

Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II.

Nr. 11.

11. September.

Apparate.

Schaller, *Ein Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellan-Goochziegeln.* Die Haltbarkeit von Porzellan-Goochziegeln wird durch Verwendung geeigneter Ofen, in denen sie allmählich erhitzt werden u. vor allem langsam erkalten, so erhöht, daß ein Fehlschlagen einer Analyse durch Bruch kaum mehr zu befürchten ist. Der nach Vf.'s Angabe von den Vereinigten Chamottfabriken in Markt-Redwitz (Bayern) hergestellte Ofen (Fig. 38) ist dem HEMPEL'schen nachgebildet und zur Aufnahme von vier Tiegeln bestimmt. (Z. f. angew. Ch. 14. 800—1. 6/8. Versuchs- u. Kontrollstation d. Landw. Kammer f. d. H. Oldenburg.) Woy.

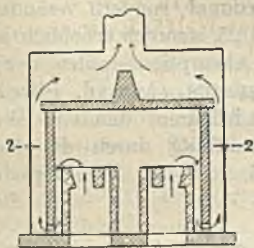


Fig. 38.

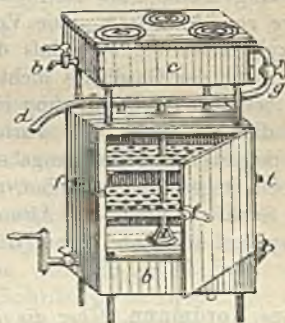


Fig. 39.

Max Kaehler u. Martini, *Über einige neue Laboratoriumsapparate. Trockenschrank mit Wasserheizung, kombiniert mit Wasserbad und Destillationsapparat nach KAEHLER.* Konstruktion ist aus Fig. 39 ersichtlich. Die Tuben *f* u. *t* dienen zum Einsetzen von Winkelthermometern. Der Wasserbehälter *b* ist mit einer Einrichtung für konstantes Niveau versehen. — *Reagierglasgestelle* nach Dr. WALTER SCHACHT. Die zur Aufnahme der Reagiergläser bestimmten Öffnungen sind in einer runden Platte angeordnet, deren Quadranten voneinander durch verschiedene Färbung des Holzes unterscheidbar gemacht sind. Da außerdem die Öffnungen in verschiedenen Kreisen belegen sind, so wird der Überblick über die Gläser, die man bei Parallelversuchen nach ihrer Zusammengehörigkeit verteilt, erleichtert und Verwechselungen vorgebeugt. (Z. f. angew. Ch. 14. 804—5. 6/8. Berlin.) Woy.

Max Kaehler u. Martini, *Über einige neue Laboratoriumsapparate. Heizkörperchen für Reagensgläser nach C. Liebermann.* Ein abgestumpfter Kegel aus Eisenblech, dessen unterer, schmaler Teil durch ein Drahtnetz abgeschlossen ist, ermöglicht durch die günstige Wärmeverteilung, eine Anzahl von Reagensgläsern gleichzeitig ohne Aufsicht zu erhitzen. — *Elektrischer Heizapparat für gefahrlose Destillation*

von Äther. Ä. läßt sich nach E. THILO ohne Gefahr abdestillieren, indem man durch eine im Boden eines irdenen Gefäßes befestigte elektrische Glühlampe letzteres erhitzt. Der den Ä. enthaltende Kolben ruht auf einem Ring, der im Inneren des irdenen Gefäßes angebracht ist. — Beide App. werden von MAX KÄHLER & MARTINI, Berlin W., hergestellt. (Chem.-Ztg. 25. 685. 14/8.) HESSE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Vaillant, *Über die Farbe der Ionen*. Die Ionentheorie, auf die Farbe der Lsgg. angewendet, führt zu folgenden drei Sätzen. — 1. In den völlig dissociierten Lsgg., welche nur ein gefärbtes Ion enthalten, ist die Farbe unabhängig von der Natur des anderen Ions. — 2. Wenn im Gegenteil die Ionisierung eine unvollständige ist, so schwankt die Färbung mit der Konzentration und der Natur des nicht gefärbten Ions. — 3. Die Färbung einer Lsg. von irgend welcher Konzentration muß für gewöhnlich mit ihrem Dissociationsgrad durch eine Formel mit nur zwei Größen in Verbindung stehen, von denen die eine das vollständige Mol., die andere das dissociierte Mol. charakterisiert. Vf. hat diese Sätze experimentell zu beweisen versucht, indem er Kalium-, Barium- und Zinkpermanganat im GOUY'schen Spektrophotometer untersuchte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 366—68. [12/8.*]) DÜSTERB.

Knut Angström, *Über die Abhängigkeit der Absorption der Gase, besonders der Kohlensäure von der Dichte*. Die Verss. über die Absorption der Strahlung durch Kohlendioxyd haben ergeben, daß dieselbe bei den verwendeten Schichtdicken mit der Vermehrung der Gasdichte nicht dieser proportional, sondern veränderlich, und zwar schon bei einer Druckänderung im Verhältnis 1 : 5 ziemlich erheblich ist. Jedenfalls wird dieselbe durch eine Verbreiterung der Absorptionsstreifen bewirkt. Der Verfasser polemisiert gegen Angaben von ARRHENIUS (Ann. d. Physik 4. 690) die denselben Gegenstand betreffen, und hält seine früheren, damit in Widerspruch stehenden Schlüsse über die Absorption der Strahlung durch die Kohlensäure der Atmosphäre aufrecht. (Ann. d. Physik [4] 6. 163—73. 16/8. Upsala. Physik. Institut.) BÖTTGER.

Charles Nordmann, *Über die Fortpflanzung der Hertz'schen Wellen durch die leitenden Flüssigkeiten*. Im Jahre 1893 hat BJERKNES gezeigt, daß die HERTZ'schen Wellen nur eine äußerst dünne Schicht ($\frac{1}{100}$ mm) der Oberfläche eines Metalles zu durchdringen vermögen. Vf. hat untersucht, wie sich in dieser Beziehung die Elektrolyte den HERTZ'schen Wellen gegenüber verhalten, und die Höhe der Flüssigkeitsschicht gemessen, welche für diese Wellen die äußerste Grenze E der Durchlässigkeit vorstellen. Untersucht wurden: 1. verd. H_2SO_4 (369 g pro Liter), — 2. gesättigte NaCl-Lsg., — 3. normale KCl-Lsg. (74,55 g pro Liter), — 4. $MgSO_4$ -Lsg. (424 g pro Liter). Die Resultate sind in nachstehender Tabelle enthalten. $\frac{I}{R}$ giebt die spez. Leitfähigkeit der Fl. an ($Hg = 10690$):

	E	$\frac{I}{R}$		E	$\frac{I}{R}$
H_2SO_4	5 mm	0,73	KCl	32 mm	0,098
NaCl	18 mm	0,21	$MgSO_4$	41 mm	0,049.

Die Durchlässigkeit für diese Wellen steigt mit den Widerständen, jedoch weniger schnell wie diese. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 339—41. [5/8.*]) DÜSTERB.

P. Schönherr, *Zur Kenntnis der Polarisationskapazität des blanken Platins*.

Die Unters. erstreckt sich auf möglichst gasfrei gemachte Zellen nach der von M. WIEN benutzten Methode. Über den Einfluss der Zeit auf die Kapazität beim Stehen des mit 0,1 n. H_2SO_4 beschickten Apparates ergab sich, dass die Kapazität ziemlich stark abnimmt, dies rührt wahrscheinlich von dem Verschwinden der Gasschicht zwischen dem Platin und dem Elektrolyt durch Diffusion im Elektrolyt, resp. im Platin her. Die Verminderung tritt z. B. auch nach Erhitzen des Elektrolyten ein, dagegen wird durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff, resp. Sauerstoff der frühere Wert erreicht. Während die Kapazität blanker Platinelektroden von der Schwingungsdauer unabhängig ist, ist dies für polarisierte Elektroden nicht der Fall: die Kapazität nimmt mit wachsender Schwingungsdauer ab, wie bei platinierem Platin. (Ann. d. Physik [4] 6. 116—24. 16/8. [6.] Berlin. Physik. Inst.) BÖTTGER.

E. Warburg, *Über die Polarisationskapazität des Platins*. Die Proportionalität zwischen Stromstärke u. Polarisation ist bisher nur an den beiden Grenzfällen, dass die Prodd. der Elektrolyse von den Elektroden durch Diffusion fortgeführt werden, resp. dass die Wirkung des Wechselstromes in einer periodischen Veränderung der Salzkonzentration an der Elektrode besteht, behandelt worden. Der Vf. entwickelt eine Formel für den Fall, dass beide Vorgänge stattfinden, und zwar für die Polarisation des Platins in verd. H_2SO_4 . Im Anschluss an diese diskutiert der Vf. die Beobachtungen von GRIFFITH's (Ann. d. Physik 45. 509) und SCHÖNHERR (s. vorhergeh. Ref.). Die große Kapazität des Platinmohrs ist nach dem Vf. nicht eine Folge der großen Oberfläche, sondern einer raschen Beförderung des Wasserstoffs von den Stellen der Abscheidung in das Innere der Elektrode. (Ann. d. Physik [4] 6. 125—35. 16/8. Berlin. Physik. Inst.) BÖTTGER.

W. Porter Beck, *Drehung der Polarisationssebene durch Mischungen*. Vf. hat mit Hilfe eines LAURENT'schen Polaristrobometers die einerseits durch Gemische (Rohrzuckerlsg., Traubenzuckerlsg., Orangenöl, Terpentinöl, Muskatöl, Pfefferminzöl), andererseits durch deren Einzelbestandteile hervorgerufenen Ablenkungen der Polarisationssebene bestimmt. Zunächst erbrachte er experimentell den Beweis für die Abhängigkeit der Größe der Drehung von der Länge der Röhre, indem er 16 Röhren von verschiedener Länge mit Glucoselsg. füllte und die Größe der Drehung einer jeden Glucoseschicht ermittelte. Die aus den Rohrlängen u. Drehungen konstruierte Kurve war nahezu eine gerade Linie. Sodann konstruierte Vf. aus zwei gleich langen Röhren eine Doppelröhre, indem er die Enden der beiden Röhren gegen einander auf die beiden Seiten einer Glasplatte aufkittete; beide Teile der Doppelröhre wurden mit verschiedenen Fl. gefüllt und die Gesamtdrehung derselben beobachtet. Es ergab sich, dass die in mit ihren Enden aneinander gelegten Röhren befindlichen verschiedenen Substanzen eine Gesamtdrehung zeigen, welche gleich der Summe der von den einzelnen Substanzen bewirkten Drehungen ist, und dass bei physikalischen Mischungen jede einzelne Substanz ihr optisches Drehungsvermögen unabhängig von der anderen behält. Es müsste also die Zus. eines Gemisches ermittelt werden können, wenn die Menge der einen u. das Drehungsvermögen einer jeden Substanz bekannt wäre. (Amer. J. Pharm. 73. 367—73. August. Univ. v. Maine.) DÜSTERB.

