Vorliebe für die Erforschung der Naturprodukte hatte aber keine Einseitigkeit zur Folge, er widmete sich vielmehr auch in einer Reihe von seinen Untersuchungen der Erforschung einzelner Klassen von aromatischen Verbindungen. Allerdings handelte es sich auch in diesen Fällen fast stets um Stoffe, die mit den Naturprodukten in genetischer Beziehung standen und deren Aufklärung folglich auch für die Bearbeitung der Probleme der Naturstoffe mit von Wert war.

In innigem Zusammenhange mit der Feststellung der Natur des Guajols standen auch die Untersuchungen Herzigs über die Guajaconsäure und die Guajac-Harzsäure, die beide Bestandteile des Guajac-Harzes darstellen. Aus ersterer⁷⁾ konnte bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine Verbindung erhalten werden, die Herzig mit dem von ihm aus Guajacol bereiteten Dinitro-guajacol⁸⁾ identifizieren konnte, wodurch der Beweis er-

⁶⁾ M. 1, 664 [1880]; Barth und Herzig, M. 1, 807 [1880], 2, 192, 398, 410 [1881], 9, 586 [1888].

⁷⁾ M. 3, 118 [1882].

⁷⁾ M. 3, 822 [1882].

⁸⁾ M. 3, 825 [1882].

bracht war, daß in der Guajaconsäure der Guajacol-Rest präformiert enthalten ist. In den Jahren 1897—1898 hat dann Herzig gemeinsam mit F. Schiff das Studium der Guajac-Harzsäure⁹⁾ neuerlich aufgenommen. Sie konnten zeigen, daß in der Guajac-Harzsäure von der Formel $C_{20}H_{26}O_4$ zwei Methoxyl- und zwei Hydroxylgruppen enthalten sind, und daß auch dem aus derselben neben Guajacol entstehenden Pyroguajacin nicht die ihm von Wieser zugeschriebene Formel zukommt, sondern daß es als Monomethoxy-monooxy-guajan, $C_{12}H_{10}(OCH_3)(OH)$, aufzufassen ist. Sie nehmen an, daß das Guajacol und das Pyroguajacin neben vier Atomen Wasserstoff aus der Guajac-Harzsäure entstehen. Ergebnisse, die Schroeter, Lichtenstadt und Irineu¹⁰⁾ im Jahr 1918 erhielten, stellen im wesentlichen eine Bestätigung der Angaben von Herzig und Schiff dar. Nur bezüglich der Analysenformel kamen die drei Forscher zu einem etwas abweichenden Resultat, indem sie den Beweis erbrachten, daß der Guajac-Harzsäure an Stelle der von Herzig und Schiff aufgestellten Formel eine von Doebner herrührende, um zwei Wasserstoffatome ärmere zukommt.

Handelte es sich bei den bisher besprochenen Arbeiten um verhältnismäßig einfache oder wenig umfangreiche Probleme, so beziehen sich die jetzt zu besprechenden Untersuchungen Herzigs auf ein viel umfangreicheres und bedeutsameres Arbeitsgebiet, auf welchem es ihm vergönnt war, die zur Aufklärung desselben in Angriff genommenen Versuche erfolgreich zu Ende zu führen. Für Herzigs Wesen war das große Selbstvertrauen charakteristisch, mit dem er sich im Jahr 1884 der Untersuchung der in der Natur vielfach vorkommenden gelben Pflanzenfarbstoffe zuwendete. Er ließ sich von der Inangriffnahme seiner Untersuchungen nicht abhalten durch den Umstand, daß auf diesem Gebiete zu der Zeit bereits Liebermann, allerdings mit nicht viel Erfolg, tätig war. Er wendete sich vielmehr mit größtem Eifer und mit vollem Vertrauen in seine Beobachtungsgabe und Kritik den erwähnten natürlichen Farbstoffen zu. Hat auch die praktische Bedeutung dieser Körperklasse in der Folgezeit durch Auffindung zahlreicher synthetischer Farbstoffe viel an Bedeutung verloren, so hat sie doch ihr theoretisches Interesse behalten, da sich durch die Untersuchungen von R. Willstätter herausstellte, daß die Blütenfarbstoffe mit den gelben natürlichen Pflanzenfarbstoffen konstitutionell verwandt sind.

Bei der Untersuchung des Quercetins und seines Glykosids, des Quercitrins¹¹⁾, mit denen sich Herzig zunächst beschäftigte, wendete er zum erstenmal eine Methode an, der er sich später auch in anderen Fällen mit Erfolg bediente, und die auch anderen Autoren sehr gute Früchte trug. Die glänzenden Resultate, die Tiemann bei der Untersuchung von in der Natur vorkommenden methylierten Abkömmlingen der Protocatechusäure, beziehungsweise G. Goldschmidt bei der Erforschung des Papaverins, eines in vollständig methyliertem Zustande in der Natur vorliegenden Alkaloids erzielt hatten, brachten nämlich Herzig auf den glücklichen Gedanken, Pflanzenstoffe mit freien Hydroxylgruppen zunächst vollständig zu alkylieren und dann durch systematisches Studium dieser weniger empfind-

⁹⁾ B. 30, 378 [1897]; M. 18, 714 [1897], 19, 95 [1898]; B. 52, 260 [1919].

¹⁰⁾ B. 51, 1587 [1918].

¹¹⁾ M. 5, 72 [1884], 6, 863 [1885], 9, 537 [1888], 12, 172 [1891]; mit v. Smoluchowski: M. 14, 53 [1893], 15, 683 [1894], 16, 312 [1895]. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen stehen auch M. 6, 884 [1885], 8, 227 [1887].

lichen Abkömmlinge eine Aufklärung ihrer Konstitution zu erzielen. Diese Idee erwies sich als äußerst fruchtbar, indem in zahlreichen Fällen durch Untersuchung der alkylierten Abkömmlinge Spaltprodukte erhalten werden konnten, die die Lösung der jeweils vorliegenden Probleme ermöglichten, während die Spaltung der die freien Hydroxylgruppen enthaltenden Naturprodukte viel weniger günstig verlief.

Beim Äthylieren des Quercetins entstand ein äthyliertes Derivat, welches, mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf 100° erhitzt, eine Kaliumverbindung gab, die intensiver gelb gefärbt war als das Äthylprodukt selbst, die aber in den entsprechenden Äther nicht übergeführt werden konnte. Es zeigte sich dann, daß die Reaktion ganz anders verläuft, wenn man das möglichst vollständig äthylierte Quercetin mit der alkoholischen Lauge im Rohr auf 140—150° erhitzt. Aus der hierbei entstehenden wasserhellen Lösung konnte Herzig zunächst Diäthyl-protocatechusäure isolieren neben einem Produkt, das, mit Salzsäure behandelt, die Phloroglucin-Reaktion gab. Dieses Spaltprodukt haben dann 1902 A. G. Perkin und Allison¹²⁾ als Phloroglucin-monomethyläther erkannt. Herzig stellte im Verlauf der Untersuchung des Quercetins weiterhin fest, daß die nicht äthylbaren oder methylierbaren Quercetin-Derivate noch acetylierbar sind. Das Studium des Acetylderivates des Quercetins zeigte, daß die Zahl der in dieses einführbaren Acetylgruppen gleich ist der Summe der Alkyl- und Acetylgruppen in dem Acetylierungsprodukt des möglichst vollständig alkylierten Quercetins. Um die Ergebnisse der Untersuchung des Quercetins zu stützen, wendete sich Herzig auch dem Studium des Rhamnetins¹³⁾ zu. Es zeigte sich, daß das Methyl-rhamnetin mit dem Methyl-quercetin identisch ist, während Äthyl-rhamnetin und Äthyl-quercetin sich als verschieden erwiesen. Herzig zog aus seinen Beobachtungen den Schluß, daß das Rhamnetin ein Methylderivat des Quercetins sei. Tatsächlich konnte er auch durch Behandlung des Rhamnetins mit Jodwasserstoffsäure Quercetin erhalten. So weit waren Herzigs Versuche gediehen, als er aus den Literaturangaben einen gewissen Parallelismus in den Eigenschaften der Quercetin-Derivate und den Reaktionen des Euxanthon herauslesen zu können glaubte.

Da nun zu der Zeit die Konstitution des Euxanthon durch die Untersuchungen von Baeyer¹⁴⁾ und die schönen Arbeiten von Graebe¹⁵⁾ so ziemlich aufgeklärt war, so schien es Herzig wünschenswert, die Beziehungen der erwähnten zwei Körperklassen zueinander näher zu untersuchen¹⁶⁾. Besonders auffällig war nach Herzigs Ansicht der bei beiden Verbindungen beim Acetylieren auftretende Farbenumschlag, indem sowohl das gelbe Quercetin als auch das gelbe Euxanthon ganz weiße Acetylivate geben. Herzig legte als einer der ersten großes Gewicht auf die Farbigkeit beziehungsweise Nichtfarbigkeit stickstoff-freier phenolischer Verbindungen und brachte diese Eigenschaft mit der chemischen Konstitution der betreffenden Verbindungen in Zusammenhang. Er zog bereits 1891 für das von ihm bei der Behandlung von Euxanthon mit Jodäthyl erhaltene Alkylierungsprodukt, für den gelben Monoäthyläther des Euxanthon, eine chinoide Struktur

¹²⁾ Soc. 81, 471 [1902]. ¹³⁾ M. 6, 889 [1885], 9, 548 [1888], 10, 561 [1889].

