

# CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der  
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN  
GESELLSCHAFT

92. Jahrg. Nr. 2

S. I—XIX

## GÉZA ZEMPLÉN

26. Oktober 1883—24. Juli 1956

Am 24. Juli 1956 ist GÉZA ZEMPLÉN, ordentlicher Professor für organische Chemie an der Technischen Universität zu Budapest, im Alter von 72 Jahren gestorben. Mit ihm ist ein Gelehrter von Weltgeltung, ein erfolgreicher Lehrer und der Begründer der wissenschaftlichen organischen Chemie seines ungarischen Vaterlandes dahingegangen. Zempléns Forschungsgebiet war die Zuckerchemie. Diese verdankt ihm drei wichtige Methoden: die Verseifung acylierter Zucker mit Natriummethylat, den Zuckerabbau nach WOHL-ZEMPLÉN und die Synthese von Glykosiden, Di- und Oligosacchariden mit Hilfe von Quecksilberacetat. Sie verdankt ihm ferner die Aufklärung und Synthese einer ganzen Reihe interessanter und wichtiger natürlicher Glykoside.

ZEMPLÉN wurde am 26. Oktober 1883 in Trencsén geboren. Seine Kinder- und Jugendjahre verbrachte er in Fiume, wohin sein Vater als k. und k. Postinspektor versetzt worden war. Schon mit 16 Jahren bestand er dort das Abitur. Während seines Studiums am Eötvös-Kollegium und dann an der Pázmány-Péter-Universität in Budapest zeichnete er sich durch hervorragende Leistungen aus und erwarb 1904 summa cum laude das Diplom eines Doktors der Philosophie und 1905 das eines Oberschullehrers. Anschließend wurde er Assistent und 1907 Adjunkt an der forstchemischen Fakultät der Bergbau-Hochschule und Forstakademie zu Selmecbánya.

Im Jahre 1907 ging Zemplén mit staatlichem Stipendium für 3 Jahre zu EMIL FISCHER nach Berlin. Diese Jahre waren für ihn von entscheidender Bedeutung. Die großartige Gestalt des Meisters, aber sicher auch die ganze Atmosphäre des Fischerischen Instituts müssen tiefen Eindruck auf ihn gemacht haben. Aber Zemplén muß sich auch seinerseits durch Begabung und gute Leistungen ausgezeichnet haben. Dafür spricht nicht nur die Tatsache, daß er alsbald in Fischers Privatlabor arbeiten durfte, das zeigen auch die 10 Publikationen (8—17)<sup>1)</sup>, die aus dieser Zeit stammen. Es ist wohl sicher, daß die Berliner Jahre den Grundstein zu Zempléns Entwicklung als Forscher und Lehrer und damit zu seiner späteren Gelehrten-Laufbahn gelegt haben.

Nach den Berliner Jahren kehrte Zemplén wieder an seine Forstakademie zurück. Er wurde 1912 Privatdozent an der Universität Budapest und ein Jahr später Pro-

<sup>1)</sup> Die in Klammern gesetzten Zahlen zitieren die im Arbeiten-Verzeichnis am Ende dieses Aufsatzes aufgeführten Veröffentlichungen.



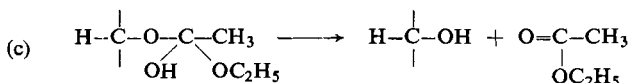
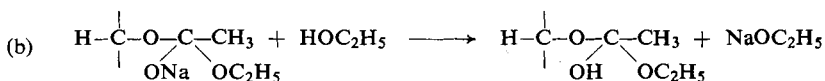
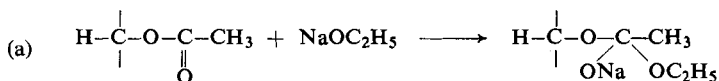
Stenroos

fessor und Inhaber des ersten und s.Z. einzigen Lehrstuhles für organische Chemie Ungarns, der damals an der Technischen Universität in Budapest eingerichtet wurde. Er fand freilich in seinem neuen Institut nichts vor als leere Wände und einige Arbeitstische, dazu nicht einmal eine Dotation. Doch mit unermüdlicher Energie baute er allen Schwierigkeiten, die durch den bald ausbrechenden ersten Weltkrieg noch vermehrt wurden, zum Trotz sein Institut vorbildlich aus, so daß es arbeitsfähig und bald zur Keimzelle der Forschung und Lehre der organischen Chemie in Ungarn wurde. Bei der Überwindung seiner finanziellen Nöte erfreute er sich zunächst allein der Hilfe des Professors für Chemie LAJOS ILOSVAY, dem er hierfür sein Leben lang dankbar blieb (71). Auch knüpfte er in jenen Jahren schon enge Beziehungen zur chemischen und pharmazeutischen Industrie an, deren Früchte seinem Laboratorium und seinen Forschungen zugute kamen. Die großen wissenschaftlichen Erfolge haben seinem Institut in aller Welt Ansehen eingetragen.

In seiner Dissertation hatte Zemplén Studien über die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen durchgeführt (1, 2). Es folgten vor und nach der Berliner Zeit Arbeiten aus dem Chemischen Institut der Hochschule für Forstwesen über die Oxydation und partielle Hydrolyse der Cellulose (3, 22), über den Stickstoffgehalt, die Stickstoffaufnahme und die stickstoffassimilierenden Organe der Pflanzen (4, 5, 6, 18), über die Verbreitung und die industrielle Verwendung der Urease (19, 20), über das Korkholz (21), über Emulsin und über Gentiobiose (24, 23). Eine Anzahl der mit Emil Fischer durchgeführten Untersuchungen entstammen dem Gebiet der Eiweißforschung, doch finden wir auch einige Arbeiten über Cellobiose (11, 15, 16), über polysaccharidsplaltende Fermente (12) und über die Tunicaten-Cellulose (17).

In seinem eigenen, neuen Institut an der Technischen Universität Budapest wendet sich Zemplén zunächst ganz der Zuckerchemie zu. Nach einigen Untersuchungen über Gentiobiose (25), Cellobiose (26), Amygdalin (29) und über Schwefel und Stickstoff enthaltende Abkömmlinge des Salicins (31, 32) erscheint im Jahre 1923 gemeinsam mit ALFONS KUNZ eine Abhandlung über die Natriumverbindungen der Glucose (34), deren Inhalt für die weitere Forschung Zempléns von Bedeutung geworden ist. Zemplén interessierte sich für das sogenannte „Natriumglucosát“, dem die Formel  $C_6H_{11}O_6Na$  zugeschrieben worden war, das sich aber, wie er merkte, nicht für Synthesen (Glucoside, Disaccharide) verwenden ließ. Er bereitete die Verbindung aus Glucose und Natriumäthylat in absol. Äthanol und stellte fest, daß sie eine Additionsverbindung der beiden Reaktionspartner ist. Wenn er statt der Glucose deren Pentaacetat in absol. Alkohol in der Kälte mit Natriumäthylat behandelte, so erhielt er eine weiße, in Äthanol unlösliche, amorphe Verbindung. Ihre auffallendste Eigenschaft war die, daß sie beim Lösen in Wasser Essigsäureäthylester bildete. Die Analyse der so dargestellten Verbindung, verglichen mit der aus Glucose und Natriumäthylat erhaltenen, ergab einen höheren Natrium- und einen viel geringeren Glucose-Gehalt. Es handelte sich offenbar um eine Zwischenstufe der Äthanolyse des Zuckeracetats, die nach Zempléns Vorstellungen folgenden Verlauf nimmt (a – c). Zunächst wird Natriumäthylat an Estercarbonylgruppen angelagert (a). Das Anlagerungsprodukt reagiert mit überschüssigem Äthanol unter Austausch des Metalls durch Wasserstoff und Neubildung von Natriumäthylat (b). Die ent-

standene Verbindung ist unbeständig und zerfällt nach (c) in das Carbinol und Essigester. Dadurch erklärt sich die Tatsache, daß die Verseifung von acetylierten Zuckern mit einem Bruchteil der theoretisch erforderlichen Menge Natriumäthylat durchführbar ist. Dieser Sachverhalt war an sich schon bekannt und von EMIL

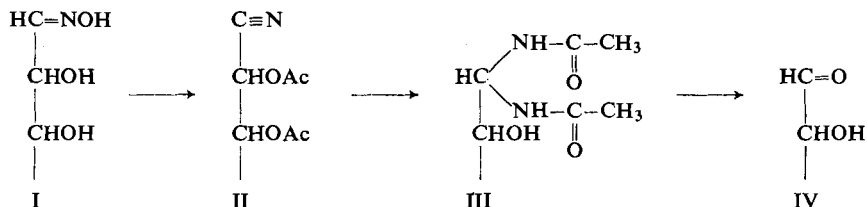


FISCHER und MAX BERGMANN<sup>2)</sup> an drei Beispielen aus der Zuckerchemie beschrieben worden. Fischer und Bergmann hatten auch schon die Entstehung von Essigester festgestellt, seine Menge bestimmt und die entacetylierten Verbindungen isoliert.