L. Holborn u. E. Grüneisen, *Über die Ausdehnung von Porzellan und Glas in hoher Temperatur*. Die benutzte Methode war die schon früher (Ann. d. Physik 2. 506) beschriebene; bei diesen Objekten wurde durch ein drittes Heizrohr für möglichst vollständigen Temperatenausgleich gesorgt. Die Ausdehnung λ für die Längeneinheit an Berliner Porzellan beträgt bei dem Bereich zwischen 0 bis 625° bei einem Stabe mit kreisförmigem Querschnitt (6,5 mm Durchmesser) $\lambda = \{3027 t + 1,177 t^2\} 10^{-6}$, bei einem Stabe mit rechteckigem Querschnitt (5,5 \times 6,5 mm) $\lambda = \{3188 t + 0,936 t^2\} 10^{-6}$. In der Nähe von 700° wird die Zunahme der Aus-

dehnung kleiner und wächst über 800 schneller als vorher. Die dauernden Änderungen, die ein Stab erleidet, sind sehr verschieden. Bei raschem Abkühlen nach Erhitzen auf 1000°, resp. 750° tritt eine Verlängerung, resp. Verkürzung ein. Diese Änderungen verschwinden bei öfter wiederholtem Erhitzen, wie auch Erhitzen auf 500° anscheinend keine Wirkung hat. Die Messungen wurden bei aufsteigender Temperatur gemacht. Mit Benutzung des hier bestimmten Wertes der Ausdehnung berechnet sich der von CHAPPUIS und HARKER (Phil. Trans. 194. A. 37) angegebene Kp. des Schwefels um 0,5° tiefer. Zwei Proben Jenaer Borosilikatglas 59^m aus zwei Schmelzen ergaben im gekühlten Zustande $\lambda = \{5814 t + 0,804 t^2\} \cdot 10^{-9}$ für eine Thermometerkapillare (5,2 mm äußerer Durchmesser) u. $\lambda = \{5852 t + 0,959 t^2\} \cdot 10^{-9}$ für einen massiven Stab (5,7 mm Durchmesser). Die Beobachtungen erstrecken sich bis 500°. (Ann. d. Physik [4] 6. 136—45. 16/8. Reichsanstalt.) BÖTTGER.

A. Ponsot, *Dampftension der Lösungen. Hypothese von Arrhenius*. Vf. leitet aus seinen thermodynamischen Betrachtungen folgende Sätze ab. Wenn sich in einem Lösungsmittel, welches an der chemischen Rk. nicht teilnimmt, in der Verb. BC die Substitution des einen Körpers B durch den Körper A unter Wärmeentw. vollzieht, so ist die Dampftension des Lösungsmittels größer, wenn es eine gegebene Menge von AC enthält, als wenn es eine äquivalente Menge von BC enthält. Wenn man das Gesetz der Moduln bei den Salzlagg. annehmen will, so kann man es durch folgenden Satz vervollständigen. Ein Radikal, welches ein anderes unter Wärmeentw. ersetzt, hat Moduln, welche kryoskopisch, osmotisch und tonometrisch kleiner sind, als die des anderen Radikals. In der Hypothese von ARRHENIUS sind die Moduln der Radikale unabhängig von deren Natur. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 341—44. [5/8.*].) DÜSTERBEHN.

de Forcrand, *Über den Wert der Molekulargewichte bei der Siedetemperatur*. Das vom Vf. kürzlich (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 879; C. 1901. I. 1032) ausgesprochene, allgemeine Gesetz, nach dem bei allen physikalischen oder chemischen Erscheinungen die Verfestigungswärme irgend eines Gasmoleküls seiner absoluten Siedetemperatur unter n. Druck proportional ist, läßt sich mit einer möglichen Abweichung von $\frac{1}{16}$ nach oben und unten durch die Formel:

$$\frac{L + S}{T} = 30$$

ausdrücken. L und S geben (in kleinen Calorien) die molekulare Verflüssigungs- u. Verfestigungswärme eines einfachen oder zusammengesetzten Gases an. In Wirklichkeit liefert das Experiment nur die Werte für eine Gewichtseinheit. Sind l u. s die Werte für 1 g Substanz, so erhält man:

$$\frac{(l + s)M}{T} = 30,$$

in dem M das unbekannte Molekulargewicht bezeichnet. Man besitzt hier also ein Mittel, das Molekulargewicht bei der Temperatur T zu berechnen.

Angewendet wurde diese Berechnung vom Vf. bei Br, CH_3COOH , J, Hg, S, HNO_3 , N_2O_5 . Erhalten wurden folgende Werte: für Br 166, für CH_3COOH 97,02, für J 381,04, für Hg 237, für S 266,1, für HNO_3 86,44, für N_2O_5 79,75. Während in allen übrigen Fällen die erhaltenen Werte in Übereinstimmung mit den bereits in der Litteratur vorhandenen Angaben stehen, berechnen sich beim N_2O_5 nur $\frac{3}{4}$ des Molekulargewichts 108. Da nach BERTHELOT eine Spaltung des N_2O_5 in $2\text{NO}_2 + \text{O}$ während der Verflüchtigung nicht angenommen werden kann, so muß der Wert S zu groß sein. Thatsächlich ist er hier fast doppelt so groß wie L , während er in allen übrigen Fällen kleiner wie L ist. Die Verfestigung des flüssigen

N_2O_6 muß daher von einer sehr exothermen, anormalen Erscheinung, ohne Zweifel einer Polymerisation, begleitet sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 368—71. [12/8.*])

DÜSTERBEHN.

Hugo Mosler, *Der Temperaturkoeffizient der Suszeptibilität einiger Salzlösungen der Eisengruppe mit besonderer Berücksichtigung des Eisenchlorids*. Zur Behebung der für diese Konstante bestehenden gegensätzlichen Angaben von PLESSNER einerseits, JÄGER u. MEYER andererseits hat der Vf. Messungen an Lsgg. von *Ferrichlorid*, *Nickelsulfat*, *Mangansulfat*, *Kobaltnitrat* und *Ferrinitrat* nach einer Methode ausgeführt, bei welcher Konvektionsströme beim Erwärmen ausgeschlossen u. durch bifilare Aufhängung des Gefäßes die aus der elastischen Nachwirkung erwachsenden Fehler möglichst eingeschränkt waren. Die Messungen wurden der Reihe nach bei 0° , $26,6^\circ$, 40° , $13,3^\circ$ u. 0° ausgeführt. Die Ergebnisse des Vf. stimmen mit denen von JÄGER u. MEYER überein, womit gezeigt wird, daß mit der WIEDEMANN'schen Methode, wenn auch auf weniger bequeme Weise, ebenso genaue Resultate erzielt werden können wie nach der QUINCKE'schen Methode. Der Temperaturkoeffizient des Ferrichlorids zeigt bei $33,1\%$ ein Maximum, für welches nach Analogien in Bezug auf die relative Magnetisierbarkeit, das elektrische Leitvermögen und die Gefrierpunkterniedrigung gesucht wurde. Die Beobachtungen ergeben keinen ähnlichen Verlauf dieser Eigenschaften. Die spezifische Leitfähigkeit zeigt allerdings ein Maximum, aber bei anderen Konzentrationen. Schliesslich diskutiert der Vf. den Verlauf der die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Konzentration zum Ausdruck bringenden Kurven, damit aus diesen die Anomalie des Temperaturkoeffizienten folge. (Ann. d. Physik [4] 6. 84—95. 16/8. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.)

BÖTTGER.

Anorganische Chemie.

G. D. Liveing und James Dewar, *Trennung der schwerflüchtigen Gase der atmosphärischen Luft und ihre Spektren*. Das Prinzip der Anordnung war das, daß der das Gasgemisch enthaltende Behälter beständig mit flüssiger Luft gekühlt und durch geeignete Vorrichtungen mit einem Gefäß in Verb. gebracht werden konnte, welches auf tieferer Temperatur gehalten wurde. Von diesem aus wurde die evakuierte Funkenröhre mit dem Destillat beschickt, indem der von demselben entsandte Dampf durch fl. Wasserstoff geleitet wurde. Die Reihenfolge des Überganges der Gase ist *Argon*, *Krypton* und zuletzt *Xenon*, welches erst übergang, nachdem die Temperatur des Behälters etwas erhöht worden war. Für den Erfolg der Trennung ist die Erniedrigung der Temperatur von sehr großem Einfluß. Die Beziehung zwischen dem Druck eines flüchtigen Stoffs über der fl. Phase und der Temperatur wird durch den Ausdruck: $\log p = A - \frac{B}{T}$ dargestellt, wo A und B spezifische Konstanten sind.

Für die Drucke p und p_1 zweier Gase gilt $\log p/p_1 = A - A_1 + (B_1 - B)/T$. Da für Argon, Krypton und Xenon die resp. Werte der Konstanten $A = 6,782$, $6,972$ und $6,963$, die von $B = 339$, $496,3$ u. $669,2$ sind, ergibt sich, daß für das Druckverhältnis das zweite Glied von wesentlichem Einfluß ist, und daß dasselbe mit Verminderung der Temperatur stark zunimmt. — Ein bemerkenswerter Unterschied ergab sich für Xenon u. Krypton bei kontinuierlicher, resp. oscillatorischer Entladung. Beim Xenon gehen die beiden hellen, grünen Linien, welche den Strahlen mit den Wellenlängen λ 4917 und 4924 entsprechen, in eine grüne Linie über. Das Xenonpektrum besteht außerdem aus vier orangenen und einigen blauen Linien. Mit den Angaben von ERDMANN besteht keine nahe Übereinstimmung. Die nahe Übereinstimmung einiger Linien mit den Linien des zweiten Wasserstoffspektrums hängt aber jedenfalls nicht mit einem Gehalt an H zusammen; vielmehr sind die Linien

wohl dem Xenon eigentümlich. Das Kryptonspektrum stimmt mit den von RUNGE gemessenen Linien besser überein, welche zwar weniger zahlreich, aber jedenfalls exakter bestimmt sind, da RUNGE mit einem Gitter, die Vff. mit einem Prisma arbeiteten. Die Vff. vermuten, daß die von RUNGE angegebenen Linien mit den Wellenlängen 5419,38, 5292,37 und 4844,58 von einem Gehalt an Xenon herrühren, da sie die stärksten Linien des Xenonspektrums sind u. in einigen Kryptonröhren nicht auftreten. (Proc. Royal Soc. London 68. 389—98. 30/7. [20/6.] BÖTTGER.

A. Winkelmann, *Über die Diffusion von Wasserstoff durch Palladium*. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß eine einseitig geschlossene Röhre aus Palladium, die zum Schutz gegen den Einfluß der Verbrennungsgase mit einer Messingröhre umgeben war, durch einen Bunsenbrenner erhitzt, während gleichzeitig, nach einiger Zeit, die Menge des diffundierten H aus der Höhe des Quecksilber-niveaus in einer senkrechten mit der Palladiumröhre in Verbindung stehenden Röhre bestimmt wurde. Über die Ergebnisse der Verss. erwähnt der Vf., daß die durch glühendes Palladium diffundierende Menge H nicht dem jeweiligen Drucke des H proportional ist. Die Gasmenge wird mit abnehmendem Drucke größer als dieser Annahme entspricht. Setzt man voraus, daß eine Dissociation des H eintritt, und daß die diffundierende Gasmenge dem Drucke der dissociierten Moleküle proportional ist, so werden die Verss. genügend dargestellt. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß durch glühendes Palladium bei den hier in Betracht gezogenen Temperaturen nur die Atome, nicht aber die Moleküle des H hindurchtreten. Die äußeren Werte der unter der ersten Annahme berechneten Konstanten liegen etwa um 9% aus einander. Die unter der Annahme der Diffusion der Atome berechneten Zeiten weichen von den beobachteten im höchsten Falle um denselben Betrag, meistens um mehrere Prozente nach beiden Seiten ab. (Ann. der Physik [4] 6. 104—15. 16/8. [Juni] Jena.) BÖTTGER.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis des Uranylsulfats*. In Ergänzung seiner früheren Mitteilungen über das Uranylsulfat, $(\text{UO})_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (Bull. Acad. roy. Belgique 1901. 222; C. 1901. I. 1354), berichtet Vf. über die DD. der Lsgg. des Salzes in reinem W. und verd. Schwefelsäure (D. 1,168). Darnach beträgt z. B. D^{16,6}. einer 2%igen Lsg. 1,0113, D^{10,2}. einer 4%igen Lsg. 1,0229, D¹⁰. einer 6%igen Lsg. 1,0338, D^{10,3}. einer 10%igen Lsg. 1,0557 u. D^{11,6}. einer 12%igen Lsg. 1,0669. — Die DD. der 1—5%igen Lsg. von Uranylsulfat in verd. H₂SO₄ schwanken, auf W. bezogen, zwischen 1,1738—1,1918 und, auf Schwefelsäure bezogen, zwischen 1,0050 bis 1,0204. — Das Salz ist bei gewöhnlicher Temperatur (15°) in 5 Tln. W. l. Die Lösungswärme betrug bei 17,5° 5,5 cal. Die 8%ige wss. Lsg. besaß einen Brechungsindex $n = 1,565$, die 10%ige Lsg. von 1,571. (Bull. Acad. roy. Belgique; Bull. de la Classe des Sciences 1901. Nr. 6. 349—51. Chem. Inst. Montpellier.) PROSK.