¹⁴⁾ A. 155, 259 [1870].

¹⁵⁾ B. 15, 1675 [1882], 16, 862 [1883]; A. 254, 265 [1889].

¹⁶⁾ M. 12, 161 [1891], 13, 411 [1892]; siehe auch mit Klimosch, B. 41, 3894 [1908]; M. 30, 527 [1909]; sowie mit Stanger, M. 35, 49 [1914].

in Betracht. Dieser gelbe Äther des Euxanthon verhält sich gegen Alkali analog wie der gelbe Äther des Quercetins, indem er darin ebenfalls unlöslich ist und eine unlösliche Alkaliverbindung liefert, die sich genau so verhält wie die der Alkyl-quercetine. Endlich entsteht auch aus dem gelben Euxanthon-monoäthyläther bei der Acetylierung durch den Ersatz des Wasserstoffatoms der in demselben noch vorhandenen Hydroxylgruppe eine weiße Verbindung. Während es Herzig aber zu der Zeit nicht gelingen wollte, das Quercetin vollständig zu alkylieren, konnte er aus dem gelben Euxanthon-monoäthyläther durch wiederholtes Behandeln mit Jodäthyl und Kali den bereits von Graebe und Ebrard beschriebenen weißen Diäthyläther erhalten. Sehr interessant gestaltete sich dann das Studium der Einwirkung von alkoholischer Lauge und Schwefelsäure auf das weiße Diäthyl-euxanthon. Beim Erhitzen mit alkoholischer Lauge im Rohr unter Bedingungen, die beim möglichst vollständig alkylierten Quercetin zur Spaltung des Moleküls geführt hatten, entstand hier lediglich der gelbe Monoäthyläther des Euxanthon. Das Erhitzen mit konz. Schwefelsäure führte hingegen zu einem mit diesem isomeren weißen Monoäthyläther des Euxanthon. Da Euxanthon gegen Alkali sich als sehr widerstandsfähig erwiesen hatte, während Quercetin von demselben sehr leicht zerlegt wurde, meinte Herzig, daß man beiden Körpern trotz der vielen Analogien im Verhalten doch nicht die analoge Konstitution zuschreiben könne. Er betonte aber gleichzeitig, daß die Differenz im Verhalten doch kleiner ist, als dies im ersten Moment scheint, und daß dementsprechend das Euxanthon vielleicht nur einer kleinen Umformung bedürfe, um die leichte Zersetzlichkeit des Quercetins zu erlangen. Nach Baeyer zersetzt sich die Euxanthonensäure in alkalischer Lösung bereits an der Luft. Herzig meinte also, daß sie vielleicht schon ein entsprechend umgeformtes Euxanthon-Derivat darstelle. Ihr Verhalten gegen Alkali konnte aber nach Versuchen von Herzig mit einer nahen Verwandtschaft zum Quercetin nicht in Einklang gebracht werden, da der Mechanismus der durch Sauerstoff in alkalischer Lösung bewirkten Oxydation viel zu kompliziert ist, um analog dem Zerfall der Quercetin-Derivate gedeutet werden zu können. Ferner wurde das Tetraäthyl-euxanthon durch alkoholisches Kali zwar bei 150—160° angegriffen, die Reaktion führte aber nicht zu einem Phenol und einer Oxy-säure. Trotz dieses negativen Ergebnisses betont Herzig, daß es übereilt wäre, nunmehr jede Verwandtschaft zwischen den beiden Körperklassen zu bestreiten.

Die sorgfältige Untersuchung der verschiedenen Alkyl-, Acetyl- und Alkyl-acetyl-Derivate des Quercetins unter Anwendung der inzwischen von Zeisel ausgearbeiteten Alkoxy-Bestimmungsmethode und Ermittlung des Acetylgehaltes ergab, daß in dem Acetyl-alkyl-quercetin auf einen Acetylrest vier Alkylgruppen enthalten sind, und daß dem Quercetin dementsprechend die für dasselbe seinerzeit von Löwe aufgestellte Formel $C_{15}H_{12}O_7$ zukommen dürfte.

Die Frage nach der Molekulargröße war aber noch abhängig von der Rolle, die dem acetylierbaren, nicht aber alkylierbaren Sauerstoffatom zugeschrieben wird. Ursprünglich glaubte Herzig, daß ähnlich wie dies Buschka¹⁷⁾ für das Gallein annahm, auch im Falle des Quercetins zwei Chinon-Sauerstoffatome vorliegen, deren Acetylierung auf dem Übergang in ein

¹⁷⁾ B. 14, 1327 [1881].

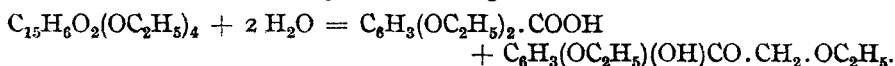
Hydrochinon beruht. Die besprochenen Beobachtungen beim Euxanthon zeigten aber, daß diese Annahme und die durch dieselbe bedingte Verdopplung des Moleküls nicht notwendig ist, daß vielmehr die einfache Löwesche Formel zutreffen dürfte, wofür auch Molekulargewichts-Bestimmungen sprachen. Es mußte lediglich vorausgesetzt werden, daß im Molekül eine Hydroxylgruppe enthalten ist, die zwar acetylierbar, aber nicht alkylierbar ist. Die Löwesche Formel modifizierte Herzig nur insofern, als er dem Quercetin die um zwei Atome Wasserstoff ärmere Formel $C_{15}H_{10}O_7$ zuschrieb. Die analytische Untersuchung des Quercitrins zeigte dann, daß auch dieses Glykosid mit der neuen Quercetin-Formel in guter Übereinstimmung steht, indem es bei Zugrundelegung der Herzigschen Quercetin-Formel in eine Molekel Quercetin und eine Molekel Rhamnose zerfällt.

Auch die Ergebnisse, die Schmid¹⁸⁾ bei der Untersuchung des Fisetins erhalten hatte, konnte Herzig mit der modifizierten Löweschen Formel des Quercetins in Einklang bringen. Es mußte bloß angenommen werden, daß das Fisetin ein Sauerstoffatom weniger enthält als das Quercetin, daß letzteres also ein Oxy-fisetin darstellt. Mit Rücksicht auf die in dieser Annahme enthaltene nahe Verwandtschaft des Fisetins zum Quercetin unterwarf Herzig auch das Fisetin¹⁹⁾ einer genauen Untersuchung. Hierzu veranlaßten ihn auch die Beobachtungen Schmid's, der beim Fisetin im Gegensatz zu den Ergebnissen der Untersuchungen des Quercetins durch Herzig festgestellt hatte, daß alle vorhandenen Hydroxylgruppen ebenso leicht durch die Alkylierung nachweisbar sind als durch die Acetylierung, und daß das nicht weiter acetylierbare Alkylderivat im Gegensatz zum weißen Acetylderivat gelb ist. Herzig konnte nun feststellen, daß tatsächlich in das Fisetin ebensoviele Alkylgruppen eintreten als Acetylreste, daß aber das entstandene Alkylderivat nach entsprechender Reinigung ähnlich dem Acetylprodukt vollständig weiß erhalten wird. Er betonte, daß das Fisetin eine Zwischenstellung zwischen Quercetin und Euxanthon einnehme. Alle drei sind in vollkommen alkyliertem oder acetyliertem Zustande keine Farbstoffe. Diese Eigenschaft wird nach Herzigs Ansicht durch ein Hydroxyl bedingt, welches sich entweder in einer bestimmten Stellung befindet oder in irgend einer Weise einer Umlagerung fähig ist. Als nun Herzig auf die Alkyl-fisetine alkoholische Lauge einwirken ließ, zeigte es sich, daß die Zersetzung schon am Rückflußkühler glatt und fast quantitativ, und zwar unter Bildung von Dialkyl-protocatechusäure und einer phenolischen Verbindung vor sich gehe. Das letztgenannte Spaltstück enthielt zwei Alkoxygruppen neben einem freien alkylierbaren Hydroxylrest und wurde von Herzig als Dimethyl- bzw. Diäthyl-fisetol bezeichnet. Das Fisetol enthält folglich drei Hydroxylgruppen, während das vierte Sauerstoffatom als einer Carbonylgruppe zugehörig erkannt wurde.

Die beiden aufgefundenen Spaltprodukte enthielten alle 15 Kohlenstoffatome des Kohlenstoffskeletts des Fisetins. Dies stellt gegenüber den Ergebnissen der Spaltung des Quercetins einen großen Fortschritt dar, da im letzteren Falle von den 15 Kohlenstoffatomen der Molekel in den Abbauprodukten nur dreizehn enthalten waren. Da Herzig bereits früher beobachtet hatte, daß aus dem Fisetin bei der Oxydation mittels Luft neben Protocatechusäure Resorcin entsteht, so mußte im Fisetin ein Resorcin-

¹⁸⁾ B. 19, 1734 [1886]. ¹⁹⁾ M. 12, 177 [1891].