In der Hand Zempléns entsteht nun eine allgemeine und in der Zuckerchemie seither unentbehrlich gewordene Methode (43). Zemplén ersetzt das Natriumäthylat und Äthanol durch das weniger empfindliche Natriummethylat und Methanol und beschreibt verschiedene Arbeitsweisen (64, 82). Seither ist es möglich, auch die Acetate oder andere Ester von sehr empfindlichen Zuckern schonend zu spalten.

Von Bedeutung sind einige Untersuchungen Zempléns über das Amygdalin (29, 36, 37), dessen Synthese er mit A. KUNZ (38) kurz nach R. CAMPBELL und W. N. HAWORTH<sup>3)</sup> und kurz vor R. KUHN und H. SOBOTKA<sup>4)</sup> veröffentlichte.

Das Studium der Natriummethylat-Spaltung acetylierter Zucker führte Zemplén zur Entdeckung einer interessanten und wertvollen Variante des Wohlschen Abbaues. Nach A. WOHL<sup>5)</sup> wird das Oxim einer Aldose (I) mit Acetanhydrid und Natriumacetat in das acetylierte Aldonsäurenitril (II) umgewandelt und dieses mit wäßriger, ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung abgebaut. Unter Abspaltung von Blausäure und der Acetylgruppen erhält man eine Diacetamid-Verbindung der nächst niedrigeren Aldose (III), die mit Säuren zum Zucker (IV) hydrolysiert werden muß.



Zemplén beobachtete nun (43), daß die Blausäure aus Verbindung II auch durch Natriummethylat abgespalten wird. Unter gleichzeitiger Entacetylierung kommt man direkt zur nächst niedrigeren Aldose (IV). Die Ausbeute bei dieser Methode ist

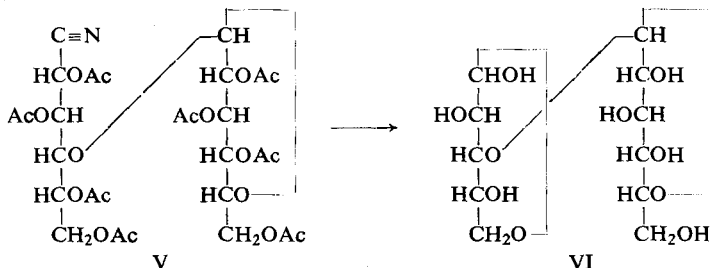
<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 829 [1919].

<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 1767 [1924].

<sup>3)</sup> J. chem. Soc. [London] **1924**, 1337.

<sup>5)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 730 [1893].

besser als bei der Wohlschen und allen anderen bis dahin bekannten Abbaureaktionen. Vor allem aber macht sie die abschließende saure Hydrolyse des Wohlschen Abbaues überflüssig und kann somit auch für den Abbau säureempfindlicher Zucker, also der Di- und Oligosaccharide verwendet werden. So wird gleich im ersten Beispiel (43) die Cellobiose über das Octaacetylcellobionsäure-nitril (V) zur 3- $\beta$ -D-Glucosido-D-arabinose (VI) abgebaut. Es folgte der Abbau der Lactose (45, 50) und der Maltose (51).



Diese Reaktion führte zu einer ganzen Reihe von neuen Biosen. Zudem ließ sie sich zur Lösung konstitutioneller Fragen bei Disacchariden heranziehen. Wird nämlich etwa Verbindung VI, die noch in der Lage ist, ein Osazon zu bilden, ein zweites Mal abgebaut zu einer Glucosido-erythrose, so ist keine Osazonbildung mehr möglich. Man hat so ein Mittel an der Hand, die Verknüpfungsstelle der beiden ursprünglichen Monosen festzustellen. Diese Methode führte zur Cellobiose (43), Lactose (45) und Maltose (51), zu den gleichen Konstitutionen, die kurz zuvor W. N. HAWORTH auf ganz anderem Wege gefunden hatte, und bildete eine wertvolle Bestätigung derselben. Die Oxime der reduzierenden Disaccharide und die Nitrile der acetylierten Biosäuren waren unbekannt gewesen.

Aus den acetylierten Aldon- oder Biosäure-nitrilen ließen sich mit Bromwasserstoff in Eisessig die acetylierten Säureamide darstellen (47, 87); aus Pentaacetylgluconsäure-nitril erhielt Zemplén durch saure Hydrolyse das schön kristallisierte freie Gluconsäure-nitril (48).

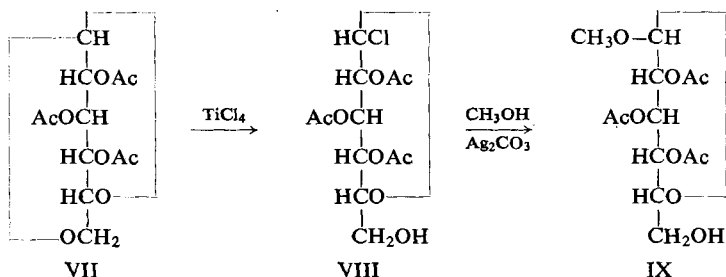
Bei den nun zu besprechenden Arbeiten über Glucoside und Oligosaccharide konnte Zemplén auf die noch unter Emil Fischer gemachte Beobachtung zurückgreifen, daß man aus den Octaacetaten der Cellobiose, Maltose oder Lactose durch die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig ohne Sprengung der Disaccharidbindung die Acetobromverbindungen dieser Biosen herstellen kann<sup>6)</sup>. Frühzeitig hatte Zemplén festgestellt, daß auch das Benzyl-, das Methyl-, das Isobutyl- und das Phenyl-glykosid der Heptaacetylcellobiose sich ohne Schwierigkeit auf diese Weise in Acetobrom-cellobiose verwandeln lassen (29). Diese Methode konnte also unter Umständen zur Aufklärung von Glykosiden herangezogen werden. Er unterwarf das Solanin nach der Acetylierung der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig und erhielt Solanidinglucosid, das bei der Säurehydrolyse Solanidin und Glucose ergab, ferner die Acetobromverbindung einer Biose, von der sich zeigen ließ, daß

<sup>6)</sup> E. FISCHER und G. ZEMPLÉN, Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2536 [1910]; E. FISCHER und H. FISCHER, ebenda **43**, 2530 [1910].

sie eine Rhamnosido-galaktose ist. Somit enthält das Solanin ein Trisaccharid aus Glucose, Galaktose und Rhamnose, wobei die Glucose die Bindung zum Aglykon vermittelt (57). Heptaacetyl-phlorrhizin lieferte bei dieser Behandlung Triacetyl-phloretin und Acetobrom-glucose und Heptaacetyl-quercitrin ergab Tetraacetyl-quercetin und Acetobrom-rhamnose (59).

Von großer Bedeutung und für immer mit dem Namen Zemplén<sup>7</sup> verbunden ist die Quecksilberacetat-Methode zur Synthese von  $\alpha$ -Glucosiden. Zemplén verdankt sie einem Zufall. Er wollte, von der Acetobrom-cellobiose ausgehend, Reduktionen mit Aluminiumamalgam in benzolischer Lösung ausführen. Als er Acetobrom-cellobiose mit Quecksilberacetat und Aluminiumgrieß in Gegenwart von Phenol in Benzol kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmte, erhielt er in guter Ausbeute optisch reines Heptaacetyl- $\alpha$ -phenyl-cellobiosid und in ganz ähnlicher Weise das Heptaacetyl- $\alpha$ -cyclohexyl-cellobiosid (62). Die Ergebnisse waren nicht immer reproduzierbar, und es bedurfte längerer Untersuchungen, um die besten Reaktionsbedingungen herauszufinden. Das Aluminium erwies sich als überflüssig. Die Menge des Quecksilberacetats muß so bemessen sein, daß der bei der Synthese entstehende Bromwasserstoff nicht ganz gebunden wird (68). Auch die Menge des zur Glucosidierung verwendeten Alkohols ist von Bedeutung (70). Bei der Darstellung von Heptaacetyl- $\alpha$ -äthyl-cellobiosid zeigte es sich, daß ein 100-proz. Überschuß an Äthanol die besten Ausbeuten an reiner  $\alpha$ -Verbindung ergibt. Auch bei 200 % Überschuß ist die  $\alpha$ -Form noch ziemlich rein. Bei höheren Überschüssen sinkt die Ausbeute und bei 300–400 % Überschuß entsteht reines Heptaacetyl- $\beta$ -äthyl-cellobiosid. Bei der Darstellung des Heptaacetyl- $\alpha$ -isopropyl-cellobiosids führt ein Überschuß von 20–200 % an Isopropylalkohol zu reiner  $\alpha$ -Verbindung. Die Methode wurde an zahlreichen anderen Alkoholen erprobt. Immer gelangt man mit großen Überschüssen an Alkohol in die  $\beta$ -Reihe, wobei sich manchmal das Quecksilbercyanid anstelle von Quecksilberacetat mit Vorteil verwenden läßt<sup>7)</sup>. Nach der Quecksilberacetat-Methode sind die Heptaacetyl- $\alpha$ -cellobioside mit Cetyl-, Ricinusöl-, Mandelsäure-äthylester-, Glykolsäure-äthylester-, Guajacol-,  $\beta$ -Naphthol- und  $\alpha$ -Naphthol-Resten dargestellt worden<sup>8)</sup>.