Louis Lownds, *Über das thermoelektrische und thermomagnetische Verhalten des kristallinischen Wismuts*. Die Beobachtungen über das thermomagnetische Verhalten bezogen sich auf den Longitudinal- und Transversaleffekt in einem zwischen 53,3 und -94° liegenden Temperaturgebiet u. für Feldstärken zwischen 1225—6100 C. G. S. Die Ergebnisse, den Longitudinaleffekt betreffend, sind für kristallinisches Wismut nicht wesentlich verschieden von denen für elektrolytisches Wismut. Die negativen Werte werden schon bei höheren Temperaturen erhalten. Für den Fall, daß der Wärmestrom u. die Kraftlinien senkrecht zur kristallographischen Hauptaxe stehen, werden positive Werte des Longitudinaleffektes nur bei den höchsten Temperaturen und sehr kleinen Feldstärken erhalten. Ferner hat der Vf. Verss. über die Fälle, daß die kristallographische Hauptaxe senkrecht zu den Kraftlinien u. parallel zum Wärmestrom, resp. umgekehrt ist, angestellt. Der Transversaleffekt

ist kleiner, wenn der Wärmestrom der Hauptaxe parallel läuft, als wenn er senkrecht zu ihr ist. Bei krystallinischem Wismut nimmt entgegen den Beobachtungen von YAMAGUCHI an elektrolytischem Wismut bei großen Feldstärken und bei sehr tiefen Temperaturen der Effekt mit sinkender Temperatur ab.

Die thermoelektrische Kraft wurde in einem Temperaturbereich von 0 bis -170° gemessen, und zwar senkrecht und parallel zur krystallographischen Hauptaxe. Zwischen 0 und -80° lassen sich die Ergebnisse durch eine Formel zweiten Grades darstellen. Zwischen $+10$ und $+100^{\circ}$ fand der Vf. das Verhältniß der thermoelektrischen Kraft parallel u. senkrecht zur Hauptaxe 1,91. Die Versuchsanordnung war ohne Lötungen getroffen. (Ann. der Physik [4] 6. 146—62. 16/8. Berlin. Physik. Institut.) BÖTTGER.

Organische Chemie.

Richard Kissling, *Über das Vorkommen von Paraffinen im Tabakblatt*. Vf. legt dar, daß die von ihm aus Kentuckytabak und aus Tabakrauch isolierte wachsartige Substanz (Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 2432) nicht, wie THORPE u. HOLMES (S. 395. 576) glauben, aus Paraffinen, sondern aus hochmolekularen Estern der AA. und SS. der Paraffinreihe besteht. (Chem.-Ztg. 25. 684. 14/8.) HESSE.

Arthur Michael, *Über die isomeren Isobutylenchlorhydrine und die Zersetzung der gemischten Äther durch Halogenwasserstoffsäuren*. Vf. hat mit V. L. LEIGHTON (J. pr. Chem. [2] 60. 454; C. 1900. I. 248) nachgewiesen, daß bei der Addition von unterchloriger S. an Propylen fast nur die Verb. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ entsteht, und den Satz ausgesprochen, daß bei der Addition von unterchloriger S. an Alkylene das Hydroxyl an das wasserstoffärmste C-Atom tritt. Dem widersprach die Angabe von BURLEROW (LIEBIG'S ANN. 144. 125) und HENRY (Bull. Soc. Chim. Paris 26. 24), daß aus Isobutylen und HOCl die Verb. $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ erhalten wurde. Auf die Mitteilung von K. KRASSUSKI (C. 1901. I. 995) hin publiziert Vf. seine schon früher angekündigten Vers. über diesen Gegenstand.

Mit V. L. Leighton. Isobutylen addiert in der Kälte schnell HOCl ($2-3\%$ ige Lsg.) zu einem Chlorhydrin $\text{C}_4\text{H}_9\text{OCl}$, D^{20} 1,0663, Kp. $128-129^{\circ}$. Es hat die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, da es mit P_2O_5 ein Gemisch der beiden Chlorisobutylene $\text{H}_3\text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ und $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C} : \text{CHCl}$ liefert, die beide nur aus jenem Chlorhydrin entstehen können. Entgegen den Angaben von KRASSUSKI fanden Vff., daß das Dimethylchloräthylen in dem Gemisch die Hauptmenge (etwa 75%) ausmacht, da durch alkoh. Kali bei 100° nur etwa 25% der Chlorisobutylene zers. werden. Dimethylchloräthylen, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CHCl}$, liefert mit W. bei 100° keinen Isobutyr-aldehyd (vgl. SCHESCHUKOW, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16. 1869; 17. 412) und wird auch von alkoh. Kali nur spurweise angegriffen. — Isobutylenoxyd liefert in k. A. mit Chlorwasserstoff ein Chlorhydrin, D^{20} 1,0587, Kp. $127-130^{\circ}$, das mit h. Sodalsg. oder W. reichlich Isobutyraldehyd bildet. Es ist ein Gemisch von etwa einem Tl. $(\text{CH}_3)_2 : \text{CCl} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ und zwei Tln. $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, da mit P_2O_5 nur etwa $\frac{2}{3}$ in Chlorisobutylene übergehen.

Die Regel von SILVA (Ann. Chim. Phys. [5] 7. 429) u. LIPPERT (LIEBIG'S ANN. 276. 196), daß bei der Spaltung eines gemischten Äthers durch Halogenwasserstoff das Halogen sich mit dem kleineren Radikale verbindet, ist nicht streng zutreffend, sondern es findet eine Verteilung des Halogens auf die beiden Radikale statt, wobei das kleinere, besonders wenn es Methyl ist, sich als begünstigt erweist.

Mit F. D. Wilson. Äthylpropyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, liefert mit 1 Mol. HJ bei 100° neben Alkoholen ein Gemisch von etwa 2 Teilen Äthyljodid u. 1 Teil Propyljodid. — Entgegen den Angaben von SILVA fanden Vff. ferner, daß bei

der Spaltung von *Propylisopropyläther*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, mit HJ neben Isopropyljodid auch Propyljodid gebildet wird. — *Methylpropyläther* liefert bei der Spaltung mit HJ Spuren von Propyljodid.

Vf. fasst die Resultate dieser und früherer Unterss. (vergl. J. pr. Chem. [2] 60. 722) so zusammen: 1. Ist im Ä. ein primäres Alkyl und ein an Sauerstoff gebundenes Methyl vorhanden, so bilden sich Methylhalogen und Alkylhydroxyd in weit vorwiegendem Verhältnisse. Enthält aber der Ä. neben Methyl ein tertiäres Alkyl, so entstehen, wahrscheinlich vorwiegend, Methylalkohol und tertiäres Alkylhaloid. — 2. Kommen im Ä. zwei primäre, sekundäre oder zwei solche Alkyle gemischt vor, und sind diese grösser als Methyl, so entsteht ein Gemisch von Haloiden u. Hydroxyden beider Alkyle. — 3. Bei einem Monoalkyläthylenoxyd geht die Addition derart vor sich, dass der Sauerstoff an der lockersten Stelle abgespalten wird, daher das Halogen sich an das wasserstoffreichste Kohlenstoffatom lagert. Handelt es sich aber um ein unsymmetrisches Dialkyläthylenoxyd, so entsteht ein Gemisch beider isomerer Halogenhydrine.

Mit F. D. Wilson hat Vf. vergeblich versucht die Verss. von DOMAC (Monatshefte f. Chemie 2. 309) über die Addition von HOCl an *Hexylen* zu wiederholen. DOMAE hat ein unreines Chlorhydrin bekommen, aus dem sich kein Methylbutylcarbinol darstellen liess. (J. pr. Chem. [2] 64. 102—9. 24/7. TUFT's College. Mass. Ver. Staaten v. Amerika.)
RASSOW.

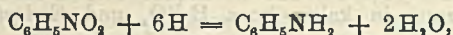
J. Kondakow, *Ein bemerkenswerter Fall von Polymerisation des Diisopropenyls [Dimethyl-2,3-butadien-1,3]*. Dieser KW-stoff (vgl. J. pr. Chem. [2] 62. 176; C. 1900. II. 1061) wird durch alkoh. Kali zum Teil polymerisiert. Zwei Proben desselben KW-stoffes, Kp_{764} 69—70°, polymerisierten sich bei monatelangem Stehen im zerstreuten Tageslicht unter Luftabschluss zu einer amorphen, geschmack- u. geruchlosen, weissen M. von kautschukähnlicher Konsistenz. Ist in den meisten organischen Mitteln unl.; quillt mit Bzl. auf. Reagiert mit Brom unter Entw. von HBr. (J. pr. Chem. [2] 64. 109—10. 24/7. Dorpat. Pharmazent. Inst.)
RASSOW.

Walter Braeutigam, *Verhalten der Kohlehydrate gegen Hypochlorite*. Beim Zusammenreiben von 2 Tln. Traubenzucker mit 20 Tln. Chlorkalk wurde die M. zunächst feucht, stiefs sodann unter starker Wärmeentw. — die Temperatur stieg bis auf 125° — heftig Wasserdämpfe aus und erhärtete schliesslich. Das Reaktionsprod. bestand lediglich aus Calciumoxalat und Calciumcarbonat. Wurde das Filtrat einer Mischung von 20 Tln. Chlorkalk mit 100 ccm W. mit 2 g Traubenzucker versetzt und auf 50° erwärmt, so erfolgte in stürmischer Rk. gleichfalls Oxydation zu Oxalsäure u. Kohlensäure. Unterblieb das Erwärmen auf 50°, so trat nach einiger Zeit Selbsterwärmung auf ca. 30° ein. Das Oxydationsprodukt bestand in diesem Falle in der Hauptsache aus Calciumcarbonat und nur zum geringen Teil aus Calciumoxalat. Wurde mit einer verdünnteren Chlorkalklösung (20 Teile Chlorkalk und 20 Teile Wasser) gearbeitet, so entstand in beiden Fällen nur Calciumcarbonat. Ob die CO_2 durch Zersetzung von intermediär gebildeter Ameisensäure entstanden war, liess sich nicht entscheiden. — In gleicher Weise wurden einige weitere Glieder der Traubenzuckergruppe, ferner einige Glieder der Rohrzucker-, Melitose- und Cellulosegruppe untersucht. Im allgemeinen zerfallen die Körper der Trauben- und Rohrzuckergruppe bei der Einw. von Hypochloriten in konz. Form ohne Erhitzen in Kohlensäure (Ameisensäure?), Oxalsäure u. W., bei Einw. von verd. Hypochloritlsgg. jedoch nur in CO_2 (Ameisensäure?) und W. Dagegen werden die Körper der Cellulose- und Melitosegruppe durch Hypochlorite erst beim Erhitzen auf 60—70° zunächst in Glucose übergeführt und dann in Ggw. genügender Mengen von Hypochlorit je nach der Konzentration entweder in Oxalsäure, CO_2 (Ameisensäure?)