Kern enthalten sein. Herzig und v. Smoluchowski²⁰⁾ stellten nun fest, daß bei der Oxydation des Äthyl-fisetols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Monoäthylresorcyglyoxyssäure, niemals aber eine Dicarbonsäure entsteht, woraus sie den Schluß zogen, daß im Fisetol nur eine Seitenkette enthalten ist, demselben also die Formel $C_6H_3(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ bzw. $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH(OH) \cdot CHO$ zukommen müsse. Als zweites Oxydationsprodukt des Äthyl-fisetols wurde eine Monoäthyl-resorcyssäure erhalten, von der Herzig und Smoluchowski annahmen, daß sie ein Derivat der γ -Resorcyssäure von Senhofer darstellte. Da in den Oxydationsprodukten des Fisetols eine der beiden im Alkyl-fisetol enthaltenen Alkylgruppen nicht mehr enthalten ist, wurde geschlossen, daß diese in der Seitenkette gelegen sein muß. Von den beiden oben angeführten Formeln wurde die eines Ketonalkohols bevorzugt, da nach dem anderen Schema bei der Oxydation zunächst eine Alkohol-säure zu gewärtigen gewesen wäre, die aber nicht aufgefunden werden konnte. Auf Grund der besprochenen Feststellungen wird der Zerfall des alkylierten Fisetins folgendermaßen gedeutet:

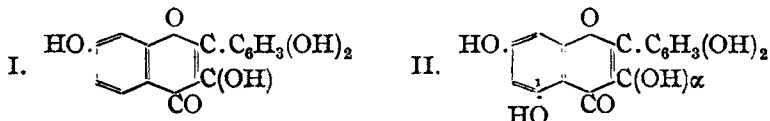


Die vier im Äthyl-fisetin vorhandenen Äthoxygruppen sind in den beiden Spaltstücken noch enthalten. Diese weisen aber auch eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe auf, die im Schema des Fisetins fehlen, also erst durch die Zersetzung mit Kali entstanden sein müssen. Ihre Bildung ist auf die Wasseraufnahme zurückzuführen, und Herzig weist darauf hin, daß bei den meisten in Betracht kommenden Formeln Kohlenstoffbindungen durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis bei Wasserbad-Temperatur gespalten werden müßten, was ihm nicht sehr wahrscheinlich schien, so daß er bemüht war, zunächst solche Formeln in Betracht zu ziehen, bei denen dies nicht erforderlich ist. Herzig betont, daß mit dem Nachweis der Art der Wasseraufnahme bei der Spaltung des Fisetins nicht nur die Konstitution dieses Farbstoffes gegeben sei, sondern auch die des Quercetins sowie die des Rhamnetins. Herzig führt mit Bezug hierauf aus²¹⁾: „Bei der Konstruktion einer halbwegs plausiblen Formel der Quercetin-Derivate mit einer Kohlenstoffbindung, welche bei der Zersetzung mit Kali sich lösen soll, kommt man immer wieder auf Gebilde, welche den Xanthon-Derivaten sehr ähnlich sind.“ Er betont weiterhin, daß er infolge des fundamentalen Gegensatzes im Verhalten der Quercetin-Derivate einerseits und der Abkömmlinge des Xanthons andererseits bei der Behandlung mit Kali „von der direkt ausgesprochenen Absicht, in beiden Fällen eine ähnliche Konstitution anzunehmen, abgekommen“ sei, ohne deshalb die besprochenen gleichartigen Reaktionen zu unterschätzen, und daß er gleichzeitig darauf hingewiesen habe, daß möglicherweise „das Euxanthon nur einer sehr geringen Umformung bedarf, um die leichte Zersetzlichkeit zu erlangen“. Herzig weist nun darauf hin, daß Kostanecki²²⁾, dem die Ähnlichkeit im Verhalten der gelben natürlichen Farbstoffe und der Xanthon-Derivate auch aufgefallen war, und der gemeinsam mit Dreher²³⁾ den Nachweis erbracht hatte, daß in hydroxylierten Xanthonen die Hydroxylgruppe, die nicht alkylierbar ist und die zur Bildung unlöslicher Kaliumverbindungen

²⁰⁾ M. 14, 39 [1893]; siehe auch B. 27, 2119 [1894]. ²¹⁾ M. 15, 689 [1894].

²²⁾ M. 12, 211, 318 [1891]; B. 24, 1894, 3980 [1891]. ²³⁾ B. 26, 71 [1893].

führt, sich in Orthostellung zum Carbonylrest befindet, im Chrysin²⁴⁾ ein Xanthon-Derivat aufgefunden habe, welches in bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali eine Mittelstellung einnimmt zwischen Euxanthon und Quercetin. Kostanecki hatte nun bei diesem Anlasse darauf hingewiesen, daß aus den Angaben Herzigs gefolgert werden könne, daß Quercetin und Fisetin Oxyderivate der Muttersubstanz des Chrysin seien. Indem Herzig diesen Ausführungen Kostaneckis beipflichtete, konstruierte er eine Formel (I) für das Fisetin, welche sich direkt der des Chrysin anschloß. Die Wahl zwischen den beiden auf Grund der Abbauprodukte noch in Betracht kommenden Formeln ermöglichte Herzig die Beobachtung, daß aus dem Fisetin bei der Alkylierung sich kein gelbes, nicht völlig alkyliertes Derivat bildet, wie dies beim Vorhandensein eines zur Carbonylgruppe orthoständigen Hydroxylrestes hätte entstehen müssen. Dies zwang ihn auch, die Stellung der Substituenten in dem Fisetol abzuändern. Mit der Struktur des Fisetins war auch die des Quercetins (II) gegeben.



Diese Untersuchungen Herzigs wurden so ausführlich besprochen, weil sie sein Wesen, seine Gründlichkeit, seine Selbstkritik, die für ihn charakteristische richtige Beurteilung der Beweiskraft der ausgeführten Versuche ebenso kennzeichnen, wie seine mitunter zu weitgehende Vorsicht, die ihn im vorliegenden Falle um einen Teil des Erfolges gebracht hat. Auch ohne die Forschungsergebnisse Kostaneckis abzuwarten, hätte Herzig bei etwas weniger Zurückhaltung bereits die Formel für das Fisetin aufstellen können. So blieb es jedoch Kostanecki vorbehalten, unter Benutzung des von Herzig gesammelten umfassenden experimentellen Materials auf seinen eigenen Beobachtungen, beim Chrysin fußend, auch für das Quercetin und Fisetin die Formeln, wenn auch nur in großen Zügen, als erster aufgestellt zu haben.

Herzig beschäftigte sich dann noch mit einer Reihe weiterer Farbstoffe, die dem Quercetin nahestehen und, wie dieses, als Flavonol-Derivate aufzufassen sind. So studierte er die Zersetzung des Rhamnetins²⁵⁾ und widmete sich auch in interessanten Untersuchungen dem Luteolin²⁶⁾ und Morin²⁷⁾. Während auf diese Arbeiten nur hingewiesen werden soll, müssen zwei Untersuchungen, die sich mit dem Quercetin und seinem Glykosid, dem Quercitrin, beschäftigen, obwohl sie viel später ausgeführt wurden, des Zusammenhanges wegen schon hier besprochen werden. 1908 konnte Herzig gemeinsam mit Br. Hofmann²⁸⁾ eine Lücke in der analytischen Erforschung des Quercetins, die er stets als sehr störend empfunden hatte, ausfüllen. Zunächst konnte das mit dem Quercetin isomere Morin, obgleich es eine zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe enthält, bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in ein vollständig methyliertes Produkt übergeführt werden, das dann bei der Einwirkung von alkoholo-

²⁴⁾ B. 26, 2901 [1893]. ²⁵⁾ M. 15, 683 [1894].

²⁶⁾ B. 29, 1013 [1896]; M. 17, 421 [1896]; B. 30, 656 [1897].

²⁷⁾ M. 18, 700 [1897]; siehe auch M. 19, 90 [1898]. ²⁸⁾ B. 42, 155, 1424 [1909].

lischem Kali ganz analog dem Fisetin zerfiel, wobei neben Dimethylo- β -resorcyssäure das Trimethylo-*o*-oxy-fisetol entstand. Diese Spaltstücke enthalten alle Kohlenstoffatome des Skeletts des Morins. Weiterhin gelang es dann auch, aus dem Quercetin mit Hilfe von Dimethylsulfat das schon vorher durch Waliaschko auf Umwegen erhaltene, vollständig methylierte Derivat, das weiße Pentamethylo-quercetin, herzustellen. Es zeigte sich dann, daß diese Verbindung beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge ganz analog zerfällt wie das Fisetin. Es entstand hierbei neben Dimethylprotocatechusäure das gleiche Trimethylo-*o*-fisetol, welches auch beim Abbau des Morins beobachtet worden war. Hiermit lagen auch im Falle des Quercetins Spaltstücke vor, in denen sämtliche Kohlenstoffatome des Kohlenstoff-skeletts enthalten waren.