Diese Ergebnisse führten sodann zu einer Reihe von Di- und Oligosaccharid-Synthesen. Aus Triacetyl-lävoglucosan (VII) hatten G. ZEMPLÉN und Z. CSÜRÖS (63)



7) L. SZEBENI, Dissertat. Budapest 1934.

8) A. MANSFELD, Dissertat. Budapest 1934.

mit Titantrichlorid Triacetyl-1-chlor-glucose (VIII) und daraus 2.3.4-Triacetyl- $\beta$ -methyl-glucosid (IX) dargestellt. Diese Verbindung wurde als alkoholische Komponente mit Acetobrom-cellobiose nach der Quecksilberacetat-Methode umgesetzt. Es wurden die beiden Decaacetyl-6-cellobiosido- $\beta$ -methyl-glucoside dargestellt. Bei der Verwendung von 10 % Überschuß der alkoholischen Komponente IX wurde vorwiegend die  $\alpha$ -Cellobiosido-Verbindung erhalten und rein gewonnen, bei 20 % Überschuß an IX die  $\beta$ -Verbindung (72). Wurde Acetobrom-glucose mit Verbindung IX umgesetzt, so erhielt man Heptaacetyl- $\beta$ -methyl-gentiobiosid und das bis dahin noch unbekannte Heptaacetyl- $\beta$ -methyl-isomaltosid (75). Auf ähnlichem Wege wurden Derivate der Tetrasaccharide 6- $\beta$ -Cellobiosido-gentiobiose gewonnen (76).

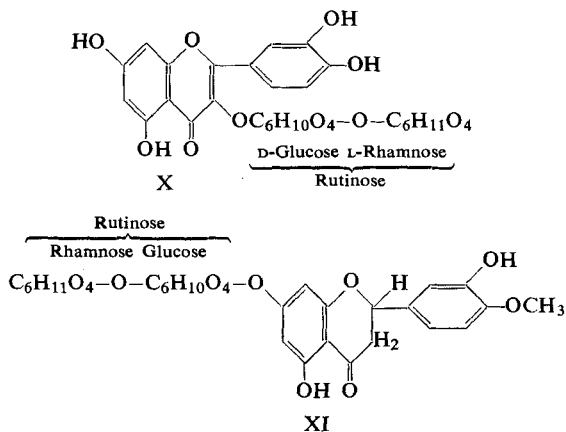
Bemerkenswerterweise läßt sich die 2.3.4-Triacetyl- $\alpha$ -1-chlor-glucose (VIII) nach der Quecksilberacetat-Methode mit Acetobrom-glucose zu  $\alpha$ -Acetochlor-gentiobiose oder mit Acetobrom-cellobiose zu  $\alpha$ -Acetochlor-6- $\beta$ -cellobiosido-glucose umsetzen, da die Kupplung an der freien Hydroxylgruppe schneller verläuft als die Abspaltung des Chlors aus der Triacetyl-chlorverbindung (63). Dieselbe Reaktion, mit Acetobrom-galaktose durchgeführt, ergab Derivate der 6- $\beta$ -Galaktosido-glucose bzw. 6- $\alpha$ -Galaktosido-glucose (Melibiose) (121).

Wird die Triacetyl- $\alpha$ -1-chlor-glucose (VIII) mit Acetobrom-L-rhamnose in Benzol-Lösung mit Quecksilberacetat zur Reaktion gebracht, so entsteht die Acetochlorverbindung der 6- $\beta$ -L-Rhamnosido-glucose; die daraus dargestellte Heptaacetylverbindung erwies sich als identisch mit dem Heptaacetat der Rutinose, deren Konstitution damit bewiesen war (77, 79). Aus der Heptaacetyl-rutinose wurde die Acetobrom-rutinose dargestellt (84).

## GLYKOSIDE

### Rutinose und verwandte Rhamnosido-glucoside

Da als Haftstelle der Rutinose im Rutin die Hydroxylgruppe 3 des Quercetins feststand<sup>9)</sup>, ergab sich somit für Rutin die Formel X.

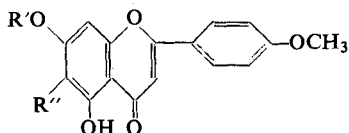


<sup>9)</sup> G. F. ATTREE und A. G. PERKIN, J. chem. Soc. [London] 1927, 234.

Durch Methylierung von Hesperidin und Rutin und Hydrolyse der methylierten Glykoside wurde festgestellt, daß auch im Hesperidin die Rutinose den Zuckeranteil bildet. Für Hesperidin wurde Formel XI aufgestellt, wobei wiederum die Haftstelle des Zuckers bekannt<sup>10)</sup> war (91). Die Synthese des Hesperidins gelang G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (109) durch Kupplung von Hesperetin mit Acetobrom-rutinose.

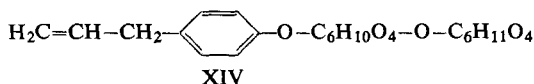
Eine der Rutinosen isomere L-Rhamnosido-D-glucose wurde im Neohesperidin, einem Glykosid aus unreifen, bitteren Orangen<sup>11)</sup> nachgewiesen (91) und „Neohesperidose“ genannt.

In ähnlicher Weise wie beim Hesperidin konnte gezeigt werden, daß auch in den Glykosiden Linarin (XII) und Pektolarin (XIII) Rutinose als Zuckerkomponente vorliegt. Linarin (XII) wurde aus Acetobrom-rutinose und Acacetin (XX) und Pektolarin (XIII) aus Pektolarigenin (= 6-Methoxy-acacetin)<sup>12)</sup> synthetisiert. Auch die Cellobioside der beiden Aglykone wurden synthetisch gewonnen (98, 111).

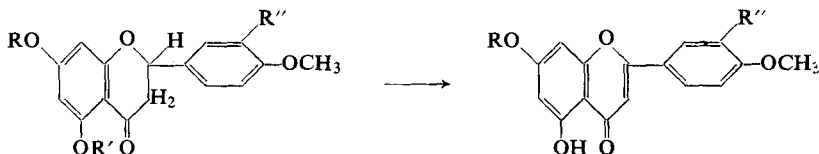


XII: R' = Rutinose, R'' = H  
XIII: R' = Rutinose, R'' = OCH<sub>3</sub>

Rutinose ist auch der Zuckeranteil des Lusitanicosids, eines Glykosids aus *Cerasus Lusitanica* Lois<sup>13)</sup>, dessen Hydrolyse je ein Mol Chavicol (*p*-Hydroxy-allyl-benzol), Glucose und L-Rhamnose ergeben hatte<sup>14)</sup>. Die Synthese (84) aus Chavicol und Acetobrom-rutinose führte zur Konstitution XIV.



Auch das Diosmin (XVI) ist ein Rutinosid; es ist das dem Flavanon-glykosid Hesperidin (XI) entsprechende Flavon-glykosid. G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR gelang die dehydrierende Umwandlung des Hesperidins in das Diosmin durch Einwirkung von Brom auf Octaacetyl-hesperidin (XV) und anschließende Entacetylierung (108).



XV: R = Hexaacetyl-rutinose-Rest,  
R' = Acetyl, R'' = OAc  
XVII: R = R' = Acetyl, R'' = OAc  
XIX: R = R' = Acetyl, R'' = H

XVI: R = Rutinose-Rest, R'' = OH  
XVIII: R = H, R'' = OH  
XX: R = R'' = H

10) F. E. KING und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] 1931, 1704.

11) F. KOLLE und K. E. GLOPPE, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland 77, 421 [1936].