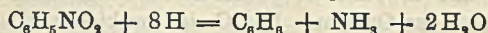
und W. oder nur in CO_2 (Ameisensäure?) und W. zerlegt. (Pharm. Ztg. 46. 636 bis 638. 10/8.)
DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier u. J. B. Senderens, *Neue Darstellungsmethode des Anilins und der analogen Basen*. Die von den Vff. ausgearbeitete Methode der Hydrogenation in Ggw. fein verteilter Metalle läßt sich mit Vorteil zur Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen benutzen. — Am günstigsten wirkt reduziertes Kupfer. Leitet man über eine auf $300\text{--}400^\circ$ erhitze Schicht reduzierten Kupfers Dämpfe von Nitrobenzol, gemischt mit überschüssigem H, so tritt glatte Reduktion zu Anilin ein. Die Rk. kann, da sich das Cu nicht verändert, unbegrenzt lange mit ein u. derselben Menge Metall ausgeführt werden. Ist der Überschufs an H unzureichend, so tritt B. von Azobenzol ein. — In gleicher Weise läßt sich die Reduktion der höheren Nitro-KW-stoffe ausführen. Das reduzierte Cu kann gut durch das zur Darst. von unechtem Goldlack dienende fein verteilte Cu des Handels ersetzt werden.

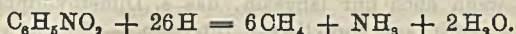
Frisch reduziertes Ni wirkt leicht zu energisch. Bei 200° verläuft die Rk. n. im Sinne der Gleichung:



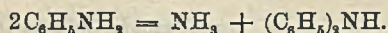
bei 250° ist jedoch bereits das Auftreten von NH_3 :



zu bemerken, und oberhalb 300° entsteht, wenn der Überschufs an H sehr beträchtlich ist, neben Bzl. sogar Methan:



Bei Ggw. einer geringen Menge H bildet sich oberhalb 300° neben Anilin, Bzl. und NH_3 eine gewisse Menge von Diphenylamin. Letztere Verb. entsteht auch beim Überleiten von Anilindämpfen über Ni oberhalb 300° :



Reduziertes Co und bei $450\text{--}500^\circ$ reduziertes Fe wirken wie das Ni. Fein verteilte Pt (Platinschwarz, Platinschwamm, platinierter Bimstein) wirkt bei $230\text{--}310^\circ$ wie das Cu, jedoch besteht, wenn der Überschufs an H nicht genügt, eine grofse Neigung zur B. von Hydraxobenzol. — Wassergas, gemischt mit dem gleichen Volum H und CO, sowie gut gereinigtes Leuchtgas können bei der Reduktion der Nitroverb. den reinen H ersetzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 321—24. [5/8.*])

DÜSTERBEHN.

Ercole Covelli, *Über eine allgemeine Reaktion der aromatischen Amine und Hydrazine mit Holz*. Vf. hat festgestellt, dafs nicht nur Anilin, sondern alle aromatischen Amine Fichtenholz gelb oder orange färben. Wenn ein H-Atom der NH_2 -Gruppe durch Alkyl oder Phenyl ersetzt ist, so bleibt die Eigenschaft, das Holz zu färben; durch Einführung eines Säurerestes verschwindet sie. Durch Amine gefärbtes Holz wird durch NH_3 entfärbt. — Phenylhydrazin färbt Fichtenholz gelb, dann rot, dann grün. NH_3 bewirkt Rotfärbung, die durch SS. wieder in Grün übergeht. Tolyhydrazin und α -Naphtylhydrazin färben Holz gelb, dann rot, dann bräunlich. — Mit Cl-Wasser behandeltes Holz wird durch Amine nicht gefärbt. — Pyrrol, Indol u. Carbazol geben mit Holz Rotfärbung, die durch NH_3 verschwindet. (Chem.-Ztg. 25. 684. 14/8.)
HESSE.

P. Cazeneuve, *Über das Chlorhydrat des Phenylhydrazin-harnstoffs*. Zwecks Darst. des Chlorhydrats löst man 5 g des Harnstoffs h. in $60\text{--}80$ ccm 93% ig. A. und versetzt die fast abgekühlte Lsg. mit einem großen Überschufs von wasserfreiem, mit HCl-Gas gesättigtem Ä. Das Chlorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

HCl scheidet sich langsam in kleinen, blumenkohlartigen Krystallen ab, F. 125° u. Zers., unl. in W. und Ä., l. in h. A., beständig im Vakuum über Ätzkalk, zers. sich beim Kochen mit W. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 757—58. 5/8.) DÜSTERBEHN.

P. Cazeneuve, *Über die sich vom Diphenylcarbaxid ableitenden violetten chromhaltigen Farbstoffe*. Phenylcarbaxid ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Chromsäure und deren Salze (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 701; C. 1900. II. 645. 782). Es erzeugt mit diesen Verb. einen außerordentlich intensiven violetten Farbstoff, mit dessen Unters. sich Vf. neuerdings beschäftigt hat. Je nach den Versuchsbedingungen können sich Farbstoffe von verschiedenem Chromgehalt bilden. Der am eingehendsten untersuchte Farbstoff wurde wie folgt dargestellt. Man löst 12 g Diphenylcarbaxid h. in 25 g Essigsäure und 25 g W. und versetzt diese Lsg. nach und nach mit einer äquimolekularen Menge (5 g) Chromsäure, gel. in 50 g W. Unter CO₂-Entw. färbt sich die Fl. tief violett und scheidet beim Erkalten den Farbstoff ab, den man mehrere Male aus h. A. umlöst und schliesslich bei 100° trocknet. Violett schwarzes, amorphes Pulver mit braunroten Reflexen, der Formel C₄₁H₄₄O₁₆N₁₀Cr entsprechend zus., l. ohne Zersetzung in kalter konz. H₂SO₄ und Essigsäure, desgleichen in stark salzsäurehaltigem A., geht aus saurer wss. Lsg. in Chlf., Bzl., Amylalkohol u. Ä. über, zers. sich mit h. konz. SS. unter Rotfärbung. Die Verb. gehört wahrscheinlich in die Klasse der Oxazine. Das Cr ist maskiert und spielt in dem Farbstoff ohne Zweifel die Rolle eines Chromophors. Zur Aufklärung der Konstitution kann die Thatsache beitragen, dass das Diphenylcarbazon keinen derartigen Farbstoff bildet, wohl aber, wenn auch nur langsam, das s. Dimethyldiphenylcarbaxid. Als Farbstoff besitzt die Verb. kein praktisches Interesse. — Einen weit chromärmeren, analogen violetten Farbstoff (mit 0,93% Cr) erhielt Vf., indem er 5 g Diphenylcarbaxidacetat in 1 l W. suspendierte und das Gemisch mit einer Lsg. von 0,2 g CrO₃ in 100 ccm W. versetzte. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 758—61. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Marcel Descudé, *Einwirkung des Benzoylchlorids auf das Trioxymethylen in Gegenwart von Zinkchlorid*. Die bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Trioxymethylen in Ggw. von etwas ZnCl₂ entstehende Verbindung (C₈H₆O₂)₂ (S. 269) ist, wie Vf. jetzt fand, *Methylen-dibenzoat* und besitzt die Zus. C₁₅H₁₂O₄ = C₆H₅COO·CH₂·COO·C₆H₅. Diese Verb. entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Trioxymethylen mit Benzoëssäureanhydrid in Ggw. von ZnCl₂, ferner beim Erhitzen von 15 g Trioxymethylen mit 55 g Benzoylchlorid in Ggw. von ZnCl₂ unter 20 mm Druck und in sehr guter Ausbeute beim Erhitzen von Trioxymethylen, Benzoylchlorid und Kaliumbenzoat in Ggw. von ZnCl₂. Die Entstehung des Methylen-dibenzoats dürfte, wie auch aus der letzteren Darstellungsmethode hervorgeht, durch intermediäre B. von Methylenchlorbenzoat, C₆H₅COO·CH₂·Cl, und nachherige Einw. von Benzoëssäure auf diese Verb. zu erklären sein. Grofse, farblose, klinorhombische (nicht orthorhombische, wie l. c. angegeben ist) Prismen, F. 99°, Kp. 255° unt. Zers., D²⁰ 1,275, unl. in W.; 100 g absoluten A. lösen bei 24° (annähernd) 2,5 g, 100 g Ä. 8 g, 100 g Aceton 18 g, 100 g Bzl. 27 g. Das Methylen-dibenzoat liefert bei längerem Erhitzen eine oberhalb 300° sd. Fl., die durch HNO₃ zu Benzoëssäure oxydiert wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 371—73. [12/8.*]) DÜSTERBEHN.

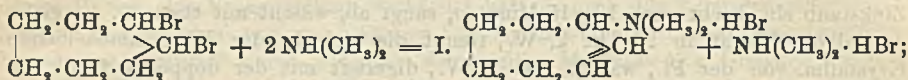
Leonhard Wacker, *Über das α-Aoxynaphtalin*. Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin mit Zinkstaub und alkoh. KOH bei einer Temperatur von 35—42° entsteht ein mit dem von JAWORSKY (J. pr. Chem. 1864. 532) als α-Aoxynaphtalin beschriebenen Körper identisches Prod., ein hellgelbes bis bronzefarbiges, amorphes Pulver, swl. in A., Ä., Bzl., ll. in Chlf. Löst sich in konz. H₂SO₄ mit blaugrüner Farbe u. wird beim Reiben stark elektrisch. Der Umstand aber, dass der JAWORSKY'sche Körper aus seinen Lsgg. in alkoh. KOH durch CO₂ wieder ausfällbar, u. andere

bei der Unters. auftretende Bedenken über die Natur des Körpers veranlaßten Vf. zu Verss., das α -Azoxynaphtalin aus dem α -Naphthylhydroxylamin (vgl. DRP. 84138) zu gewinnen. Indessen entstanden schon bei der Darst. dieses Hydroxylamins durch Reduktion von Nitronaphtalin mit Zinkstaub in A. bei Ggw. von Salmiak als Kontaksubstanz geringe Mengen eines Prod., das sich als das eigentliche α -Azoxynaphtalin erwies. Zu seiner Darst. erhitzt man eine Lsg. von 1 Tl. Nitronaphtalin in einer Mischung von 7 Tln. 96%ig. A. und 1,2 Tln. W. mit $1\frac{1}{2}$ —2 Tln. NH_4Cl auf dem Wasserbade zum Kochen, trägt möglichst rasch in die sd. Fl. 1,2—1,5 Tle. Zinkstaub ein, kocht noch 10—15 Minuten, saugt ab, wäscht mit etwas w. A., giest das alkoh. Filtrat in 20 Tle. k. W., trennt die sich in der Kälte abscheidende Krystallm. von der Fl., wäscht mit k. W., digeriert mit der doppelten Gewichtsmenge A., wobei das α -Azoxynaphtalin ungel. bleibt, während beim Eingießen seines Filtrats in das doppelte Gewicht k. W. sich das α -Naphthylhydroxylamin abscheidet. Letzteres, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$, wurde durch Lösen in h. W., ohne die Fl. selbst zu kochen, in weissen, glänzenden Krystallblättchen erhalten, die sich am Licht leicht braun färben und bei 72° unter Zers. in Azoxynaphtalin und α -Naphthylamin schm. Die alkoh. Lsg. des Naphthylhydroxylamins, in ammoniakalische Ag-Lsg. gegossen, reduziert dieselbe sofort unter Schwarzfärbung. Zur Überführung in das Azoxynaphtalin wird das Hydroxylamin geschm., vom überstehenden W. abgossen, erwärmt, bis eine in A. gel. Probe ammoniakalische Ag-Lsg. nicht mehr sofort reduziert, und mit A. versetzt. Das α -Azoxynaphtalin, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2$, krystallisiert aus A. in meist rautenförmigen, gelben bis rotbraunen Krystallen, F. 127° , bei langsamer Krystallisation, z. B. aus den Mutterlaugen von Lg. oder Aceton, in derben, granatroten Krystallen, F. $126,5^\circ$, die, sämtlich dem rhombischen System angehörig, auch kristallographisch (WEBER) als identisch erkannt wurden. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe, die langsam in Blau umschlägt. Lagert sich beim kurzen Kochen mit 60 bis 70%ig. H_2SO_4 anscheinend in einen *Oxyaxokörper* um, der beim Verdünnen der blauen Lsg. mit W. sich abscheidet und, abfiltriert, sich in h. NaOH mit roter Farbe löst. Bei anhaltender Belichtung färbt sich die verd., schwach gelb gefärbte alkoh. Lsg. des α -Azoxynaphtalins, bezw. die mit dieser Lsg. imprägnierten ungefärbten Stoffe (z. B. auch Filterpapier) in kurzer Zeit rot. Bei der neutralen Reduktion von Azoxynaphtalin mit Zinkstaub u. Salmiak bis zur eintretenden Entfärbung entsteht ein verhältnismässig beständiges, aus Bzl. in weissen Blättern krystallisierendes *Reduktionsprod.*, F. 195° . Versetzt man dagegen eine alkoh. Lsg. von Azoxynaphtalin (1 Tl. in 20 Tln. A.) mit 5—6 Tln. 50%ig. KOH und etwa 1—2 Tln. Zinkstaub und kocht bis zum Farbloswerden, so bildet sich *Hydraxonaphtalin*, das sich an der Luft wieder unter Braunfärbung oxydiert, wobei sich auf Zusatz von W. *Axonaphtalin*, F. 189° (vgl. HANTZSCH u. SCHMIEDEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 81; C. 97. I. 379) abscheidet. Dasselbe löst sich in k. konz. H_2SO_4 mit rein blauer Farbe und geht beim Erwärmen durch Grün in eine vom Rot zum Violett fluoreszierende Lsg. über. — Die Unters. wird fortgesetzt. (LIEBIG'S Ann. 317. 375—85. 13/8. [5/7.] München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften.) ROTH.