Das Gebiet der Flavonole interessierte Herzig auch in der Folgezeit. Im Verlauf von Untersuchungen über die Alkylierung von Glykosiden²⁹⁾ mit Diazo-methan unterwarf er auch das Glykosid des Quercetins, das Quercitrin, der Einwirkung dieses Agens. Da das Quercitrin farbig und die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe besonders wenig reaktionsfähig ist, nahm Herzig a priori an, daß diese Gruppe bei der Verknüpfung des Quercetins mit dem Rest der Rhamnose nicht beteiligt ist. In Übereinstimmung mit dieser Annahme erhielt auch Herzig aus dem mit Hilfe von Diazo-methan möglichst vollständig methylierten Quercitrin, das fünf Methoxylgruppen enthielt, bei der Spaltung mit verdünnten Säuren ein Tetramethylo-quercetin³⁰⁾, das von dem aus Quercetin mittels Jodmethyls erhaltenen, in welchem die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe frei ist, verschieden war. Dieses neue Tetramethylo-quercetin, in welchem die im Quercitrin durch die Rhamnose besetzte Hydroxylgruppe frei vorliegt, zeigte eine rein weiße Farbe und lieferte im Gegensatz zu dem gewöhnlichen gelben Tetramethylo-quercetin, sowohl mit Kali und Jodmethyl bzw. Dimethylsulfat behandelt, als auch bei der Einwirkung von Diazo-methan leicht das vorher erwähnte Pentamethylo-quercetin. Letzteres konnte auch bei der Behandlung von Quercetin mit Diazo-methan in guter Ausbeute erhalten werden. Während es nicht möglich war, das gelbe Tetramethylo-quercetin bei dieser Reaktion nachzuweisen, konnte das weiße Tetramethyloderivat bei derselben aufgefunden werden. Damit erscheint es nach Herzig bewiesen, daß das weiße Tetramethyloderivat des Quercetins das Zwischenprodukt auf dem Wege zum Pentamethylo-quercetin darstellt. Die gesammelten experimentellen Erfahrungen gestatteten Herzig jetzt auch festzustellen, daß aus dem gelben Tetramethylo-quercetin bei der weiteren Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat, ja sogar mit Kali und Jodmethyl unter bestimmten Versuchsbedingungen das Pentamethylo-quercetin erhalten werden kann. Die Behinderung bei der weiteren Methylierung als charakteristisches Merkmal für die zum Carbonylrest orthoständige Hydroxylgruppe gilt also nur mehr in bezug auf die Behandlung mit Diazo-methan, bei den anderen Agenzien ist nur ein mehr oder weniger gradueller Unterschied zu konstatieren.

Auch die Frage, welches Hydroxyl im weißen Tetramethylo-quercetin frei ist, konnte Herzig durch eine entsprechende Überlegung zur Entscheidung bringen. Es zeigte sich nämlich, daß sowohl bei der Einwirkung von Diazo-

²⁹⁾ M. 33, 673 [1912].

³⁰⁾ M. 33, 683 [1912].

methan auf das Glykosid Quercitrin als auch bei der analogen Behandlung des weißen Tetramethylo-quercetins Rotfärbungen auftreten. Da diese Färbungen nicht mehr auftreten, wenn die im Quercetin enthaltenen Hydroxylgruppen besetzt sind, so schließt Herzig, daß ihre Entstehung auf die Hydroxylgruppen zurückzuführen ist. Die Hydroxylgruppe, die im weißen Tetramethylo-quercetins die Färbung verursacht, kann sie im Quercitrin nicht veranlassen, da sie daselbst durch den Zucker-Rest besetzt ist. Im Quercitrin muß vielmehr eine andere Hydroxylgruppe diese Färbung hervorrufen. Im freien Quercetin müssen also zumindest zwei Hydroxylgruppen hierzu befähigt sein. Wenn man nun annimmt, daß diese zwei Hydroxylgruppen untereinander eine gewisse Ähnlichkeit haben müssen, so meint Herzig, daß dies am ehesten für die Hydroxylgruppen in τ und α der Formel II zutrifft. Da nun die im gelben Tetramethylo-quercetins frei vorhandene Hydroxylgruppe in τ im weißen Tetramethylo-quercetins besetzt sein muß, so kann in dem letztgenannten Derivat nur die Hydroxylgruppe in α -Stellung unbesetzt vorliegen. Das Wasserstoffatom dieser Hydroxylgruppe muß also im Quercitrin durch den Rest der Rhamnose besetzt gewesen sein.

Zeisels Methoxyl-Bestimmungsmethode, die Herzig im Verlauf der besprochenen Untersuchungen große Dienste geleistet hatte, ermöglichte auch eine von den beiden Jugendfreunden gemeinsam ausgeführte Untersuchungsreihe³¹⁾, die offenbar zum Teil auch durch bei den Quercetin-Arbeiten gesammelte Erfahrungen mitveranlaßt war. Es handelte sich dabei um das Studium der Einwirkung von Jodalkylen auf Phloroglucin und einige ähnlich konstituierte Phenole, wobei in einer Reihe von Fällen Bindungswechsel bei den Phenolen, Desmotropie, festgestellt werden konnte. So entstand aus dem Phloroglucin bei der Einwirkung von Jodäthyl und Alkali infolge des Ersatzes von Kern-Wasserstoffatomen als alkali-lösliches Produkt ein durch Jodwasserstoff nicht spaltbares bisekundäres Pentaäthyl-phloroglucin, in welchem alle fünf Äthylgruppen an Kohlenstoff gebunden sind. Dieses alkali-lösliche Produkt gab dann, mit Jodäthyl und Alkali weiter behandelt, ein Hexaäthylderivat, in welchem nach der Zeiselschen Methode eine Äthoxylgruppe nachweisbar war. Das neben dem Pentaäthyl-phloroglucin erhaltene alkali-unlösliche Produkt bestand aus einem Gemenge des sekundären Hexaäthyl-phloroglucins sowie der Monoäthyläther des bisekundären Penta- und Tetraäthyl-phloroglucins und wahrscheinlich auch der niederen Homologen dieser Verbindungen. Bei der Behandlung dieses Gemenges mit Jodwasserstoff wurden unter Zerlegung der Äther die entsprechenden einwertigen Phenole erhalten. Auch bei einer Reihe anderer mehrwertiger Phenole, in denen zwei Hydroxylgruppen sich in Metastellung befinden, konnten die beiden Forscher bei der Behandlung mit Jodalkyl Derivate fassen, die alkali-unlöslich waren, aber einen geringeren Äthoxylgehalt und höhere Kohlenstoff- und Wasserstoff-Werte aufwiesen, als den normalen neutralen Äthern entsprochen hätte. Diese Beobachtungen wurden so gedeutet, daß auch in diesen Fällen ähnlich wie beim Phloroglucin Äthylgruppen nicht nur an Stelle der Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen getreten waren, sondern auch an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome

³¹⁾ M. 9, 217, 882 [1888], 10, 144, 735 [1889], 11, 291, 311, 413 [1890], 14, 376 [1893]. In Zusammenhang mit diesen Arbeiten stehen auch: B. 21, 3493 [1888]; M. 11, 421 [1890].

durch Äthyl ersetzt wurden. Bei fortgesetzter Untersuchung der Äthylierung des Resorcins konnte dann ein Monoäthyläther eines Triäthyl-resorcins isoliert werden. Das diesem zugrunde liegende Triäthyl-resorcins wurde als Derivat des sek.-tert.-Resorcins aufgefaßt, wobei angenommen werden mußte, daß in dem Falle nicht nur das zwischen den zwei durch Umlagerung entstandenen Carbonylresten befindliche Methylen reaktionsfähig ist, sondern auch das exocarbonyle Methylen wenigstens in bezug auf ein Wasserstoffatom. Neben dem Äthyläther des Triäthyl-resorcins entstand bei der Alkylierung auch ein Gemenge zweier Triäthyl-resorcine, die auf Grund der Äthoxyl-Bestimmung als Monoäthyläther eines Diäthyl-resorcins bzw. als Diäthyläther eines Monoäthyl-resorcins aufgefaßt wurden. Die Untersuchung des Orcins und Diresorcins ergab analoge Ergebnisse.