12) K. W. MERZ und Y. H. WU, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 274, 126 [1936].

13) H. HÉRISSEY und J. LAFOREST, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 194, 1095 [1932].

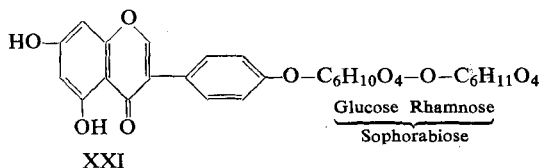
14) H. HÉRISSEY, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 198, 265 [1934].



In analoger Weise wurden Hesperetin über das Triacetat XVII in Diosmetin (XVIII) und Isoakuranetin über das Diacetat (XIX) in Acacetin (XX) umgewandelt.

In Scillaren A, einem herzwirksamen Glykosid aus der Meerzwiebel (*Scilla maritima*), ist eine Biase enthalten, die Zemplén (89) als 4- $\beta$ -Glucosido-L-rhamnose angesprochen hat.

Aus den Früchten von *Sophora japonica* isolierten G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (99) ein kristallisiertes Glykosid, das sie „Sophorabiosid“ nannten. Es ist ein  $\beta$ -Glykosid des Isoflavons Genistein, das in 4'-Stellung die Sophorabiose trägt (XXI).



Die Biase ist eine L-Rhamnosido-glucose, verschieden von Rutinose, aber vielleicht identisch mit der oben erwähnten Neohesperidose. Ein weiteres Sophora-Glykosid ist das Sophoricosid; es unterscheidet sich vom Sophorabiosid dadurch, daß in der 4'-Stellung des Genisteins nur Glucose gebunden ist (106).

#### PRIMVEROSE UND PRIMVEROSIDE

Die Synthese der Primverose (6- $\beta$ -D-Xylosido-glucose) war schon von B. HELFERICH und H. RAUCH<sup>15)</sup> aus Acetobrom-xylose und 1.2.3.4-Tetraacetyl-glucose mit Silberoxyd durchgeführt worden. G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (92) synthetisierten aus Acetobrom-xylose und Triacetyl-1-chlor-glucose (VIII) nach der Quecksilberacetat-Methode die  $\alpha$ -Aceto-chlor-primverose, von der aus Heptaacetyl-primverose,  $\alpha$ -Aceto-brom-primverose und Primverose selbst leicht zugänglich sind.

In früheren Versuchen hatten G. ZEMPLÉN und A. MÜLLER (65) Alizarin-2- $\beta$ -cellobiosid und Alizarin-2- $\beta$ -gentiobiosid synthetisiert und festgestellt, daß diese Verbindungen nicht mit der Ruberythrin-säure aus der Krappwurzel identisch sind. Auch das von A. ROBERTSON<sup>16)</sup> dargestellte Alizarin-maltosid war verschieden von Ruberythrin-säure. Einige Jahre später stellte D. RICHTER<sup>17)</sup> fest, daß Ruberythrin-säure ein Glykosid der Primverose ist. Im Besitze der schön kristallisierten und leicht zugänglichen Aceto-brom-primverose setzten G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (93) diese Verbindung mit Alizarin um und erhielten nach Entacetylierung Ruberythrin-säure, deren Konstitution somit durch die Synthese bestätigt war.

Bei der Reaktion von Acetobrom-xylose mit Triacetyl-1-chlor-glucose (VIII) konnte durch Verminderung der Quecksilberacetat-Menge neben der Acetochlor-primverose in etwa gleicher Ausbeute die Acetochlor-Verbindung der 6- $\alpha$ -Xylosido-glucose und daraus diese selbst, die als „Isoprimverose“ bezeichnet wurde, rein dargestellt werden (94).

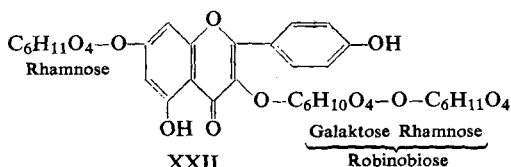
<sup>15)</sup> Liebigs Ann. Chem. **455**, 168 [1927].

<sup>16)</sup> J. chem. Soc. [London] **1930**, 1136.

<sup>17)</sup> J. chem. Soc. [London] **1936**, 1701.

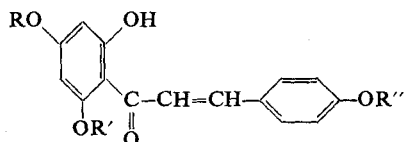
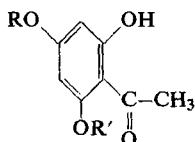
## ROBINIOSE UND ROBININ

Robinobiose ist ein Disaccharid, das G. ZEMPLÉN und Á. GERECs (80) bei der enzymatischen Hydrolyse von Robinin neben Kämpferol-L-rhamnosid isolierten. Robinobiose ist 6- $\beta$ -L-Rhamnosido-D-galaktose. Zu ihrer Synthese wurde Triacetyl-lävogalaktosan, ganz analog der Glucosan-Verbindung mit Titan-tetrachlorid in 2.3.4-Triacetyl- $\alpha$ -1-chlor-galaktose umgewandelt und diese in Gegenwart von Quecksilberacetat mit Acetobrom-rhamnose umgesetzt (88). Durch Methylierung des Robinins und des daraus nach Abspaltung der Robinobiose erhaltenen Kämpferol-rhamnosids und Abbau der Methyläther wurde von G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (97) die Gesamtkonstitution des Robinins (XXII) aufgeklärt.



## WEITERE GLYKOSIDE

Bei Versuchen zur Synthese des Phlorrhizins (XXXI)\* gingen G. ZEMPLÉN und R. BOGNÁR (101) zunächst vom Phloracetophenon (XXIII) aus, das mit Acetobrom-glucose zum 4-Tetraacetyl-glucosido-phloracetophenon (XXIV) umgesetzt wurde. Die Kondensation mit *p*-Hydroxy-benzaldehyd führte zum Chalkon-glucosid XXV. Dieses geht mit Säuren in das bekannte Naringenin (XXVI), mit Wasserstoff in das sogenannte *p*-Phlorrhizin (XXVII) über.



XXIII: R = R' = H

XXIV: R = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OAc)<sub>4</sub>; R' = H

XXVIII: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO; R' = H

XXIX: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO; R' = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OAc)<sub>4</sub>

XXXIII: R = CH<sub>3</sub>; R' = H

XLII: R = H; R' = CH<sub>3</sub>

XLIII: R = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OAc)<sub>4</sub>; R' = CH<sub>3</sub>

XLVI: R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OAc)<sub>4</sub>

XXV: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = R'' = H

XXX: R = R'' = H; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

XXXV: R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R'' = H

XXXVIII: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>

XLIV: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>; R'' = H

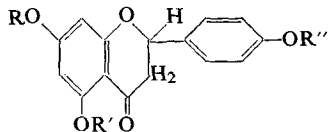
XLVII: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

Sodann (102) wurde 4-Benzoyl-phloracetophenon (XXVIII) in 2-Tetraacetyl-glucosido-4-benzoyl-phloracetophenon (XXIX) verwandelt, das mit *p*-Hydroxy-benzaldehyd zum Chalkon-glucosid XXX führte. Die Hydrierung von XXX ergab dann das Phlorrhizin (XXXI). Das Chalkon-glucosid XXX ist identisch mit dem Isosalipurposid; durch Ringschluß geht es in Salipurposid (XXXII) über (107).

In ganz analoger Reaktion synthetisierten G. ZEMPLÉN und L. MESTER (104), von Phloracetophenon-4-methyläther (XXXIII) ausgehend, das Asebotin (XXXIV) und

\*) Siehe auch die Formeln auf S. X.

bestätigten damit die von K. TAMURA<sup>18)</sup> abgeleitete Konstitution. Das bei dieser Synthese als Zwischenprodukt dargestellte Chalkon-glucosid XXXV ergab mit Säuren unter Abspaltung des Zuckers und Ringschluß das Flavanon Sakuranetin (XXXVI) und mit Natriumacetat das Sakuranin (XXXVII) (105). Dieses wurde später (136) zum entsprechenden Flavon-glucosid (Glykogenkwanin) dehydriert.