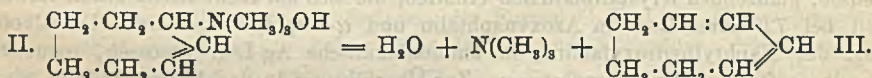
Richard Willstätter, *Synthesen in der Tropingruppe. I. Synthese des Tropilidens*. Aus Tropinbasen sind zwei ungesättigte KW-stoffe mit sieben C-Atomen erhalten worden, das Tropiliden, C_7H_8 , und das Hydrotropiliden, C_7H_{10} . Der Abbau der Tropinsäure zur normalen Pimelinsäure hat zu der Ansicht geführt, daß die Tropinbasen und ihre N-freien Spaltungsprodukte einen Ring von sieben C-Atomen enthalten, daß also Tropiliden und Hydrotropiliden heptacyklische KW-stoffe sind, das erstere Cykloheptatrien, letzteres Cykloheptadien. Durch die Synthese der beiden KW-stoffe ist jetzt die Bestätigung für diese Auffassung erbracht worden.

Als Ausgangssubstanz diente das Suberon oder Cykloheptanon, das durch Dest.

des Ca-Salzes der Korksäure entsteht. Den KW-stoff mit einer Doppelbindung, das Cyklohepten, hat bereits MARKOWNIKOFF aus dem Keton dargestellt, indem er Suberyljodid mit alkoh. KOH behandelte. Die Einführung der zweiten Doppelbindung in den Siebenring stößt aber auf Schwierigkeiten, da die bekannten Verf. für die B. von Olefinen versagen, und es an einer zuverlässigen Methode gebricht, um Olefine in Di- und Triolefine umzuwandeln. Die Überführung von Cyklohepten in Cykloheptadien gelang indessen glatt mit Hilfe der Einw. von Dimethylamin in indifferenten Lösungsmitteln auf Cykloheptendibromid:



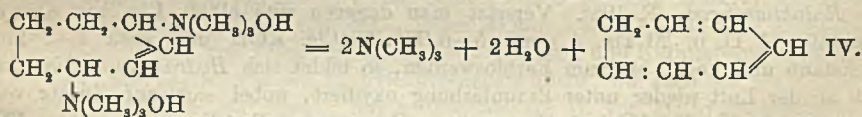
Die dabei entstehende ungesättigte Base, das Δ^2 -Dimethylaminocyclohepten (I.) (Δ^2 -Methyltropan), addiert Jodmethyl und giebt dann ein Ammoniumhydroxyd (II.), das bei der Dest. in Trimethylamin und Cycloheptadien (III.) zerfällt:



Ein zweiter Weg der Synthese beruht auf dem Abbau der Δ^2 -Cycloheptencarbonsäure zum Δ^2 -Cycloheptenamin, das sich durch erschöpfende Methylierung in Δ^2 -Cycloheptenyltrimethylammoniumjodid und weiterhin in Cycloheptadien überführen läßt.

Aber nicht nur das synthetische Dimethylaminocyclohepten, sondern auch zwei stellungsisomere Amine, nämlich die bei der erschöpfenden Methylierung von Tropan entstehende Base mit der Doppelbindung in 3 und das Reduktionsprodukt des α -Methyltropidins mit der Doppelbindung in 4 zerfallen bei der Dest. der quaternären Hydroxyde in KW-stoffe C_7H_{10} u. Trimethylamin; es hat sich jedoch gezeigt, daß in diesen verschiedenen Fällen stets ein u. derselbe KW-stoff, das Cycloheptadien mit benachbarten Doppelbindungen ($\Delta^{1,2}$), entsteht.

Auf verschiedenen Wegen liefs sich nun das Dibromid des aus Δ^2 -, Δ^3 - oder Δ^4 -Methyltropan gewonnenen Cycloheptadiens in den KW-stoff C_7H_8 umwandeln. Es reagiert mit Dimethylamin unter B. einer zweisäurigen Base, des Tetramethyldiaminocycloheptens, das bei erschöpfender Methylierung Cycloheptatrien (IV.) liefert:



Einfacher und glatter läßt sich die Abspaltung von HBr mittels Chinolin bewirken, wobei der ungesättigte KW-stoff quantitativ und halogenfrei entsteht.

Einen Beweis für die Identität des synthetischen KW-stoffs mit dem Tropoliden liefert die Umwandlung in scharf charakterisierte Basen. Tropoliden u. synthetisches Cycloheptatrien addieren in der Kälte 1 Mol. u. 2 Mol. HBr; im Monohydrobromid läßt sich das Halogenatom durch den Methylamin- und Dimethylaminrest ersetzen unter B. von Tropinbasen mit Kohlenstoffsiebenring; mit Dimethylamin entsteht so das α -Methyltropidin, $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

I. Cycloheptadien aus Suberon. Aus dem Oxim regeneriertes Suberon wurde durch Reduktion mittels Na in alkoh. Lsg. in *Cykloheptanol*, Kp. 184—185°, übergeführt; bei der weiteren Umwandlung in Suberyljodid u. Abspaltung von HJ mit Hilfe alkoh. Kalis erhält man *Cyklohepten*, Kp. 115° (korr.). Bei der Verarbeitung weiterer Mengen Suberon wurde Suberonoxim zum Cycloheptanamin reduziert (die gleiche Verb. läßt sich auch aus dem Amid der Cycloheptancarbonsäure gewinnen)

und dieses durch erschöpfende Methylierung in *Cykloheptyltrimethylammoniumjodid*, $C_7H_{13}(CH_3)_3NJ$, farblose Prismen (aus Aceton), F. 259° (Zers.), verwandelt. Zur Überführung in Cyklohepten digeriert man das Jodid mit frisch gefälltem Ag_2O und destilliert die entstehende Lsg. des Hydroxyds, das erst bei starker Konzentration zerfällt; im Destillate findet sich neben Cyklohepten *Cykloheptyldimethylamin*, $C_7H_{13}N(CH_3)_2$, F. 190° (korr.); Chlorplatinat, Tafelchen, F. 190—193° (Zers.).

Bei dem Vers., das Cykloheptendibromid durch Behandeln mit alkoh. Alkali in Cykloheptadien überzuführen, wurde in überwiegender Menge ein *Cykloheptenoläthyläther*, $C_7H_{11}OC_2H_5$, Kp.₇₁. 173—175°, erhalten; in geringfügiger Menge entstand ein KW-stoff, der sowohl von Cykloheptadien verschieden war, als auch von dem KW-stoff, den MARKOWNIKOFF bei dieser Rk. erhalten hat. In gleicher Weise wie mit alkoh. Kali liefert Cykloheptendibromid mit Trimethylamin (und ähnlich auch mit alkoh. Lsgg. von Dimethylamin) in methylalkoh. Lsg. ein Gemisch aus wenig KW-stoff und viel ungesättigtem Äther, $C_7H_{11}OCH_3$; dagegen wirkt Dimethylamin in Benzollsg. schwerer und in ganz anderer Weise auf das Bromid ein. Beim Erhitzen auf 140° entsteht (neben wahrscheinlich etwas p-Bromtoluol) das Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten (Δ^2 -Methyltropan) (I.), ein narkotisch und stechend riechendes, farbloses Öl, Kp.₇₁. 188° (korr.); D₄. 0,8842; Chlorplatinat, Prismen u. langgestreckte Spießse, F. 177—178° (Zers.), löst sich in trockenem Zustande sehr leicht schon in der Kälte in verd. HCl auf; Goldsalz, goldgelbe Prismen oder Blättchen, F. 94—95°; Pikrat, Nadeln, F. 162—163°. In wss. Lsg. lagert das Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten HCl an; zum Unterschied von den Hydrochlorbasen aus Δ^3 - und Δ^4 -Methyltropan wird das Additionsprod., ein süßlich riechendes Öl (Aurat, hellgelbe, dünne Blättchen u. Spießse, F. unscharf bei 94—96°), beim Erwärmen nicht in ein Ammoniumchlorid umgelagert. Auch das durch Addition von Brom an das Dimethylaminocyklohepten entstehende Bromid, farbloses, süßlich riechendes und stark alkal. reagierendes Öl, bleibt zum Unterschied von den Bromiden des Δ^3 - und Δ^4 -Methylpropans beim Erhitzen auf dem Wasserbade unverändert und zers. sich erst bei höherer Temperatur; Chloraurat, F. 175—176° (Zers.); Chlorplatinat, F. 174—175°. Versetzt man die Lsg. des Dimethylaminocykloheptens in Aceton mit Jodmethyl, so scheidet sich das Δ^2 -Cykloheptyltrimethylammoniumjodid, $C_7H_{11}(CH_3)_3NJ$, alsbald in farblosen Kristallen, vierseitige Tafelchen oder Pyramiden (aus Aceton), F. 162—163° (Verknistern), ab (Goldsalz des Chlormethylats, goldgelbe Blättchen u. Nadelchen, F. 143—144,5°). Zur Darst. von *Cykloheptadien* (III.) führt man das Jodmethylat des Δ^2 -Dimethylaminocykloheptens durch Behandeln mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Ag_2O in das Ammoniumhydroxyd (II.) über und destilliert dessen Lsg.; dabei bilden sich nur 5,8% des tertiären Amins zurück, und es werden etwa 80% der theoretischen Ausbeute an Cykloheptadien, farbloses, leicht bewegliches, lauchartig (an Toluol und Isopren erinnernd) riechendes Öl, Kp.₇₁. 120—121° (korr.), D₄. 0,8809, erhalten. Dieser aus Suberon bereitete, ungesättigte KW-stoff stimmt im Kp. und in seinem ganzen Verhalten mit dem Hydrotropiliden überein, das durch erschöpfende Methylierung von Tropan (Hydrotropidin) entsteht. Das synthetische Präparat hat als Ausgangsmaterial für den Aufbau von Basen der Tropangruppe gedient, u. es haben sich dabei in der Übereinstimmung der Basen, welche bei der Einw. von Dimethylamin auf das Monohydrobromid und von Methylamin auf das Dibromid entstehen, die sichersten Beweise für die Identität dieser auf verschiedenen Wegen gewonnenen KW-stoffe C_7H_{10} ergeben.