Als 1899 Weidel, der in seinen letzten Lebensjahren einen Weg gefunden hatte, um die Homologen des Phloroglucins³²⁾ einfach und in guter Ausbeute herzustellen, seiner erfolgreichen wissenschaftlichen Tätigkeit plötzlich entrissen wurde, nahm Herzig die genaue Erforschung der erwähnten Verbindungen in Angriff. Einerseits gelang es ihm in einer Reihe schöner Arbeiten, die verschiedenen Alkyläther der Phloroglucine³³⁾ herzustellen, andererseits war er auch gemeinsam mit F. Wenzel erfolgreich bemüht, unsere Kenntnisse über die Carbonsäure-ester der homologen Phloroglucine³⁴⁾ möglichst vollständig zu gestalten. Im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Carbonsäuren der Phloroglucine widmeten sich Herzig und Wenzel auch der Erforschung der Äther und Homologen des Phloroglucinaldehyds³⁵⁾. Das große Interesse, das Herzig diesen Untersuchungen entgegenbrachte, war zum Teil auch durch die Beobachtung Böhm's³⁶⁾ bedingt, der aus der Filixsäure einen Monomethyläther des Methyl-phloroglucins erhalten hatte. Dieses Derivat stellten dann Herzig und Wenzel von der Phloroglucin-carbonsäure ausgehend dar.

Die bereits im Jahre 1906 zunächst gemeinsam mit F. Wenzel in Angriff genommene Untersuchung über Kernalkylierung bei Phenolen³⁷⁾ steht in innerem Zusammenhange mit den Arbeiten von Herzig und Zeisel über Desmotropie bei Phenolen. Im Verlauf dieser bis ins Jahr 1915 reichenden Versuche wurde gezeigt, daß bei der Alkylierung in wäßriger Lösung eine ungleich größere Ausbeute an im Kern hochsubstituierten Produkten erhalten wird als bei der Alkylierung in alkoholischer Lösung. Auch der schon früher nachgewiesene Zusammenhang zwischen dem Verlauf der Kernalkylierung und der Größe des eintretenden Restes kam bei diesen Untersuchungen zum klaren Ausdruck. Anlässlich dieser Arbeiten wurden

³²⁾ M. **19**, 223; mit Wenzel, M. **19**, 236, 249 [1898].

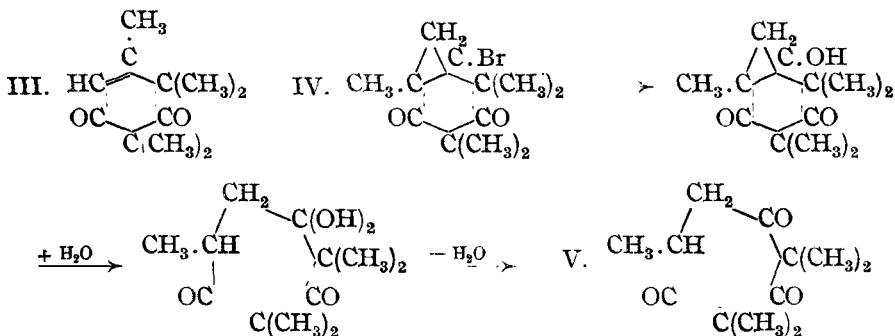
³³⁾ mit F. Aigner, M. **21**, 433 [1900]; mit F. Theuer, M. **21**, 852 [1900]; mit M. Hauser, M. **21**, 866 [1900]; mit H. Kaserer, M. **21**, 875 [1900]; mit K. Eisenstein, M. **23**, 563 [1902].

³⁴⁾ B. **32**, 3541 [1899]; M. **22**, 215 [1901], **23**, 81 [1902], **24**, 101 [1903].

³⁵⁾ M. **24**, 857 [1903], **26**, 1359 [1905]. ³⁶⁾ A. **302**, 187 [1898].

³⁷⁾ mit F. Wenzel, M. **27**, 781 [1906], **32**, 461 [1911]; mit Br. Erthal, M. **31**, 827 [1910], **32**, 491 [1911]; siehe auch bereits mit F. Wenzel, M. **24**, 910 [1903]. In Zusammenhang mit diesen Arbeiten stehen auch mit Erthal, M. **32**, 505 [1911], und mit Wenzel, Versuche zur Hydrolyse von Methyl-tertiärbutyl- und Dimethyl-tertiärbutyl-triaminobenzol, M. **37**, 567 [1916].

Tetramethyl- und Pentamethyl-orcin³⁸⁾ dargestellt. Aus ersterem konnte ein Monobrom-, aus der zweitgenannten Verbindung hingegen ein Dibromderivat erhalten werden. Das Dibrom-tetramethyl-orcin gab dann bei der Zersetzung mit verdünnten Alkalien nahezu äquimolekulare Mengen von Fumarsäure und Diisopropylketon. Die Entstehung dieser Spaltprodukte wäre durch Annahme einer Bromierung der nicht geminierten Methylgruppe des Tetramethyl-orcins (III) leicht zu erklären. Das Monobrom-pentamethyl-orcin gab nun mit Alkali in sehr guter Ausbeute eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_3$, welche weder eine Alkohol- noch eine Aldehydgruppe enthält. Erfolgt aber hier in Analogie zur Annahme bei dem Dibrom-tetramethyl-orcin die Bromierung in einer der nicht geminierten Methylgruppen, so können mit Alkali eben nur Alkohol- oder Aldehydgruppen entstehen. Wird hingegen das Monobrom-pentamethyl-orcin als Norcaran-Derivat (IV) aufgefaßt, so führt die Einwirkung von Alkali ziemlich glatt unter Aufspaltung des Trimethylenringes zu einer Substanz von Keton-Charakter (V), die die oben angegebene Analysenformel aufweist. Auch für das Dibrom-tetramethyl-orcin wurde die Formel eines Norcaran-Derivates diskutiert.



Vorgänge, die beim Studium des bromierten Quercetins beobachtet wurden, veranlaßten Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf bromierte Phloroglucine³⁹⁾, die von Herzog gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern in der Zeit von 1894 bis 1902 ausgeführt wurden.

Unter Verwertung der bei den Alkylierungen gesammelten methodischen Erfahrungen hat dann Herzog gemeinsam mit J. Pollak die Alkylierungsprodukte des Pyrogallols, der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure⁴⁰⁾ einem eingehenden Studium unterworfen. Im Verlauf desselben wurde eine Reihe früher unbekannter Äther der oben genannten Verbindungen dargestellt, von denen der unsymmetrische Mono- bzw. Dimethyläther des Pyrogallols erwähnt werden sollen. Erstere Verbindung konnte erhalten werden, indem der bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Pyrogallocarbonsäure entstandene Monoätherester zunächst verseift,

³⁸⁾ mit F. Wenzel, M. 32, 461 [1911], 37, 549 [1916].

³⁹⁾ mit J. Pollak, M. 15, 700 [1894]; mit J. Pollak und K. Rohm, M. 21, 498 [1900]; mit H. Kaserefer, M. 23, 573 [1902].

⁴⁰⁾ M. 23, 700 [1902]; B. 36, 660 [1903]; M. 25, 501, 808 [1904]. Über die Ätherester der β -Resorecylsäure, Orsellinsäure und der Orcin-carbonsäure siehe Herzog und Wenzel, M. 24, 881 [1903].

dann aus der gebildeten Monoäthersäure durch Erhitzen die Kohlensäure abgespalten wurde. Der zweite Äther entsteht bei der analogen Behandlung des mit überschüssigem Dimethylsulfat entstandenen Diätheresters der Pyrogallocarbonsäure. Der unsymmetrische Monomethyläther des Pyrogallols wurde dann später auch durch partielle Alkylierung neben dem noch unbekanntem symmetrischen Monomethyläther des Pyrogallols erhalten. Das in diesen Arbeiten angesammelte Tatsachenmaterial wurde später sowohl von E. Fischer als auch von Herzig selbst im Verlauf der Untersuchungen über das Tannin verwertet.

Die Arbeiten Herzigs über das sich vom Phloroglucin ableitende Phloroglucid⁴¹⁾ stehen mit den Untersuchungen über die verschiedenen Phloroglucin-Derivate im Zusammenhang, diejenigen über einzelne Triphenylmethan-Farbstoffe⁴²⁾ hingegen mit den Untersuchungen über Quercetin und Fisetin. Letztere wurden durch Herzigs Versuch, die Farbe auch bei den natürlichen gelben Pflanzenfarbstoffen auf chinoide Struktur zurückzuführen, veranlaßt. Im Verlauf der letztgenannten Arbeiten konnte Herzig auch gemeinsam mit P. Wengraf⁴³⁾ die Hydroxylgruppe in der Carbinolverbindung des Triphenylmethans, deren Esterifikation schon bekannt war, durch Einwirkung von Acetylchlorid (nicht aber von Essigsäure-anhydrid) acetylieren und so zu dem vorher nur auf einem Umwege darstellbaren Acetylderivat gelangen.