XXXVI: R = R' = R'' = H

XXXII: R = R'' = H; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

XXXVI: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = H

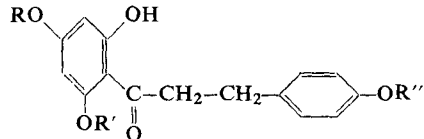
XXXVII: R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R'' = H

XXXIX: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>

XL: R = R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>

XLVIII: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

L: R = CH<sub>3</sub>; R' = H; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>



XXXVII: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = R'' = H

XXXI: R = R'' = H; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

XXXIV: R = CH<sub>3</sub>; R' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R'' = H

XLI: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>

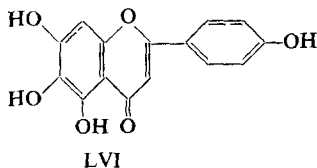
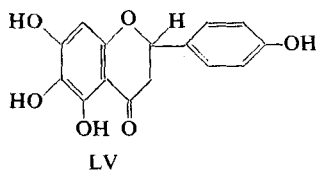
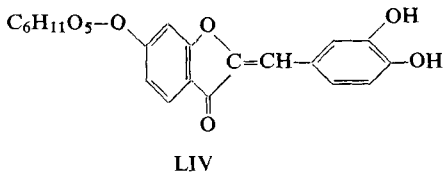
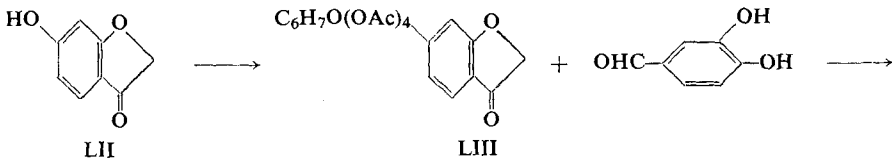
XLV: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>; R' = CH<sub>3</sub>; R'' = H

IL: R = CH<sub>3</sub>; R' = R'' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

LI: R = CH<sub>3</sub>; R' = H; R'' = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>

Durch Kondensation von 4-Tetraacetyl-glucosido-phloracetophenon (XXIV) mit *p*-Anisaldehyd wurde das Chalkon-glucosid XXXVIII dargestellt, das mit Natriumacetat in das Flavanon-glucosid *p*-Isosakuranin (XXXIX), mit Säuren in Isosakuranetin (XL) und durch Hydrierung in 4-Methyl-*p*-phlorrhizin (XLI) umgewandelt wurde (105).

Zur Synthese des Para-asebotins (XLV) (116) wurde 2-Methyl-phloracetophenon (XLII) zum Tetraacetyl-glucosid XLIII und dieses mit *p*-Hydroxybenzaldehyd zum Chalkon-glucosid XLIV umgesetzt. Dieses ergab bei der Hydrierung Para-asebotin



<sup>18)</sup> C. 1937 I, 2609.

(XLV). Zum Chalkon-diglucosid (XLVII) gelangten G. ZEMPLÉN, L. MESTER und E. KARDÓS (118) durch Kondensation des 4-Methyl-2-tetraacetyl-glucosido-phloracetophenons (XLVI) mit *p*-Hydroxybenzaldehyd-glucosid. Verbindung XLVII lieferte beim Ringschluß das Sakuranetin-5.4'-diglucosid (XLVIII), durch Hydrierung das Asebogenin-diglucosid (II) und durch partielle Hydrolyse (mit 0.05-proz. Salzsäure) Sakuranetin-4'-glucosid (L), dessen Hydrierung Isoasebotin (LI) ergab.

Das Salipurposid (XXXII) wurde durch Dehydrierung mit Brom in das Apigenin-5-glucosid umgewandelt (110). Aus 5.7.4'-Trihydroxy-flavon (Genistein) wurde das 7-Glucosid Genistin (112) und aus 5.7-Dihydroxy-flavon das 7-Glucosid Toringin synthetisiert (115). Aus Formononetin (7-Hydroxy-4'-methoxy-isoflavon) wurde das Isoflavon-glucosid Ononin dargestellt (117).

Dem von M. SHIMOKORIYMA und S. HATTORI<sup>19)</sup> aus den Blüten von *Cosmos sulfureus* isolierten Auronglucosid Sulfurein hatten die Entdecker die Formel LIV zuerteilt. G. ZEMPLÉN, L. MESTER und L. PALLOS (137) bestätigten diese Konstitution durch die Synthese (LII–LIV). Auch das Flavanon Isocarthamidin (LV) (141) und das entsprechende Flavon Scutellarein (LVI) (142) wurden synthetisiert.

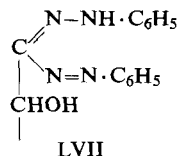
#### ZUCKERFORMAZANE

Aus der Zahl der übrigen Veröffentlichungen Zempléns seien noch die Untersuchungen über Zuckerformazane (LVII) (122, 123, 125, 126, 132) hervorgehoben. Sie sind in Gemeinschaft mit L. MESTER in den letzten Jahren entstanden und von diesem in einer Reihe von interessanten Arbeiten weitergeführt worden.

Soweit der Bericht über den wesentlichen Inhalt von Zempléns Arbeiten. Überblickt man das gesamte Werk des Forschers, so entsteht das Bild eines Meisters des Experiments, eines scharf beobachtenden und energisch zupackenden Chemikers, eines Mannes von unermüdlichem Arbeitswillen. Trotz der zahlreichen und schönen Untersuchungen über Glykoside und deren Aglykone ruht das Hauptgewicht wohl eindeutig auf der reinen Zuckerchemie. Hier liegt die Bedeutung Zempléns als Forscher, hier hat er Methoden entwickelt, die mit seinem Namen verbunden sind und bleiben werden. Von Zempléns Fleiß zeugen zahl- und umfangreiche Beiträge zu Handbüchern und seine Fortschrittsberichte.

Die Ausstrahlung Zempléns als Lehrer und Forscherpersönlichkeit ist groß gewesen. Aus seiner Schule sind viele namhafte Chemiker herangewachsen, die in Wissenschaft und Technik Ansehen und führende Stellungen errungen haben.

Im<sup>20)</sup> zweiten Weltkrieg wurde Zempléns Institut weitgehend zerstört. Nach der Belagerung von Budapest blieben ihm nur die vier Wände; aber mit großer Energie begann er alsbald sein Institut wieder so weit einzurichten, daß er mit seinen Schülern im Keller die wissenschaftliche Arbeit wieder aufnehmen konnte, bis 1949 das Institut vollständig aufgebaut wurde. 1947 folgte er einer Einladung als Gastprofessor an



<sup>19)</sup> J. Amer. chem. Soc. **75**, 1900 [1953].

<sup>20)</sup> Die Angaben des folgenden Abschnittes über die letzten Lebensjahre Zempléns verdanke ich privaten Mitteilungen von L. MESTER.

die Georgetown Universität in Washington. Aber kaum hatte er sich dort in seinem Laboratorium eingerichtet, als er von Krebs befallen wurde. Er ließ sich operieren und kehrte Anfang 1948 nach Budapest zurück. Zu Hause erwies sich sein Zustand als so weit gefestigt, daß er die Leitung der Wiederherstellung seines Instituts noch einmal selbst in die Hand nehmen und auch seine Forschungsarbeiten weiter betreiben konnte. 1950 versagte seine Gesundheit aufs neue. Alles wurde unternommen, um ihm zu helfen. Er versuchte sogar eine Eigenbehandlung mit dem Erfolg, daß der Krankheitsprozeß etwas verzögert wurde. Von dieser Zeit an war er gezwungen, zu Hause zu bleiben, doch beschäftigte ihn die wissenschaftliche Forschung mit unvermindertem Interesse. Neben den Arbeiten, die er so von zu Hause aus leitete, vollendete er sein Lehrbuch der organischen Chemie, das er seinen Mitarbeitern widmete, „den früheren und jetzigen, deren aufopfernde Arbeit so viel beigetragen hat zu den Erfolgen, die ich erfahren durfte“. Seine Frau, SARA RAU, sorgte selbstlos für ihn und tat alles, um seine Leiden zu mildern, bis er am 24. Juli 1956 erlöst wurde.

G. ZEMPLÉN wurde 1923 zum korrespondierenden, 1927 zum ordentlichen Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften gewählt und 1928 mit dem großen Preis der Akademie ausgezeichnet. Er war korrespondierendes Mitglied der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Kultur und ordentliches Mitglied der Akademie der Naturwissenschaften zu Halle. 1931 erhielt er die Corvin-Kränze und 1940 die goldene A.-W.-Hofmann-Medaille. Als einer der ersten bekam er 1948 den Kossuth-Preis und wurde Ehrenpräsident der Ungarischen Chemischen Gesellschaft.