II. Cykloheptadien aus Δ^2 -Cykloheptencarbonsäure. Die Darst. der Δ^2 -Cykloheptencarbonsäure geschah im wesentlichen nach den Angaben von EINHORN u. WILLSTÄTTER (LIEBIG'S ANN. 280. 122), doch konnten die Vorschriften vielfach verbessert werden, wodurch sich die Ausbeuten erhöhten.

δ -Cykloheptatriëncarbonsäure. B. aus Anhydroecgoninmethylester u. der berech-

neten Menge CH_3J in äth. Lsg. (unter Kühlung) und nachfolgende Verseifung des Esters der ungesättigten S.; F. 32° , Kp_{21} . $163,5^\circ$ (Hg im Dampf bis 90°). Die reine S. ist hellgelb gefärbt, und auch die Lsgg. ihrer Alkalisalze sind deutlich hellgelb. Die Reduktion der S. zur Δ^1 -Cykloheptencarbonsäure geschieht mittels NaHg . — *Cykloheptencarbonsäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Farbloses, fruchtätherartig riechendes Öl, Kp_{17} . 100° (Hg im Dampf bis 40°), D^{16} . 0,9929. Der Ester ist sehr schwer verseifbar; beim Kochen mit alkal. Agenzien enthält das Verseifungsprod. beträchtliche Mengen der Δ^1 -Cykloheptencarbonsäure. Beim Erwärmen des Esters mit Hydrazinhydrat auf 120° entsteht ein *Hydrazid*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{CON}_2\text{H}_3$, glänzende Prismen (aus Essigester), F. 137 — 139° , von dem es aber fraglich ist, ob es wirklich der Δ^2 -S. zugehört; beim Behandeln mit salpetriger S. geht es in ein stechend riechendes *Axid* über, das beim Eindunsten seiner äth. Lsg. auf dem Wasserbade explodiert. — Δ^2 -*Cykloheptencarbonsäurechlorid*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\cdot\text{COCl}$. B. aus der S. und PCl_3 ; farbloses, stechend riechendes Öl, Kp_{13} . 88 — 90° . Beim Eintropfen in gut gekühltes, bei 0° gesättigtes wss. NH_3 erhält man daraus das Amid, F. 158 — 159° .

β -*Bromcykloheptancarbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Um die zur Darst. von Cykloheptadien angewandte Δ^2 -Cykloheptencarbonsäure in Beziehung zu der aus Suberon zu erhaltenden Δ^1 -Cykloheptencarbonsäure zu bringen, versuchte Vf. die Anlagerung von HBr in Eisessiglg. an diese und die Wiederabspaltung des Halogenwasserstoffs. Das Additionsprod., farbloses, nicht krystallisierendes Öl, Kp_{25} . 167 — 168° (nicht ganz ohne Zers.), ist von der bekannten α -Bromcykloheptancarbonsäure (LIEBIG's Ann. 280. 149) verschieden und enthält das Halogen wahrscheinlich in β -Stellung; beim Abspalten von HBr mittels Chinolin entsteht ein Gemenge, in dem die Δ^2 -Cykloheptencarbonsäure durch Umwandlung in das *Lakton* der γ -*Oxycykloheptancarbonsäure* — glänzende, zugespitzte Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 103 — 104° (vorher erweichend) — nachweisbar war, u. aus dem schliesslich die Δ^1 -Cykloheptencarbonsäure in reinem Zustande isoliert werden konnte.

Δ^2 -*Aminocyklohepten*, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \end{array}$. B. aus dem Amid der Δ^2 -Cyklo-

heptencarbonsäure mittels Hypobromitlg.; die mit Wasserdampf abgetriebene Base wird ins Chlorhydrat verwandelt, dieses mit A. ausgelaut und dann durch KOH zerlegt. Farblose, leicht bewegliche Fl., Kp_{24} . 166° (korr.), die im Geruch an Dihydrocarvylamin erinnert; sie löst beträchtliche Mengen W., und die k. gesättigte Lsg. trübt sich beim Erwärmen. Chlorhydrat, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$, Nadeln oder dünne Platten (aus A. + Ä.), F. 172 — 174° (Zers.); Platinat, $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, flimmernde Krystallblättchen, F. 208 — 210° (Zers.); Goldsalz, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NHCl}\cdot\text{AuCl}_3$, bronzegelber Nd., der sich beim Umkrystallisieren aus W. teilweise zers.; F. 120 — 121° (Zers.). — *Phenylsulfoharnstoff*, $(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{CS}$. B. aus der Base und Phenylsenfö in äth. Lsg.; sechseckige Täfelchen (aus verd. A.), F. $129,5$ — 130° . — Das *Jodmethylat des Δ^1 -Dimethylaminocykloheptens* ist identisch mit dem vorher beschriebenen Δ^2 -Cykloheptenyltrimethylammoniumjodid; es schm. bei 162 — 163° (Zers.), sein Chloraurat bei 143 — 144° .

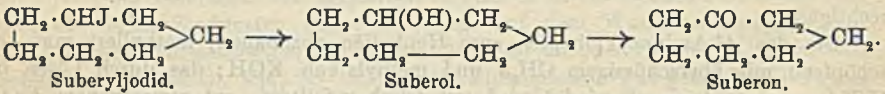
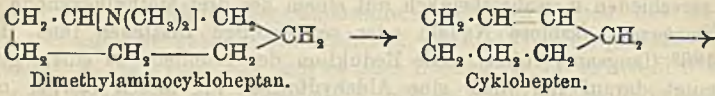
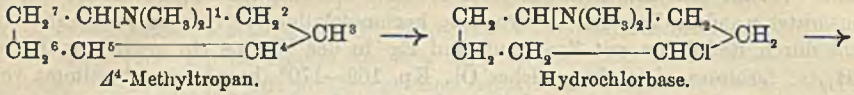
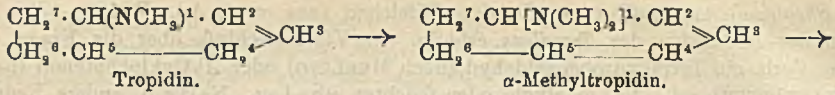
Ein ungesättigtes primäres Amin von der Zus. des Δ^2 -Aminocykloheptens, das *Tropilenamin*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NH}_2$, entsteht durch Reduktion des Tropilenphenylhydrazons mittels NaHg in schwach essigsaurer Lsg.; es ist der Δ^2 -Base sehr ähnlich, aber dennoch von ihr verschieden. Das bei der Reduktion entstehende Basengemisch trennt man dadurch, dass man mit HCl genau neutralisiert u. dann das Anilin mit Ä. ausschüttelt; das Tropilenamin ist ein farbloses Öl, Kp_{24} . 163° , das sich in k. W. bis zum gleichen Gewicht löst; die Lsg. trübt sich beim Erwärmen. Chlorhydrat, farblose, sehr zerfließliche Nadeln; Platinat, flimmernde Blättchen (aus sd. W.), F. 227 — 229° (Zers.); Aurat, goldgelbe Blättchen (aus sd. W.), F. 190 — 191° (Zers.).

— *Phenylsulfonarnstoff*, rautenförmige Tafelchen (aus verd. A.), F. 124—125°. — Von der Reduktion des *Tropilens* erhoffte der Vf. Aufschluss über die Frage, ob diese Verb. ein Tetrahydrobenzaldehyd (nach MERLING) oder Δ^1 -Cykloheptonon (nach WILLSTÄTTER) sei. Na in alkoh. oder feuchter äth. Lsg., NaHg u. andere Reduktionsmittel wandeln Tropilen in sirupöse, hochmolekulare Körper um, dagegen entsteht durch Reduktion mit Zn-Staub und Eg. in der Wärme ein gesättigtes Keton, $C_7H_{12}O$, farbloses, leichtbewegliches Öl, Kp. 169—170° (korr.), das bestimmt vom Suberon verschieden u. wahrscheinlich mit einem der drei Methylhexanone identisch ist; *Semicarbazon*, farblose Nadeln oder sechskantige Blättchen (aus Holzgeist), F. 185—186° (langsam erhitzt). Die Reduktion des Tropilens zu einem gesättigten Keton deutet darauf hin, dass eine Aldehydformel für diesen Körper nicht berechtigt ist.

Um das Δ^2 -Aminocyklohepten zum Heptadien abzubauen, methyliert man erschöpfend mit überschüssigem CH_3J und methylalkoh. KOH; das durch Lösen in Chlf. gereinigte Ammoniumjodid wird mit frisch gefälltem, gut gewaschenem Ag_2O in das Ammoniumhydroxyd umgewandelt, das bei der Dest. unter B. von Cykloheptadien zerfällt. Die dabei entstehende tertiäre Base ist, wie das Platinat F. 177 bis 178° zeigt, identisch mit dem aus Cykloheptenbromid gebildeten Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten. Das erhaltene *Cykloheptadien* (Hydrotropiliden), Kp.₇₃₀. 118—119° (Hg ganz im Dampf) addiert in Eg.-Lsg. in der Kälte 1 Mol. HBr unter B. eines *Bromcykloheptens*, eines farblosen, schwach riechenden Öls, Kp.₁₂. 85° (Hg im Dampf), das sich mit $(CH_3)_2NH$ zum Δ^2 -Dimethylaminocyklohepten umsetzt. Die vorsichtig ausgeführte Addition von 2 At. Br an das Cykloheptadien führt zum *1,4-Dibromcyklohepten*, einem ziemlich dickflüssigen, farblosen, süßlich riechenden Öl, Kp.₁₅. 123°; langsamer u. weniger glatt als 2 At. nimmt der KW-stoff in verschiedenen Lösungsmitteln 4 At. Br auf, doch kristallisiert das Tetrabromid nicht.

III. *Cykloheptatrien* aus *Cykloheptadien*. Behandelt man *Cykloheptadiendibromid* unter Eiskühlung mit methylalkoh. (besser benzolischer) Lsg. von Dimethylamin, so entsteht hauptsächlich ein Diamin, das *1,4-Tetramethyldiaminocyklohepten*, Kp. zwischen 225 und 235°; dies vereinigt sich mit CH_3J , und das aus dem Additionsprodukt beim Umsetzen mit Ag_2O entstehende Hydroxyd zerfällt bei der Dest. in Trimethylamin u. *Cykloheptatrien* (Tropiliden), Kp.₇₃₁. 114° (Hg bis 90° im Dampf). Derselbe KW-stoff, Kp.₇₂₄. 115,5—116,5° (korr.), D₄. 0,9082, bildet sich beim Erwärmen des *Cykloheptadiendibromids* mit Chinolin; beim Stehen an der Luft verharzt er, während er sonst keine Neigung zur Polymerisation zeigt. — *Monohydrobromid des Cykloheptatriens*, C_7H_9Br . B. aus *Cykloheptatrien* und 1 Mol. HBr (in Eg.) unter guter Kühlung; fast farbloses, intensiv riechendes Öl, Kp.₈₋₉. 74—75°, D₁₄. 1,4003. — *Dihydrobromid des Cykloheptatriens*, $C_7H_{10}Br_2$. B. aus *Cykloheptatrien* u. überschüssigem Eg.-HBr, farbloses, durchdringend riechendes Öl, Kp.₁₆. 125 bis 126°, das höchst wahrscheinlich vom 1,4-Dibromid des *Cykloheptadiens* verschieden und ein Gemenge geometrischer Isomeren ist. (LIEBIG's Ann. 317. 204—65. 18/7. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wiss.) HELLE.