Die günstigen Ergebnisse, die Herzig bei der Spaltung des alkylierten Quercetins und Fisetins mittels alkoholischer Lauge erzielt hatte, veranlaßten ihn auch, die Untersuchung der Farbstoffe des Rot- und Blauholzes⁴⁴⁾ in ähnlicher Weise in Angriff zu nehmen. Diese Stoffe zeigten nun bei dem Alkylieren ein Verhalten, welches bis zu einem gewissen Grade dem der vorher erwähnten Repräsentanten der Klasse der Flavonole analog war. Spätere Versuche erwiesen aber, daß die Analogie keine weitgehende ist. Herzig konnte bei der Kalischmelze des Brasilins neben einem Resorcin-Derivat — Resorcin wurde schon früher bei der trocknen Destillation und in der Kalischmelze erhalten — auch Protocatechusäure nachweisen. Er zeigte ferner, daß im Brasilin eine alkoholische Hydroxylgruppe enthalten ist, und daß aus den Alkyläthern des Brasilins und Hämatoxylyns vier Wasserstoffatome aboxydiert werden können. Untersuchungen, die Herzig gemeinsam mit J. Pollak⁴⁵⁾ anstellte, führten dann neben anderen für die Erforschung dieses Gebietes wertvollen Beobachtungen zum Nachweis des Vorliegens eines Carbonyl-Sauerstoffatoms in dem bereits vorher aus Brasilin erhaltenen Brasilin sowie zur Feststellung des Zusammenhanges zwischen Brasilin und Brasilein. Das letztgenannte Problem wurde gelöst, indem das Brasilein durch reduzierende Acetylierung in das Acetylderivat des Brasilins übergeführt werden konnte. Die reduzierende Acetylierung hatte Herzig auch sonst auf dem vorliegenden Gebiete mit Erfolg zur Anwendung

⁴¹⁾ M. 19, 376 [1898]; mit R. Kohn, M. 29, 677 [1908].

⁴²⁾ M. 13, 422 [1892]; mit Smoluchowski, M. 15, 73 [1894]; mit H. Meyer, B. 28, 3258 [1895]; M. 17, 429; 17, 191 [1896]; mit J. Pollak, M. 23, 709 [1902]; B. 37, 2107 [1904]; M. 29, 653 [1908].

⁴³⁾ M. 22, 601 [1901].

⁴⁴⁾ M. 15, 56, 139 [1894], 16, 906 [1895], 19, 738 [1898], 20, 461 [1899].

⁴⁵⁾ M. 22, 207 [1901], 23, 165 [1902]; B. 36, 398, 1220, 2319, 3713, 3951 [1903], 37, 631 [1904]; M. 25, 871 [1904]; B. 38, 2160 [1905], 39, 265 [1906]; M. 27, 743 [1906],

gebracht. Auf Grund der von den verschiedenen auf diesem Gebiete tätigen Forschern erzielten Ergebnisse sowie der eigenen Versuche wurde eine Reihe von Formeln diskutiert. Zuletzt schien es, wie wenn eine Formel, die sich von der von Pfeiffer⁴⁶⁾ zur Diskussion gestellten nur unwesentlich unterschied, den vorliegenden Beobachtungen am besten entsprechen würde. In der Folge zeigten jedoch W. H. Perkin^{46a)} und seine Mitarbeiter, daß im Widerspruch mit dieser Annahme die zuerst von Pfeiffer — ohne eigenes experimentelles Material — aufgestellte Formel als richtig zu betrachten ist. Wenn es Herzig nicht vergönnt war, die Konstitution der fraglichen Farbstoffe vollständig aufzuklären, dies vielmehr das große Verdienst der geistreichen Arbeiten von W. H. Perkin ist, so findet dies seine Erklärung wohl zweifellos zum Teil in dem Umstande, daß es Herzig die ihm zur Verfügung stehenden bescheidenen experimentellen Hilfsmittel nicht gestatteten, das Problem nicht nur analytisch, sondern auch synthetisch so großzügig anzupacken, wie dies die Schwierigkeit desselben erfordert hätte.

Bereits 1894 hat Herzig gemeinsam mit seinem Schüler und Freund Hans Meyer⁴⁷⁾ sich einem methodischen Problem zugewendet. Sie arbeiteten nämlich ein Verfahren aus, welches es ermöglicht, an Stickstoff gebundene Methylgruppen — auch neben Methoxylresten — quantitativ zu bestimmen. Die Methylimid-Bestimmungen stehen an Genauigkeit und allgemeiner Anwendbarkeit der Methoxyl-Bestimmungsmethode nicht nach. Das Herzig-Meyersche Verfahren fand auch sehr rasch allgemeine Anerkennung und wurde insbesondere von Forschern auf dem Gebiete der Alkaloide als sehr wertvolles Hilfsmittel mit viel Erfolg zur Anwendung gebracht. Auch Herzig und Meyer konnten mit Hilfe ihrer Methode bei einigen Alkaloiden Teilprobleme⁴⁸⁾ lösen. Als dann zunächst Busch⁴⁹⁾ und später G. Goldschmidt⁵⁰⁾ Beobachtungen machten, die zeigten, daß die Unterscheidung der Methoxyl- und Methylimid-Gruppe durch Anwendung der Methoden von Zeisel bzw. Herzig-Meyer nicht ausnahmslos durchführbar ist, versuchte Herzig⁵¹⁾ eine genaue Begrenzung der notwendigen Einschränkung zu geben.

Zum Zeitpunkt, als Herzig seine Arbeiten über die gelben natürlichen Farbstoffe sowie jene über die Farbstoffe des Rot- und Blauholzes im wesentlichen abgeschlossen hatte, begann er auch die Untersuchung von synthetisch hergestellten Farbstoffen, die in ihrem Verhalten den natürlichen gelben Farbstoffen nahestehen schienen. Es waren dies das Galloflavin und das Resofflavin. Die große Analogie, welche diese Farbstoffe mit der in der Natur vorkommenden Ellagsäure zeigten, deren Konstitution (VI) bereits durch C. Graebes⁵²⁾ Arbeiten in geistreicher Weise erschlossen war, veranlaßte dann Herzig, in den Kreis der zunächst gemeinsam mit R. Tscherne⁵³⁾, später mit einer Reihe jüngerer Mitarbeiter⁵⁴⁾ ausgeführten

⁴⁶⁾ Chem. Ztschr. **3**, 390, 420 [1904]. ^{46a)} mit Robinson, Soc. **95**, 381 [1909].

⁴⁷⁾ B. **27**, 319 [1894]; M. **15**, 613 [1894]; **16**, 599 [1895], **18**, 379 [1897].

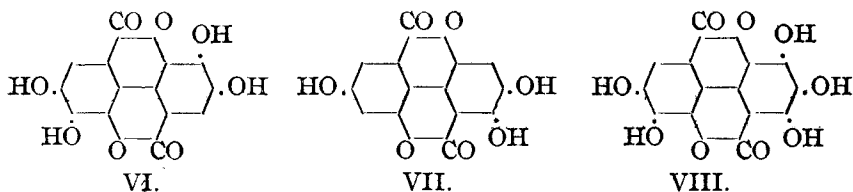
⁴⁸⁾ siehe Anm. 46 und M. **19**, 56 [1898]. ⁴⁹⁾ B. **35**, 1365 [1902].

⁵⁰⁾ mit Hönigschmid, B. **36**, 1850 [1903] und M. **24**, 707 [1903]; M. **27**, 849 [1906], **28**, 1063 [1907]. ⁵¹⁾ M. **29**, 295 [1908]. ⁵²⁾ B. **36**, 212 [1903].

⁵³⁾ M. **25**, 603 [1904]; A. **351**, 24 [1906]; M. **29**, 281 [1908].

⁵⁴⁾ mit J. Pollak, M. **29**, 263 [1908]; mit S. Epstein, M. **29**, 661 [1908], **31**, 799 [1910]; mit R. Wachsler, M. **35**, 79 [1914]; B. **47**, 953 [1914]; A. **421**, 247 [1920]; siehe auch A. **421**, 283 [1920], und mit M. Schleiffer A. **422**, 326 [1920].

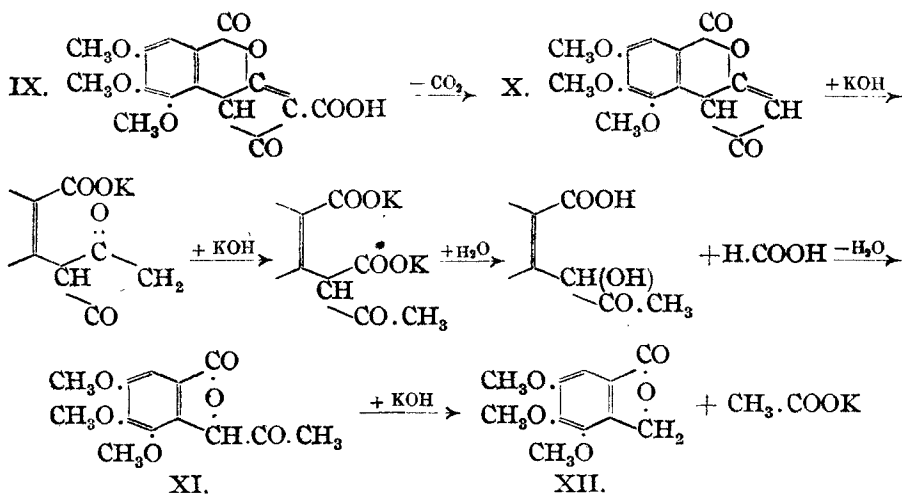
Untersuchungen auch die Ellagsäure einzubeziehen. Herzigs Methodik, die ihm auf diesem Gebiete so hervorragende Dienste leistete, beruht auf der Erkenntnis, daß die Farbstoffe trotz ihrer Unlöslichkeit mit Diazomethan glatt und erschöpfend methylierbar sind. Diese Methyl-derivate geben dann bei der Behandlung mit Alkali und Dimethylsulfat oder Jodmethyl Carbonsäure-ester des Diphenyls, wodurch bewiesen erscheint, daß in den Farbstoffen Derivate des Biphenyls, wodurch bewiesen erscheint, daß die besprochene Methode gestattete im Falle der Ellagsäure, die von Graebe aufgestellte Formel eindeutig zu bestätigen, sowie für das Resoflavin und für die bei der Oxydation von Gallussäure mit Persulfat entstehende Flavellagsäure wohl begründete Formeln (VII, VIII) aufzustellen. Im Falle der Flavellagsäure konnte später Herzig gemeinsam mit F. Schmidinger⁶⁵⁾ aus der Dimethyl-gallussäure die Tetramethylo-flavellagsäure auch synthetisch aufbauen.