Heidelberg, im November 1958

O. TH. SCHMIDT

## VERÖFFENTLICHUNGEN VON GEZA ZEMPLÉN

Geza Zemplén hat nahezu alle seine Arbeiten in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht. Aber die meisten wurden außerdem im mathem.-naturwiss. Anzeiger der ungarischen Akademie der Wissenschaften (Math. és Term.-tud. Ért.) mitgeteilt. In der nachfolgenden Zusammenstellung der Arbeiten sind diese Veröffentlichungen weggelassen, soweit aus ihrem Titel hervorgeht, daß ihr Inhalt auch in den „Berichten“ publiziert ist. Mit dem Erscheinen der Acta chim. Acad. Sci. hung. (1952) hat Zemplén diese Zeitschrift vorwiegend als alleinigen Ort der Publikationen benutzt.

1. G. ZEMPLÉN, Über die Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen; Ann. Physik **20**, 783 [1906].
2. G. Z., Über die Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen II; Ann. Physik **22**, 391 [1907].
3. G. Z., Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cellulose; Math. és Term.-tud. Ért. **25**, 396 [1907].
4. G. Z., Über den Stickstoffgehalt der Blätter der Waldbäume; Math. és Term.-tud. Ért. **26**, 513 [1908].
5. G. Z., Über die Stickstoffassimilierenden Organe der Pflanze; Erdészeti Lapok **1908**, 650.
6. G. Z. und GYULA ROTH, Beiträge zur Stickstoff-Aufnahme der Waldbäume; Erdészeti Kisérletek **1908**, 1.
7. G. Z., Aus Holz dargestellter Zucker und Alkohol, Budapest 1909, 100 Seiten; mit dem „Deák Ferenc“-Preis ausgezeichnete Festschrift.
8. E. FISCHER und G. Z., Neue Synthesen der inaktiven  $\alpha,\delta$ -Diamino-valeriansäure und des Prolins; Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1022 [1909].
9. E. FISCHER und G. Z., Synthese der beiden optisch-aktiven Proline; Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 2989 [1909].
10. E. FISCHER und G. Z., Neue Synthese von Amino-oxysäuren und von Piperidon-Derivaten; Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 4878 [1909].
11. E. FISCHER und G. Z., Verhalten der Cellobiose und ihres Osons gegen einige Enzyme; Liebigs Ann. Chem. **365**, 1 [1909].
12. H. PRINGSHEIM und G. Z., Studien über die Polysaccharide spaltenden Fermente in Pilzpreßsäften; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **62**, 368 [1909].
13. E. FISCHER und G. Z., Über  $\epsilon$ -Amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure; Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 934 [1910].
14. E. FISCHER und G. Z., Nachtrag zu den Mitteilungen über  $\epsilon$ -Amino- $\alpha$ -guanido-capronsäure und über neue Synthese von Amino-oxysäuren und Piperidon-Derivaten; Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2189 [1910].
15. E. FISCHER und G. Z., Einige Derivate der Cellobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **43**, 2536 [1910].
16. E. FISCHER und G. Z., Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme; Liebigs Ann. Chem. **372**, 254 [1910].
17. E. ABDERHALDEN und G. Z., Partielle Hydrolyse der Tunicaten-cellulose. Bildung der Cellobiose; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **72**, 58 [1911].
18. G. Z., Beiträge zur freien Stickstoffaufnahme der Pflanzen; Erdészeti Kisérletek **1911**, 3.
19. G. Z., Über die Verbreitung der Urease in höheren Pflanzen; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **79**, 230 [1912].
20. G. Z., Versuche zur technischen Anwendung der Urease aus Robiniensamen; Angew. Chem. **25**, 1560 [1912].
21. G. Z., Beiträge zur chemischen Zusammensetzung der Korksubstanz; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **85**, 173 [1913].
22. G. Z., Beiträge zur partiellen Hydrolyse der Cellulose; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **85**, 180 [1913].
23. G. Z., Über die Gentiobiose; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **85**, 399 [1913].
24. Verhalten des Emulsins in Gegenwart von Pyridin; Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **85**, 415 [1913].

25. G. Z., Über die Gentiobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 233 [1915].
26. G. Z. und D. LÁSZLÓ, Einige neue Derivate der Glucose und der Cellobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 915 [1915].
27. G. Z., Über die Enzyme und ihre praktische Anwendung. Budapest 1915, 350 Seiten. Beiträge des 19. und 20. Jahrganges der Magyar Kémiai Folyóirat.
28. G. Z., Adolf Baeyer zum Gedächtnis; Magyar Kémiai Folyóirat **1917**, Heft 8 und 9.
29. G. Z., Über die Spaltung einiger Glykoside und über Amygdalin; Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 996 [1920].
30. G. Z., Bemerkungen zu der Abhandlung von K. HESS und E. MESSMER: Über die Synthese von Fettsäurederivaten der Zuckerarten; Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 980 [1921].
31. G. Z. und A. KUNZ, Über neue stickstoffhaltige Derivate des Salicins und über mehrkernige Oxybenzylamine; Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 979 [1922].
32. G. Z. und A. HOFFMANN, Über Salicin-rhodanid und Disalicin-sulfid; Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 992 [1922].
33. G. Z., Synthese einer Säure der Digitoxonsäure-Gruppe; Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 686 [1923].
34. G. Z. und A. KUNZ, Über die Natriumverbindungen der Glucose und die Verseifung acetylierter Zucker; Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1705 [1923].
35. G. Z., Über die Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kohlenhydrate; Math. és Term.-tud. Ért. **40**, 198 [1923].
36. G. Z., Synthese der Amygdalinsäure aus Gentiobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 698 [1924].
37. G. Z. und A. KUNZ, Studien über Amygdalin III: Über *l*-Amygdalinsäure; Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1194 [1924].
38. G. Z. und A. KUNZ, Studien über Amygdalin IV: Synthese des natürlichen *l*-Amygdalins; Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1357 [1924].
39. G. Z. und G. BRAUN, Über einige Ätherverbindungen des Salicins; Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 1405 [1925].
40. G. Z. und G. BRAUN, Reduktionsvermögen methylierter Zucker; Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2566 [1925].
41. G. Z., Die Bedeutung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften bei der Entwicklung der chemischen Wissenschaften, Budapest 1926, 35 Seiten.
42. G. Z., Bemerkungen zur Arbeit von Ernst Waser: Untersuchungen in der Phenylalanin-Reihe VI. Decarboxylierung des Tyrosins und Leucins; Helv. chim. Acta **9**, 115 [1926].
43. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen I. Direkte Konstitutions-Ermittlung der Cellobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1254 [1926].
44. G. Z. und G. BRAUN, Abbau der reduzierenden Biosen II. Konstitution der Turanose und der Melezitose; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2230 [1926].
45. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen III. Direkte Konstitutionsermittlung des Milchzuckers; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2402 [1926].
46. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen IV. Nachtrag zur Konstitution der Turanose und Melezitose; Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2539 [1926].
47. G. Z. und D. KISS, Abbau der *d*-Glucose und der  $\alpha$ -*d*-Glyko-heptose; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 165 [1927].
48. G. Z., Über das freie, kristallisierte Nitril der Glykonsäure; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 171 [1927].
49. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen V. Konstitutionsermittlung der Melibiose und Raffinose; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 923 [1927].
50. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen VI. Über die durch Abbau des Milchzuckers gewonnene *d*-Galakto-*d*-arabinose; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1309 [1927].
51. G. Z., Abbau der reduzierenden Biosen VII. Konstitutionsermittlung der Maltose; Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1555 [1927].
52. G. Z., Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freien Kohlenhydrate und Glykoside; Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 48 [1928].