Richard Willstätter, *Synthesen in der Tropingruppe. II. Synthese von monocyklischen Tropinbasen*. Zur Bezeichnung der ungesättigten Amine, wie *Methyltropidin*, *Methyltropan* etc. empfiehlt Vf. Namen mit der Vorsilbe „des“ (dem lateinischen „dis“ entsprechend) zu bilden. Der Nachweis des 7-Kohlenstoffringes in den monocyklischen Tropinbasen erfolgte durch den Abbau des α -Methyltropidins zum Suberon in folgenden Phasen:



Die Synthese von α -Methyltropidin. Den vorläufigen (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 129; C. 1901. I. 526) Angaben über dieses höchstwahrscheinlich als Δ^4 -Dimethylamino-cykloheptadien zu formulierende α -Methyltropidin, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2$, ist hinzuzufügen: a. Darstellung aus Tropidin nach MERLING (Ber. Dtsch. chem. Ges. 24. 3118). Kp_{15} . 73° (Hg im Dampf bis 0°, Badtemperatur 90°). D^{14} . 0,9125. Pt-Salz, aus destillierter Base, F. 172°. Au-Salz, F. gegen 100°. Das α -Methyltropidin-methylammoniumhydroxyd liefert bei der Spaltung wenigstens zum kleinen Teil α -Methyltropidin zurück neben Tropiliden u. etwas Tropilen. — b. Synthese aus Cykloheptatrien (l. c.). D^{20} . 0,9075. Pt-Salz, ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$), PtCl_4 , derbe, orangefarbene Prismen. Au-Salz, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$, bronzegelbe, flimmernde Blättchen, F. unscharf bei 99°, wl. in k., l. in h. W., sl. in A. — Methylamidocykloheptadien, $\text{C}_7\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_3)$. B. Durch Einw. von Methylamin, in Bzl. gel., auf das Monohydrobromid des Tropilidens. Farbloses, wasserklares Öl von schwach basischem Geruch. Kp_{11} . 65—66° (Thermometer im Dampf bis 10°, Bad 82°). $\text{Kp}_{21,5}$. 82°. Löst viel W. in der Kälte, ist selbst swl. in k., fast unl. in h. W. Zieht begierig CO_2 an unter B. von sirupösem *Carbamat*. Liefert beim Erhitzen, wie das α -Methyltropidin, das dem β -Methyltropidin entsprechende niedere Homologe. Bildet ein öliges *Nitrosamin*. Pikrat, öliges Nd. Au-Salz, orangegelbe Nadelchen, F. 85°. Pt-Salz, ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{HCl}$), PtCl_4 , aus W. harte, orangefarbene Prismen, F. 154—155°. — Benzoylverbindung, $\text{C}_7\text{H}_9 \cdot \text{NCH}_2 \cdot \text{COC}_6\text{H}_5$, nach der SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode erhältlich, kristallisiert aus Lg. in langgestreckten, beinahe rechtwinkeligen Tafeln, F. 65—67°, swl. in W., sl. in A. — Phenylsulfoharnstoffderivat, ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$)CS. B. Auf Zusatz von Phenylsenföl zur äther. Lsg. der Base. Aus A. matte, weisse Prismen und Blättchen, F. 117—118°, bezw. derbe, durchsichtige, meist vierseitige Tafeln, F. 125—126°, unl. in W., ll. in A. und Essigäther, die trotz ihres verschiedenen Aussehens und F. für einheitlich zu halten sind. — Δ^4 -Methyltropan, $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}$ (l. c.) Pt-Salz, ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{HCl}$), PtCl_4 . Orangefelbe Prismen mit pyramidalen Endigung, F. 178—179° unter Zers., swl. in k. W., in 7,7—7,8 Tln. sd. W. l., swl. in sd. A. und k. verd. HCl, ll. in w. konz. HCl. Aus dieser HCl-Lsg. scheidet sich beim Verdunsten das Pt-Salz des *Salzsäureadditionsproduktes*, $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$, aus länglichen, sechsseitigen Tafeln bestehend, ab, während bei längerem Erhitzen von Lsgg. des ursprünglichen Pt-Salzes oder beim wiederholten Abdampfen seiner Lsgg. ein *Umwandlungsprodukt* sich bildet, das zuerst ölig, dann bei vorsichtigem Erwärmen kristallinisch ausfällt, mehr Platin enthält, bei 155—160° unter Zers. schm. und nicht das ursprüngliche Pt-Salz zurückliefert. Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$, sehr lange, pleochromatische Nadeln, l. in 7—7½ Tln. sd. W., ll. in h. A. *Jodmethylat*, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NJ}$, lange, gerade, abgestumpfte Prismen, sl. in W., ll. in sd. A., swl. in

Aceton. — Δ^2 -Methyltropan (l. c.). — Δ^3 -Methyltropan. Bei seiner B. aus Tropan (l. c.) durch erschöpfende Methylierung ist es durch etwas zurückgebildetes Tropan verunreinigt. In analoger Weise liefs sich auch bei der erschöpfenden Methylierung von ψ -Tropan regeneriertes ψ -Tropan nachweisen. Pt-Salz, $(C_9H_{17}NHCl)_2PtCl_4$, F. 191 bis 192° unter Zers., zll. in sd., swl. in k. W. Au-Salz, $C_9H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, aus der konz. alkoh. Lsg. auf Zusatz von Wasser sternförmige Aggregate zugespitzter Prismen, F. 77,5—78,5° unter bald darauffolgender Zers. Pikrat, $C_9H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, lange, glänzende Nadeln, F. 157—158°. Chlorhydrat, Aggregat farbloser, hygroscopischer, mikroskopischer Nadeln, sll. in W. — Jodmethylat, $C_9H_{17}N \cdot CH_3J$. Aus A. farblose Nadeln, F. 236—240° unter Zers. — Dimethylaminocykloheptan, $C_9H_{19}N$ (l. c.). Farbloses, narkotisch riechendes Öl, fast unl. in W. Chlorhydrat, $C_9H_{19}N \cdot HCl$. Aus konz. alkoh. Lsg. mittels Ä. farblose Krystallblättchen und dünne Täfelchen, an der Luft sehr zerfließlich. Au-Salz, glänzende Blättchen, zwl. in h., fast unl. in k. W. Pikrat, federartig gruppierte, matte Nadeln. — Das Jodmethylat, $C_9H_{19}N \cdot CH_3J$, farblose Prismen, F. gegen 260° unter Zers., gab bei Behandlung mit frisch gefälltem Ag_2O die Lsg. des Cykloheptyltrimethylammoniumhydroxyds, das bei der Destillation Cyklohepten, C_7H_{12} , liefert. Letzteres (0,85 g) wurde durch Digerieren mit Eg.-HJ in Suberyljodid übergeführt, dieses mit Silberacetat behandelt, mit Barytwasser verseift u. das entstandene Suberol mit BECKMANN'scher Chromsäuremischung oxydiert. Das so erhaltene Keton (0,15 g) wurde durch seine Eigenschaften, sowie durch die seines Dibenzalderivates und seines Semicarboxons als Suberon identifiziert. (LIEBIG's Ann. 317. 267—307. 13/8. München. Chem. Lab. der kgl. Akad. der Wissenschaften.)

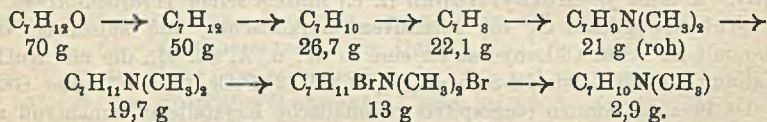
ROTH.

Richard Willstätter, III. *Synthese des Tropans und Tropidins.* (Vergl. vorst. Ref. und Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 129; C. 1901. I. 526). A. Synthese des Tropans. a. Aus Δ^4 -Methyltropan (l. c.) mittels seiner Hydrochlorbase. Farbloses, leicht bewegliches Öl von intensivem narkotischen und süßlichen Geruch, mischbar mit Ä. Sein Chlorhydrat ist eine in W. u. A. sll. M., die mit $AuCl_3$ eine ölige Fällung, mit $PtCl_4$ ein Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 168° unter Gasentw., liefert, das in zwei Formen (zugespitzte prismatische Krystalle u. annähernd raute-förmige Täfelchen) krystallisiert; zwl. in k., sll. in w. konz. HCl. — Tropanjodmethylat, $C_9H_{17}N(CH_3)_2J$, krystallisiert, entgegen den früheren Angaben (Ber. Dtsch. chem. Ges. 30. 724; C. 97. I. 988) wasserfrei. — Das Au-Salz des synthetischen Tropans, $C_9H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bildet aus A. dünne, längliche Krystallblätter, F. 234 bis 235° unter Zers. Das bereits von WILLSTÄTTER u. IGLAUER (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1170; C. 1900. I. 1164) beschriebene Pt-Salz des Tropans schm. bei mäfsig raschem Erhitzen bei 220—221° unter Zers. — Pikrat des Tropans, aus W. oder A. feine, goldgelbe Prismen, F. 280—281° unter Zers. — b. Aus Δ^3 -Methyltropan. Dieses bildet mit HCl das nämliche 1-Dimethylamino-4-chlorcykloheptan, wie das Δ^4 -Methyltropan, und unterscheidet sich durch dieses Verhalten von dem Dimethylpiperidin, das nach MERLING (LIEBIG's Ann. 264. 310) das Chloratom an den sekundär gebundenen Kohlenstoff treten läfst. Die aus der Hydrochlorbase des Δ^3 -Methyltropans mittels $AuCl_3$ und $PtCl_4$ erhaltenen Salze erwiesen sich aber nicht identisch mit den entsprechenden Salzen der Δ^4 -Base, doch sind die Verss. darüber noch im Gange. Au-Salz, $C_9H_{18}NCl \cdot HCl \cdot AuCl_3$, aus h. konz. HCl lange, starre Nadeln von unbestimmtem F., im Schmelzpunktsröhrchen sich erst bei 170—180° zers., sll. in h. A., swl. in k. W. — Pt-Salz, $(C_9H_{18}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, aus h. konz. HCl sechsseitige Täfelchen, sowie zugespitzte Krystalle, bei 178° sich zers., und aus sd. A. feine, hellgelbe Nadeln. — Beim Abdampfen der äther. Lsg. der Hydrochlorbase im Wasserbad entsteht Tropanchloromethylat, und auch der bei längerem Erwärmen auf 100° nicht reagierende Anteil erfährt bei höherem Erhitzen über 200°

die intramolekulare Umlagerung. Das aus der stabilen Modifikation bereitete Platinsalz der cis-trans Hydrochlorbase, $(C_9H_{13}NCl \cdot HCl)_2PtCl_4$, schm. unter Zers. scharf bei 183°.

B. Partielle Synthese des Tropicidins nach MERLING (l. c.). Bezüglich der theoretischen diesbezüglichen Erörterungen sei auf das Original verwiesen. — Die Salze des dabei entstehenden Chlormethylats, Au-Salz und Pt-Salz, sind nach der kristallographischen Unters. des Pt-Salzes seitens GROTH, STEINMETZ u. GOSSNER als Gemenge von überwiegend *Isotropidinsalz* mit etwas *Tropicidinsalz* anzusehen. Das reine Pt-Salz des *Tropicidinchlormethylats* gehört nach STEINMETZ dem rhombischen Krystallsystem an. — Die durch Dest. aus dem Chlormethylat der partiellen Synthese gewonnene Base wurde in Salze (Pikrat, Au-Salz, F. 204—205°, Pt-Salz) übergeführt, dabei zeigte besonders das Pt-Salz Unterschiede vom Tropicidinplatinat, wahrscheinlich infolge starker Verunreinigungen.