Die Untersuchung des Galloflavins zeigte, daß dieser Farbstoff ein von dem der besprochenen Lactonfarbstoffe abweichendes Verhalten zeigt, daß ihm demnach auch eine andere Konstitution zukommen muß. Die bei den vorher besprochenen Lactonfarbstoffen durchführbare Spaltung der vollständig methylierten Farbstoffe zu den entsprechenden Methyl-äther-estern der Diphenyl-carbonsäure gelang im Falle des bei der vollständigen Methylierung des Galloflavins entstandenen Tetramethylo-galloflavins nicht. Ferner zeigte es sich, daß, während die Methyl-derivate der Biphenyl-bimethylolid-Reihe sich in Kali lösen und sich aus dieser Lösung beim Ansäuern in der Wärme neuerlich unverändert abscheiden, aus der alkalischen Lösung des Tetramethylo-galloflavins beim Ansäuern, wenn auch in schlechter Ausbeute, eine um eine Methylgruppe ärmere Verbindung sich abscheidet. Dieses Derivat gibt dann bei der neuerlichen Methylierung nicht Tetramethylo-galloflavin, sondern eine damit isomere Verbindung, das Tetramethylo-isogalloflavin. Bei der teilweisen Entmethylierung muß also gleichzeitig eine Umlagerung vor sich gegangen sein. Das aus dem Tetramethylo-galloflavin durch Verseifung und gleichzeitige Umlagerung entstandene Trimethylo-isogalloflavin enthält nun eine Carboxylgruppe. Die Norverbindung dieses Trimethyl-derivates, das Isogalloflavin, konnte dann Herzig aus dem Galloflavin in guter Ausbeute herstellen. Sie gibt bei der Alkylierung das Tetramethyl-derivat, aus dem dann durch partielle Verseifung das Trimethylo-isogalloflavin erhalten wurde, das als Ausgangspunkt für die weitere Aufklärung der ganzen Körperklasse diente. In dieser Verbindung konnte Herzig neben der Carboxylgruppe durch Behandlung mit Alkali und Dimethylsulfat auch eine lactonartige Verbindung nachweisen, so daß nur mehr die Funktion eines Sauerstoffatoms unau-

⁶⁵⁾ M. 31, 819 [1910].

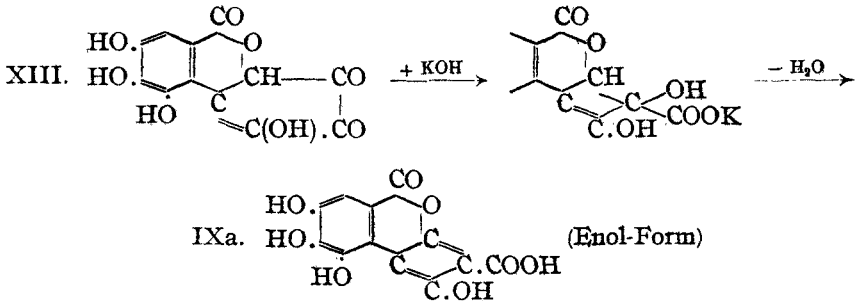
geklärt blieb. Das Trimethylo-isogalloflavin $C_{10}H_6O(OCH_3)_3 \cdot COOH$ $\left. \begin{matrix} CO \\ O \end{matrix} \right\}$ gibt bei der trocknen Destillation zunächst eine um ein CO_2 ärmere Verbindung, welche dann bei entsprechender Behandlung mit methylalkoholischer Lauge unter Abspaltung von Ameisensäure in eine Verbindung $C_{10}H_6O_3(OCH_3)_3$ übergeführt wurde. Beim Erwärmen dieses Stoffes mit Kalilauge und Ansäuern mit Schwefelsäure wird Essigsäure abgespalten, und es entsteht das 3.4.5-Trimethoxy-phthalid (XII). Unter Berücksichtigung des Vorliegens einer Carboxylgruppe war durch dieses Abbauprodukt der Bau der ganzen Molekel bis auf den Rest C_2HO aufgeklärt. Herzig meinte nun, daß bei Einbeziehung dieses Restes für das Isogalloflavin eine Formel (IX) aufgestellt werden kann, die mit allen Abbaureaktionen in bester Übereinstimmung steht. Im Sinne des nachstehenden, von Herzig aufgestellten Schemas geht die aus dem Trimethylo-isogalloflavin zunächst unter Austritt von Kohlendioxyd entstandene Verbindung X bei der Behandlung mit Kali zunächst in eine nicht isolierte Carbonsäure eines Diketons über, welche dann unter Abspaltung von Ameisensäure die Verbindung XI liefert. Letztere wird dann weiterhin unter Abspaltung von Essigsäure zum Trimethoxy-phthalid (XII) abgebaut:



Das Studium weiterer Reaktionen des Isogalloflavins lieferte Herzig Resultate, die mit der angegebenen Formel des Isogalloflavins in Übereinstimmung standen. Bezüglich des Verhältnisses des Galloflavins zum Isogalloflavin meint Herzig, daß die Annahme berechtigt ist, daß der cyclische Vierkohlenstoffring des Isogalloflavins (IXa) aus einem Fünfkohlenstoffsystem des Galloflavins (XIII) durch eine Art Benzilsäure-Umlagerung und darauffolgende Wasser-Abspaltung im Sinne des nachfolgenden Schemas entsteht. Auch die Bildung des Galloflavins aus der Gallussäure konnte Herzig unter Zugrundelegung der von ihm aufgestellten Galloflavin-Formel glatt erklären.

Die ausführliche Besprechung der soeben behandelten interessanten Arbeitsreihe Herzigs zeigt uns, daß Herzigs Leistungsfähigkeit bis in die allerletzten Jahre seiner wissenschaftlichen Tätigkeit — die letzte ent-

scheidende Publikation über das Galloflavin veröffentlichte Herzig in seinem 67. Lebensjahre — nicht nachgelassen hat. Man kann vielleicht sogar behaupten, daß die Intuition, mit der er aus dem vorhandenen experimentellen Material unter Rekonstruktion der nicht faßbaren Zwischenstufen die Formeln ableitet, eher gegenüber seinen früheren Arbeiten zugenommen hat, beziehungsweise daß er auf die Verlässlichkeit seines Urteils, auf seinen „klinischen Blick“ — ein Ausdruck, den er gern gebrauchte — vertrauend im Ziehen der Konsequenzen und in der Aufstellung von Formeln kühner geworden ist.



Mit dem Purpurogallin, welches aus Pyrogallol nach ähnlichen Reaktionen entsteht, wie sie die Bildung des Galloflavins und der Ellagsäure aus Gallussäure bewirken, hat sich neben A. G. Perkin⁵⁶⁾ auch Herzig⁵⁷⁾ beschäftigt. Seine letzte Publikation (1923) war dieser Frage gewidmet. Es war aber Herzig nicht vergönnt, dieses Problem aufzuklären. Erst R. Willstätter⁵⁸⁾ konnte in der Herzig gewidmeten Festschrift „das Rätsel des Purpurogallins“ lösen.

Auch bei der Untersuchung des Tannins⁵⁹⁾ wendete Herzig die Alkylierung mit Diazo-methan, die ihm in einer Reihe von Fällen so gute Dienste geleistet hatte, an. Gemeinsam mit R. Tscherne erhielt er bei der Alkylierung aus diesem komplizierten Naturprodukt das Methyltannin, welches dann bei der alkalischen Hydrolyse neben Trimethylgallussäure die bereits früher von Herzig und J. Pollak hergestellte Dimethyläthergallussäure gab. Da in alkalischer Lösung gearbeitet wurde, war es hegreiflicher Weise nicht möglich, bei dieser Spaltung den Glykose-Rest nachzuweisen. Bei der Hydrolyse in saurer Lösung wurde zwar eine optisch-aktive und die Fehlingsche Lösung reduzierende Flüssigkeit erhalten, es gelang aber nicht, aus dieser den Zucker abzuscheiden. Herzig hatte gemeinsam mit R. Schönbach kurz vorher anlässlich des Studiums der Methylierung von Glykosiden⁶⁰⁾ beobachtet, daß auch die Hydroxylgruppen des Zucker-Restes mit Diazo-methan — wenn auch nur träge — reagieren,

⁵⁶⁾ mit A. B. Steven, Soc. 83, 192 [1903]; mit F. M. Perkin, Soc. 85, 243 [1904]; P. Ch. S. 21, 211 [1905]; mit A. B. Steven, Soc. 89, 802 [1906]; mit F. M. Perkin, Soc. 93, 1186 [1908], 101, 803 [1912], 103, 650 [1913]; P. Ch. S. 29, 354 [1913].