53. G. Z., Aus Cellobiose gewonnene höhere Kohlenhydrate. Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 79 [1928].
54. G. Z., Untersuchungen über Isomaltose; Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 85 [1928].
55. G. Z., Versuche über eine neuwertige Spaltungsmethode von Casein; Math. és Term.-tud. Ért. **45**, 106 [1928].
56. G. Z., Z. CSÜRÖS und Z. BRUCKNER, Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-cellobiose und Acetobrom-maltose; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 927 [1928].
57. G. Z. und Á. GERECS, Beiträge zur Konstitution des Solanins; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2294 [1928].
58. G. Z. und Z. BRUCKNER, Einwirkung von Trimethylamin auf Acetobrom-cellobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2481 [1928].
59. G. Z., Z. CSÜRÖS, Á. GERECS und ST. ACZÉL, Beiträge zur Kenntnis des Phlorrhizins und des Quercitrins; Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2486 [1928].
60. G. Z. und Á. GERECS, Notiz zur Synthese des Rohrzuckers; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 984 [1929].
61. G. Z., Synthesen in der Kohlenhydrat-Gruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid I.: Darstellung der Bioside der  $\alpha$ -Reihe; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 985 [1929].
62. G. Z., Einwirkung von Aluminiummetall und Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker I.: Synthese von  $\alpha$ -Biosiden; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 990 [1929].
63. G. Z. und Z. CSÜRÖS, Aufspaltung des Lävoglykosans mit Titanatetrachlorid; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 993 [1929].
64. G. Z. und E. PACSU, Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1613 [1929].
65. G. Z. und A. MÜLLER, Über Alizarin-glykosid und Alizarin-bioside; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2107 [1929].
66. G. Z. und Z. CSÜRÖS, Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren; Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2118 [1929].
67. G. Z. und Z. CSÜRÖS, Nachtrag zu der Mitteilung über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren; Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 98 [1930].
68. G. Z. und Z. S. NAGY, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, II. Mittel.: Bildungsbedingungen des  $\alpha$ -Phenyl-cellobiosids; Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 368 [1930].
69. G. Z., Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, III. Mittel.: Synthese der achtfach methylierten Cellobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1820 [1930].
70. G. Z., Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, IV. Mittel.: Direkte Darstellung der Alkylbioside der  $\alpha$ -Reihe; Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2770 [1930].
71. G. Z., Zum 80. Geburtstag von Lajos Ilosvay; Magyar Kémiai Folyóirat **1931**, Heft 10.
72. G. Z., Z. BRUCKNER und Á. GERECS, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, V. Mittel.: Synthese der Dekaacetyl-1- $\beta$ -methyl- $\alpha$ - und  $\beta$ -cellobiosido-6-glykose; Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 744 [1931].
73. G. Z. und Z. CSÜRÖS, Synthesen in der Kohlenhydratgruppe mit Hilfe von sublimiertem Eisenchlorid, II. Mittel.: Darstellung der Cellobioside der  $\alpha$ -Reihe; Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 993 [1931].
74. G. Z. und Á. GERECS, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, VI. Mittel.: Synthese von Gentiobiose- und Cellobiosido-6-glykose-Derivaten; Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1545 [1931].
75. G. Z. und Z. BRUCKNER, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, VII. Mittel.: Synthese der 1- $\beta$ -Methyl-gentiobiose und der 1- $\beta$ -Methyl-6- $\alpha$ -glykosido-glykose. Beitrag zur Isomaltose-Frage; Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 1852 [1931].
76. G. Z. und Á. GERECS, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, VIII. Mittel.: Synthese der Tridekaacetyl-1- $\beta$ -methyl-6- $\beta$ -cellobiosido-gentiobiose; Ber. dtsh. chem. Ges. **64**, 2458 [1931].
77. G. Z. und Á. GERECS, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, IX. Mittel.: Synthese von Derivaten der  $\beta$ -1-*l*-Rhamnosido-6-*d*-glykose; Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2049 [1934].



78. G. Z. und Z. CSÜRÖS, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, X. Mittel.: Synthese von Derivaten der vermutlichen  $\beta$ -1-*d*-Glykosido-2- oder -3-*d*-glykose; Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 2051 [1934].
79. G. Z. und Á. GERECS, Konstitution und Synthese der Rutinose, der Biose des Rutins; Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 1318 [1935].
80. G. Z. und Á. GERECS, Über Robinobiose und Kämpferol-rhamnosid; Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 2054 [1935].
81. G. Z. und LAJOS ILOSVAY, Term.-tud. Közlöny **1936**, No. 21/22.
82. G. Z., Á. GERECS und M. RADOS, Verhalten der Glucose gegen Rhodanwasserstoffsäure; Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 748 [1936].
83. G. Z., Á. GERECS und I. HADÁCSY, Über die Verseifung acetylierter Kohlenhydrate; Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 1827 [1936].
84. G. Z. und Á. GERECS, Synthese des Lusitanicosids (Chavicol- $\beta$ -rutosids), des Glykosids aus *Cerasus lusitanica* Lois; Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1098 [1937].
85. G. Z., Z. CSÜRÖS und ST. ANGYAL, Über benzylierte Derivate des Lävoglucosans und der Glucose; Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 1848 [1937].
86. G. Z., Á. GERECS und E. ILLÉS, Verhalten der Fructose gegen Rhodanwasserstoffsäure; Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 590 [1938].
87. G. Z., E. BALASSA und M. GÁRDONYI, Über einige Umwandlungen der Nitrile der Zuckerreihe; Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 768 [1938].
88. G. Z., Á. GERECS und H. FLESCHE, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, XI. Mittel.: Synthese einiger Derivate der  $\beta$ -1-*l*-Rhamnosido-6-*d*-galaktose; Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 774 [1938].
89. G. Z., Konstitution der Scillabiose; Math. és Term.-tud. Ért. **57**, 999 [1938].
90. G. Z. und Á. GERECS, Darstellung der Rutinose aus Rutin ohne Fermentwirkung; Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2520 [1938].
91. G. Z. und A. K. TETTAMANTI, Über die Biose des Hesperidins und des Neohesperidins; Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2511 [1938].
92. G. Z. und R. BOGNÁR, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, XII. Mittel.: Eine neue, ausgiebige Synthese der Primverose-Derivate und der Primverose; Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 47 [1939].
93. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese der Ruberythrinsäure, des Hauptglykosids der Krappwurzel; Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 913 [1939].
94. G. Z. und R. BOGNÁR, Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Acetohalogenzucker, XIII. Mittel.: Synthese der Isoprimerose (6- $\alpha$ -*d*-Xylosido-*d*-glucose), des  $\alpha$ -Isomeren der Primverose und seiner Derivate; Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1160 [1939].
95. G. Z. und TH. VALENTIN, Über Lävomannosan; Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 575 [1939].
96. G. Z., Neuere Ergebnisse der Kohlenhydratforschung; Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, Abt. A, 75–92 [1941].
97. G. Z. und R. BOGNÁR, Endgültige Konstitutionsaufklärung des Robinins; Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1783 [1941].
98. G. Z. und R. BOGNÁR, Konstitution und Synthese des Linarins und Pektolarins aus ihren Aglykonen und aus Rutinose; Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1818 [1941].
99. G. Z. und R. BOGNÁR, Über Sophorabiosid, ein neues Glykosid aus *Sophora japonica* L.; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 482 [1942].
100. G. Z., R. BOGNÁR und L. MESTER, Über Neolarin, ein neues Glykosid aus *Linaria vulgaris* L.; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 489 [1942].
101. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese eines Phloracetophenon-glucosids, eines Naringenin-glucosids und des *p*-Phlorrhizins; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 645 [1942].
102. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese des natürlichen Phlorrhizins; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1040 [1942].
103. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese des Glucohesperetins, des Hesperetin-glucosids-(7); Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1043 [1942].
104. G. Z. und L. MESTER, Synthese des Asebotins; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1298 [1942].