⁵⁷⁾ M. 31, 814 [1910]; B. 46, 3601 [1913], 47, 38 [1914]; A. 432, 99 [1923].

⁵⁸⁾ mit H. HeiB, A. 433, 17 [1923].

⁵⁹⁾ mit R. Tscherne, B. 38, 989 [1905], 41, 33 [1908]; mit V. Renner, M. 30, 543 [1909]; B. 45, 1986 [1912].

⁶⁰⁾ M. 33, 673 [1912].

und daß es bei der Hydrolyse des mit Diazo-methan behandelten Quercitrins nicht gelingt, den neben dem bereits besprochenen Tetramethylo-queracetin entstehenden anscheinend monomethylierten Zucker-Rest rein darzustellen. Herzig⁶¹⁾ wies nun auf die Möglichkeit hin, daß vielleicht auch bei der Hydrolyse des Methylo-tannins der Nachweis des Zucker-Restes infolge der vor sich gegangenen Alkylierung nicht durchführbar ist. Untersuchungen Herzigs⁶²⁾ aus dem Jahre 1922 machen es wahrscheinlich, daß die mitunter nicht gute Ausbeute an Methylo-tannin auf eine Umesterung, bei welcher Trimethyläther-gallussäure-methylester entsteht, zurückzuführen sei. Herzig konnte anlässlich dieser Versuche auch den Methylester der Pentamethyl-*m*-digallussäure isolieren, einer Verbindung, die einen wichtigen Baustein des chinesischen Tannins darstellt und aus demselben vorher nicht gewonnen werden konnte. Die Bedeutung der von Herzig erzielten Resultate wurde sowohl von E. Fischer als auch von K. Freudenberg, denen wir die Erforschung des Tannins in der Hauptsache verdanken, stets entsprechend gewürdigt.

Auch mit Eiweißstoffen hat sich Herzig gemeinsam mit K. Landsteiner beschäftigt. Sie studierten die Einwirkung von Diazo-methan⁶³⁾ sowie die von alkoholischer Salzsäure⁶⁴⁾ auf eine Reihe von Repräsentanten dieser Körperklasse, ferner diejenige von Diazo-methan auf Amino-säuren⁶⁵⁾ und erzielten hierbei einige interessante Resultate. Auch Ureide und Harnsäure⁶⁶⁾ behandelte Herzig im Anschluß an die soeben erwähnten Untersuchungen mit Diazo-methan. Die experimentellen Ergebnisse der bei der Harnsäure, Barbitursäure, bei den substituierten Barbitursäuren und beim Alloxan durchgeführten Versuche standen mit Herzigs Ansicht, daß die ziemlich bedeutenden Methoxylzahlen der alkylierten Proteine auf das Auftreten der $-\text{CO}.\text{NH}$ -Gruppe in der tautomeren Form $-\text{C}(\text{OH}):\text{N}$ zurückzuführen seien, in guter Übereinstimmung.

Im Jahre 1914 begann Herzig gemeinsam mit seinem späteren Nachfolger F. Faltis die Untersuchung des Farbstoffes des Orleans, des Bixins⁶⁷⁾. Sie konnten, an die vorliegende vorzügliche ausführliche Arbeit von van Hasselt anknüpfend, durch das Studium der Hydrierungsprodukte des Bixins, des Methyl-bixins und des Nor-bixins nachweisen, daß im Bixin ein Monomethylester einer Dicarbonsäure vorliege. Ihre schönen Arbeiten gewähren auch sonst manchen Einblick in die Konstitution des behandelten Farbstoffes, dessen endgültige Aufklärung zu erbringen ihnen jedoch nicht möglich war.

Ohne auf Vollständigkeit Anspruch zu erheben, soll nur noch auf einige kleinere Arbeiten verwiesen werden, in denen die Verdrängung der Acetylgruppe durch den Methylrest mittels Diazo-methans⁶⁸⁾ behandelt wird, be-

⁶¹⁾ M. **33**, 343 [1912]. ⁶²⁾ B. **56**, 221 [1923].

⁶³⁾ Bio. Z. **61**, 458 [1914]; M. **39**, 269 [1918].

⁶⁴⁾ Bio. Z. **67**, 334 [1914]; M. **39**, 273 [1918].

⁶⁵⁾ Bio. Z. **105**, 111 [1920]; siehe auch H. **110**, 156 [1920], **111**, 223 [1920], sowie mit Lieb, H. **117**, 1 [1921].

⁶⁶⁾ H. **117**, 13 [1921].

⁶⁷⁾ M. **35**, 997 [1914]; B. **50**, 927 [1917]; A. **431**, 40 [1923].

⁶⁸⁾ mit J. Tichatschek, B. **39**, 268, 1537 [1906].

ziehungsweise die der Erforschung des Cedrons⁶⁹⁾, des Scoparins⁷⁰⁾, des Eserins⁷¹⁾ sowie der vollkommen methylierten Chinasäure⁷²⁾ gewidmet sind.

Im Vorstehenden wurden Herzigs wissenschaftliche Arbeiten in großen Zügen besprochen, wobei das Hauptaugenmerk auf die für seine Arbeitsweise besonders charakteristischen Untersuchungen gerichtet war und auch gezeigt werden sollte, wie sehr Herzigs Lebenswerk sich genetisch entwickelt hat, wie eine Arbeitsreihe sich als Fortsetzung der vorhergehenden ergibt, und wie sehr in seiner wissenschaftlichen Tätigkeit, ähnlich wie in seinem Leben, alles Sprunghafte fehlt. Neben seiner wissenschaftlichen Tätigkeit kam Herzigs Wirksamkeit als Lehrer nicht zu kurz; er verstand es meisterhaft, stets mit seinen Schülern in innigem Kontakt zu bleiben, er war ihnen allen ein verehrter und hochgeschätzter Lehrer und denen, die durch die Art und Dauer ihrer Tätigkeit längere Zeit mit ihm in Fühlung traten, auch ein väterlicher Freund.

Trotz mancher Enttäuschungen fehlte es Herzig auch nicht an äußeren Ehren; so erhielt er 1902 den Lieben-Preis der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien und wurde 1906 zu deren Korrespondierendem Mitgliede gewählt.

In Herzigs arbeitsamem und sonst nur der Forschung gewidmetem Leben bildete es einen wichtigen und höchst erfreulichen Abschnitt, als es ihm im Jahre 1899 möglich war, Frä. Erika Pineles als seine Frau heimzuführen. Mit seiner geistig hochstehenden Gattin, die sich für alle schönen Künste lebhaft interessierte, verband ihn die innigste Liebe. Sie verstand es meisterhaft, ihm ein angenehmes Heim zu schaffen, in welchem er nach den Mühen des Tages stets die unbedingt notwendige Erholung und Ablenkung vorfand.

In dem herben Schmerz um den hochverdienten Mann, der still und unauffällig, wie er gelebt hatte, uns auch verließ, können wir einen schwachen Trost vielleicht darin finden, daß dem stets geistig und physisch regsamen Mann jegliches Siechtum erspart geblieben ist, daß er, zwar erschütternd für die liebende Gattin und für den großen Kreis der Freunde und Schüler, aber erfreulich für ihn selbst ohne schweren Kampf sanft entschlafen ist. Noch am Vorabend seines Todestages hatte er die Absicht, eine Aufführung des Burgtheater-Ensembles im Schönbrunner Schloßtheater zu besuchen, nur das Abreden seiner Gattin, die wegen der herrschenden großen Hitze ihm von diesem Besuch abriet, hielt ihn davon zurück.

Mit Herzig verschied ein bedeutender Forscher, ein charakteristischer Vertreter der im vorigen Jahrhundert in Österreich entstandenen Schule, ein hervorragender und beliebter Lehrer, ein aufrechter Mann, an den alle, die ihn kannten, stets mit Verehrung und Dankbarkeit zurückdenken werden, und der in den Annalen unserer Wissenschaft durch wertvolle Untersuchungen vertreten erscheint, Untersuchungen, deren Ergebnisse noch viele Generationen an den vortrefflichen Gelehrten erinnern werden.

Wien, im Oktober 1925.

J. Pollak.

⁶⁹⁾ mit F. Wenzel, M. 35, 65 [1914].

⁷⁰⁾ mit G. Tiring, M. 39, 253 [1918].

⁷¹⁾ mit Lieb, M. 39, 285 [1918].

⁷²⁾ mit H. Ortony, Ar. 258, 91 [1920].