105. G. Z., R. BOGNÁR und L. MESTER, Synthese des Sakuranetins, des *p*-Isosakuranetins und des 4-Methyl-*p*-phlorrhizins; Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1432 [1942].
106. G. Z., R. BOGNÁR und L. FARKAS, Konstitutionsermittlung des Sophoricosids, eines Isoflavonglykosids aus *Sophora japonica* L.; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 267 [1943].
107. G. Z., R. BOGNÁR und I. SZÉKELY, Synthese des Salipurposids und des Isosalipurposids; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 386 [1943].
108. G. Z. und R. BOGNÁR, Umwandlung des Hesperetins in Diosmetin, des Hesperidins in Diosmin und des Isosakuranetins in Acacetin; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 452 [1943].
109. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese des Hesperidins; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 773 [1943].
110. G. Z. und L. MESTER, Synthese des Apigenin-glykosids-(5) der *Amorpha fruticosa* L.; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 776 [1943].
111. G. Z. und L. FARKAS, Vollständige Synthese des Linarins und des Pektolarins; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 937 [1943].
112. G. Z. und L. FARKAS, Synthese des Genistins; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1110 [1943].
113. G. Z., R. BOGNÁR und L. SZEGŐ, Synthese des Eriodictyols und des 3-Oxy-*p*-phlorrhizins; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1112 [1943].
114. G. Z., R. BOGNÁR und S. MORVAY, Synthese von zwei Glucosiden des Salirepols; Ber. dtsh. chem. Ges. **76**, 1165 [1943].
115. G. Z., R. BOGNÁR und J. MECHNER, Synthese des Glucosids Toringin; Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 99 [1944].
116. G. Z., R. BOGNÁR und K. THIELE, Synthese des Para-asebotins; Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 446 [1944].
117. G. Z., L. FARKAS und A. BIEN, Synthese des Ononins; Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 452 [1944].
118. G. Z., L. MESTER und E. KARDOS, Synthese des Isoasebotins und des Sakuranetin-glykosids-(4'); Ber. dtsh. chem. Ges. **77**, 457 [1944].
119. G. Z. und L. MESTER, Über die Struktur des Acaciins; Magyar Chem. Folyóirat **56**, 2 [1950]; C. A. **45**, 7977d [1951].
120. G. Z., A. BOGNÁR und L. BOSKOVITS, Synthese des Isobetulosids; Acta chim. Acad. Sci. hung. **1**, 245 [1952].
121. G. Z. und R. BOGNÁR, Synthese der Melibiose und Allolactose; Acta chim. Acad. Sci. hung. **1**, 245 [1952].
122. G. Z. und L. MESTER, Darstellung der Formazane in der Zuckergruppe; Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 9 [1952].
123. G. Z., L. MESTER, A. MESSMER und E. ECKHART, Über die Konstitution der Formazane in der Zuckerreihe; Acta chim. Acad. Sci. hung. **2**, 25 [1952].
124. G. Z. und J. SCHAWARTZ, Eine neue Synthese des 1.2.3.5-Tetraoxy-benzols und die Darstellung seiner Derivate; Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 487 [1953].
125. G. Z., L. MESTER und E. ECKHART, Darstellung der Zuckertetraazolium-Verbindungen; Chem. Ber. **86**, 472 [1953].
126. G. Z., L. MESTER und A. MESSMER, Darstellung der Thio-aldosesäure-phenylhydrazide durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zucker-Formazane; Chem. Ber. **86**, 697 [1953].
127. G. Z., L. MESTER und E. ECKHART, Unmittelbare Darstellung der als  $\beta$ -Acetochlor-glucose bezeichneten Verbindung; Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 73 [1954].
128. G. Z. und L. KISFALUDY, Synthese von Disacchariden mittels Kationen-Austauschharzes, bzw. freier Säure; Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 79 [1954].
129. G. Z., L. MESTER und Cs. SZÁNTAY, Versuche zur Darstellung von 4.6-Diamino-tetraoxy-benzol und dessen Derivaten; Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 85 [1954].
130. G. Z., L. MESTER und I. DÖRY, Über die Struktur des aus Chinasäure dargestellten Aceton-trioxy-cyclohexanons; Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 151 [1954].
131. G. Z., L. MESTER und E. MÓCZÁR, Über das Reduktionsvermögen der Pentaoxy-pimelinsäure; Acta chim. Acad. Sci. hung. **4**, 161 [1954].

132. G. Z., L. MESTER, A. MESSMER und A. MAJOR, The Effect of a Nitrogroup in Ortho-position on the Formations of Formazans and Tetrazolium; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **7**, 455 [1955].
133. G. Z., L. MESTER und L. PALLOS, Partielles Acylieren des Fisetols und des  $\omega$ -Oxyphlor-acetophenons I; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **8**, 133 [1955].
134. G. Z., L. MESTER und Cs. SZÁNTAY, Über die zuckerartigen Analoga des p-Methoxybenzaldehyd-thiosemicarbazons (Tb. II); *Acta. chim. Acad. Sci. hung.* **8**, 139 [1955].
135. G. Z. und L. FARKAS, Notiz über die Synthese des Prunitrins; *Chem. Ber.* **90**, 836 [1957].
136. G. Z., L. MESTER und E. MÓCZÁR, Über die Synthese von Glykogenkwanin; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **10**, 369 [1957].
137. G. Z., L. MESTER und L. PALLOS, Auron-Glykoside, I.: Synthese des Sulfureins; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **12**, 259 [1957].
138. G. Z., L. MESTER und L. PALLOS, Partielle Acylierung des Fisetols und des  $\omega$ -Oxyphloracetophenons, II.: Mesylierung; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **13**, 99 [1957].
139. G. Z. und I. DÖRY, Die Gewinnung von Pyrocatechin aus Teerölen; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **13**, 397 [1957].
140. G. Z. und I. DÖRY, Untersuchung der Katalysator-Promotor-Wirkung bei der dehydrierenden Darstellung von Nitrilen; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **14**, 89 [1958].
141. G. Z., L. FARKAS und R. RAKUSA, Struktur und Synthese des Isocarthamidins; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **14**, 471 [1958].
142. G. Z., L. FARKAS und R. RAKUSA, Über die Struktur und eine neue Synthese des Scutellareins; *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **16**, 445 [1958].

#### Patente

- Darstellung von p-Oxyphenyl-äthylamin (Tyramin) aus Tyrosin. Dtsch. Reichs-Pat. 39881; C. 1924 II, 888.
- Herstellung von Alkali- und Erdalkalisalzen der Weinsäure. Amer. Pat. 605419; C. 1927I, 949.

#### *Beiträge von Géza Zemplén in Handbüchern, Fortschrittsberichten usw.*

##### Biochemisches Handlexikon (ABDERHALDEN)

- Band II, 1911, S. 114—254, Stärke, Dextrine, Inuline, Cellulosen usw.  
S. 527—550, Stickstoffhaltige Kohlenhydrate
- Band IV, 1911, S. 486—586, Aliphatische Aminosäuren  
S. 648—667, Schwefelhaltige Aminosäuren  
S. 712—760, Heterocyclische Aminosäuren  
S. 840—917, Indol und Indolabkömmlinge

Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden (ABDERHALDEN), Band VI, 1912, S. 1—82, Darstellung, Gewinnung, Nachweis und Bestimmung der höheren Kohlenhydrate.

Ebenda, Band VII, 1913, S. 731—787, Darstellung und Nachweis der Glucoside.

##### Biochemisches Handlexikon (ABDERHALDEN)

- Band VIII, 1914, S. 1—22, Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe  
S. 23—84, Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.  
S. 85—95, Glykogen  
S. 96—279, Die einfachen Zuckerarten  
S. 280—284, Stickstoffhaltige Kohlenhydrate  
S. 285—288, Cyclosen  
S. 289—366, Glucoside

- GÉZA ZEMPLÉN und D. FUCHS, Biochemisches Handlexikon (ABDERHALDEN)  
 Band IX, 1915, S. 37–64, Polypeptide  
 S. 65–165, Aminosäuren  
 S. 166, Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweißes unbekannter Konstitution  
 S. 167–186, Harnstoff und Derivate  
 S. 187–200, Guanidin, Kreatin, Kreatinin  
 S. 201–208, Amine  
 S. 209–210, Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution  
 S. 211–226, Cholin, Betain, Neurin, Muscarin, Trigonellin, Stachydrin und Hypaphorin  
 S. 227–236, Indol und Indolabkömmlinge
- GÉZA ZEMPLÉN (teilweise mitbearbeitet von R. OSVALD), Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden (ABDERHALDEN), Band I, 5, S. 1–1064, 1922, Kohlenhydrate.
- GÉZA ZEMPLÉN, Biochemisches Handlexikon (ABDERHALDEN)  
 Band X, 1923, S. 213–219, Kohlenhydrate  
 S. 220–239, Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe  
 S. 240–346, Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.  
 S. 347–356, Glykogen  
 S. 357–720, Die einfachen Zuckerarten  
 S. 721–742, Stickstoffhaltige Kohlenhydrate  
 S. 743–751, Cyclosen  
 S. 752–915, Glykoside
- Band XI, 1924, S. 1–46, Polypeptide  
 S. 47–201, Aminosäuren  
 S. 202–203, Stickstoffhaltige Abkömmlinge des Eiweißes unbekannter Konstitution  
 S. 205–242, Harnstoff und Derivate  
 S. 243–270, Guanidin, Kreatin, Kreatinin  
 S. 271–292, Amine  
 S. 292–293, Basen mit unbekannter und nicht sicher bekannter Konstitution  
 S. 295–311, Cholin, Betain, Neurin, Muscarin  
 S. 312–319, Indol und Indolabkömmlinge
- Band XIII, 1931, S. 1–12, Kohlenhydrate  
 S. 12–55, Gummisubstanzen, Hemicellulosen, Pflanzenschleime, Huminstoffe  
 S. 56–229, Stärke, Dextrine, Kohlenhydrate der Inulingruppe, Cellulosen usw.  
 S. 230–249, Glykogen  
 S. 250–817, Die einfachen Zuckerarten  
 ö. 818–848, Stickstoffhaltige Kohlenhydrate  
 S. 849–854, Cyclosen  
 S. 855–1053, Glykoside
- GÉZA ZEMPLÉN, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (ZECHMEISTER) I, 1938, S. 1–23, Neuere Richtungen der Glykosidsynthese.  
 Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe (ZECHMEISTER) II, 1939, S. 160–211, Neuere Richtungen der Oligosaccharid-Synthese.
- GÉZA ZEMPLÉN, Natürliche und künstliche Glykoside. Ausgabe des Ingenieur-Weiterbildungsinstituts, Budapest, Serie V, 47 [1944]. (C. A. 41, 6270c [1947]).