C. Synthese des Tropicidins aus Δ^4 -Methyltropan mittels des Dibromids. Durch Eindampfen der äther. Lsg. der frei gemachten bromierten Base gewinnt man, zweckmäßig unter Zusatz von A., das *Bromtropanbrommethylat*, $C_9H_{11}NBr_2$, aus A. weiße Prismen, F. 296° unter Aufschäumen, neben anderen öligen Umwandlungsprodd. — *Bromtropanjodmethylat*, $C_9H_{11}NBrJ$, aus A. lange Prismen, gegen 200° sich dunkler färbend und bei ca. 262° unter Aufschäumen schm. — (*2*-)Jodtropanjodmethylat, $C_9H_{11}NJ \cdot CH_3J$, entsteht bei Einw. von Jod in Chlf. auf das in Chlf. gel. Δ^4 -Methyltropan unter Kühlung u. Rührung mit der Turbine. Aus W. vierseitige Blättchen, F. 251—252° unter Zers., fast unl. in k., swl. in w. A. Das aus dem Bromtropanmethylammoniumbromid in alkal. Lsg. mittels KJ gewonnene synthetische *Tropicidinjodmethylat*, $C_9H_{13}NJ$, wurde noch in der früher (l. c.) beschriebenen Weise identifiziert. — Die folgende Zusammenstellung giebt die Ausbeute an reinem Tropicidin bei einer Gewinnung aus Suberon an:



Das synthetische *Tropicidin (Tropen)* wurde noch in das Pikrat, F. ca. 285°, Au-Salz, F. 205° unter Zers., und das Pt-Salz, $C_{16}H_{28}N_2Cl_6Pt$, F. 217°, übergeführt und die Identität des letzteren noch kristallographisch (GROTH und STEINMETZ) nachgewiesen. — Die Unters. über die Umwandlungsprodd. des Bromids der Δ^2 -Base ist noch nicht abgeschlossen.

D. Synthese des Isotropidins (l. c.). *Isotropidinjodmethylat*, $C_9H_{13}NJ$, farblose, vierseitige Tafeln, oft in kochsalzähnlichen Formen, F. 293° unter Zers. Salze des Isotropidinchlormethylats. Au-Salz, $C_9H_{13}N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, aus A. goldgelbe, glänzende, lange Nadeln und sehr dünne Prismen, F. 255—257° unter Zers. Pt-Salz, $(C_9H_{13}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Aus W. lange Prismen, aus verd. Lsgg. flächenreiche, tafelförmige Krystalle, F. 234—235° unter Zers., die (GROTH u. STEINMETZ) dem monoklinen Krystallsystem angehören. (LIEBIG's Ann. 317. 307—74. 13/8. München. Chem. Lab. d. Kgl. Akad. d. Wissensch.) ROTH.

Theodor Panzer, *Über ein gechlortes Casein und dessen Spaltung durch rauchende Salzsäure*. HABERMANN u. EHRENFELD haben vor kurzem (s. S. 135) ein gechlortes Casein beschrieben, das sie durch Einw. von $KClO_3$ und HCl-Gas auf in Kalilauge gel. Casein erhielten, und das die Zus.: 43—44% C, 5,1—5,9% H u. 13,3—14% N besaß. Durch ein nur wenig abweichendes Verf. bekam Vf. ein Prod. von anderer Zus.: 1 kg Casein wurde in 4 kg 20%ig. HCl suspendiert und 450 g gepulvertes Kaliumchlorat in kleinen Portionen eingetragen. Das beim Verdünnen mit viel W.

ungel. zurückbleibende *Chlorcasein* hatte die Zus.: 47,05% C, 5,52% H, 12,40% N, 0,23% S und 0,81% P. Unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., Eg., l. in Lauge, NH₃ und Alkalicarbonaten (unter CO₂-Entw.); die Lagg. reagieren bei Verwendung geringer Mengen von Lauge sauer und werden durch SS. gefällt. Das *Chlorcasein* ist also eine S. Es wird durch Sättigung seiner Lagg. mit MgSO₄ oder Halbsättigung mit (NH₄)₂SO₄ gefällt; A. fällt nur bei Ggw. von Neutralsalzen. Von den Alkaloidreagenzien fällt nur Kaliumwismutjodid. Das *Chlorcasein* giebt die Farbenrkk. der Eiweißkörper, aber nicht die Schwefelbleirk. und auch nicht die MILON'sche Rk., wie dies ja auch bei allen anderen halogenierten Eiweißkörpern der Fall ist. Dem *Chlorcasein* fehlt also die Tyrosingruppe. Es ist übrigens vielleicht kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge gechlorter Caseosen, da die Chlorierung bei Ggw. von S. erfolgt, welche spaltend wirken könnte.

Spaltung des *Chlorcaseins* durch Salzsäure. 200 g *Chlorcasein* wurden der Zers. durch 600 g reine, rauchende HCl (ohne Zusatz von Zinnchlorür) unterworfen. Neben den gewöhnlichen Prodd. der S-Spaltung des Caseins: Glutamin- und Asparaginsäure, Leucin, Arginin, Histidin, Lysin und Orthophosphorsäure — wurden noch erhalten:

1. geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden, N-freien, in Ä. l. Substanz, die bei 88—90° C. sintert und bei 100—110° schm., und die ca. 62,8% Cl enthält; es liegt vielleicht ein Gemenge verschiedener gechlorter SS. vor, welche unter Ersatz der Aminogruppe und verschiedener H-Atome aus Aminosäuren, vor allem aus Tyrosin entstanden sein könnten; thatsächlich läßt sich aus Tyrosin bei der Behandlung mit HCl und KClO₂ gleichfalls eine in Nadeln krystallisierende, in Ä. l., sehr Cl-reiche S. gewinnen;

2. Cl-reiche, N-haltige Huminstoffe (Melanoidinsäuren);

3. teils in W. l., teils in Ä. l. Cl-haltige SS., deren Isolierung noch nicht gelungen ist.

Tyrosin fehlt dem *Chlorcasein* gänzlich. Die Chlorierung des Caseins erfolgt also wahrscheinlich in der Weise, daß einzelne Aminogruppen und H-Atome (vielleicht, z. B. im Tyrosin, auch (OH)-Gruppen) durch Cl ersetzt werden; namentlich findet die Chlorierung in den tyrosinliefernden Atomkomplexen statt. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 131—50. 7/8. [28/7.] Wien. Univ.-Lab. f. med. Chem.) BURIAN.

Emil Fischer, *Über die Hydrolyse des Caseins durch Salzsäure*. Vf. hat das Verf., welches er vor kurzem (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 433; C. 1901. I. 169) zur Scheidung und Reinigung von Aminosäuren angegeben hat, und welches auf der fraktionierten Dest. ihrer Ester beruht, mit Vorteil bei der Unters. der durch Hydrolyse des Caseins entstehenden Aminosäuren angewendet. Es wurde dadurch unter den letzteren ein Körper aufgefunden, welcher bisher überhaupt noch nicht als Spaltungsprod. von Proteinstoffen erhalten worden war, nämlich die *α-Pyrrolidincarbon-säure*, und zwar zum Teil in der bisher unbekanntenen aktiven l-Form; ferner wurde die B. einiger zwar schon bei der Hydrolyse anderer Eiweißkörper, aber noch nicht bei jener des Caseins gefundener Aminosäuren auch bei dieser letzteren festgestellt: nämlich die B. von *Glykokoll*, *Aminovaleriansäure* und *Phenylalanin*; endlich wurde die Ggw. einiger weiterer, noch nicht näher untersuchter Aminosäuren wahrscheinlich gemacht (vgl. die vorläufige Anzeige Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 447; C. 1901. I. 678).

Die Zers. des Caseins wurde nach den Angaben von COHN (Ztschr. physiol. Ch. 22. 170; C. 96. II. 181) mit reiner konz. HCl ausgeführt, bei der weiteren Verarbeitung der Zers.-Fl. dagegen zunächst nach dem älteren Vorgange von HLASIWEZ und HABERMANN die Hauptmenge der Glutaminsäure als Chlorhydrat abgeschieden; die Ausbeute betrug 10% des angewandten Caseins. Das Filtrat von der Glutaminsäure wurde dann zur Entfernung des W. unter vermindertem Druck zur Sirupdicke

eingedampft und hierauf behufs Veresterung der darin enthaltenen Aminosäuren mit absol. Alkohol (1 $\frac{1}{2}$ l für 500 g Casein) durchgerührt und mit gasförmiger HCl gesättigt; zur Beseitigung des bei der Esterb. entstandenen W. wurde das Eindampfen unter vermindertem Druck, das Aufnehmen des Rückstandes in A. und das Sättigen mit HCl noch zweimal wiederholt. Aus den so erhaltenen Chlorhydraten der Aminosäureester wurden die freien Ester im wesentlichen nach dem vom Vf. früher (Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 433; C. 1901. I. 169) angegebenen Verf. dargestellt. Die Fl. wurde unter vermindertem Druck zum Sirup verdampft u. zu dem mit dem halben Vol. W. verd. Sirup unter starker Kühlung konz. wss. Natronlauge bis zur ungefähren Neutralisation der freien HCl zugefügt, u. dann eine konz. Lsg. von K₂CO₃ und reichlich Ä. zugesetzt. Der letztere nimmt beim Durchschütteln die gegen freies Alkali besonders empfindlichen Ester der Asparagin- u. Glutaminsäure auf und wird dann abgegossen. Hierauf wurde unter Erneuerung des Ä. und guter Kühlung mehr 33%ige Natronlauge und reichlich festes K₂CO₃ in verschiedenen Portionen zugegeben und nach jedem Zusatz sofort geschüttelt. Von den vereinigten äther. Auszügen wurde nach Trocknung mittels entwässerten Na₂SO₄ der Ä. abgedunstet und der Rückstand bei 8–15 mm Druck fraktioniert. Aus 1 kg Casein erhielt Vf. so durch mehrfache fraktionierte Dest. die folgenden acht Fraktionen: I. 40–55°: 14 g; II. 55–65°: 14 g; III. 65–80°: 25 g; IV. 80–85°: 165 g; V. 85–110°: 18 g; VI. 110–120°: 40 g; VII. 120–130°: 28 g; VIII. 130–160°: 8 g. Zur weiteren Trennung wurden die Ester verseift, u. zwar bei den ersten vier Fraktionen (bis 85°) mit W., bei der fünften bis achten Fraktion durch Erhitzen mit 20%ig. Barytwasser auf dem Wasserbade.

I. Fraktion. Enthielt noch zu $\frac{2}{3}$ A., ferner geringe Mengen *Glykokollester*, der als Chlorhydrat isoliert wurde u. vielleicht von einer Verunreinigung des Caseins herrührte. Nach der Verseifung des Estergemisches dieser Fraktion krystallisierte beim Einengen der wss. Lsg. zunächst eine Substanz von der Zus. der *Aminovaleriansäure* aus; die Mutterlauge derselben lieferte einen Körper von der Zus. des *Alanins*.

II. Fraktion. Nach der Verseifung wurden die Aminosäuren ins Cu-Salz übergeführt, aus welchem *Aminovaleriansäure* erhalten wurde.

III. Fraktion. Auch hier wurde das durch die Verseifung erhaltene Aminosäuregemisch ins Cu-Salz übergeführt. Beim Einengen der Lsg. schied sich ein swl. Cu-Salz aus, dessen Zus. auf ein Gemenge ca. gleicher Teile *Leucin* u. *Aminovaleriansäure* deutete. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen die ll. Cu-Salze, die mit absol. A. ausgekocht wurden, wobei ein Teil (*l-pyrrolidincarbonzures Cu*, vgl. unten IV. Fraktion) in Lsg. ging. Die in A. unl. Cu-Salze lieferten nach der Zers. mit H₂S und Eindampfen der Fl. einen Rückstand, der mit absol. A. ausgekocht wurde. Ein Teil des Rückstandes (*razemische Pyrrolidincarbonzuresäure*, vgl. IV. Fraktion) ging dabei in Lsg., der unl. Teil bestand aus unreiner *Aminovaleriansäure*. Die letztere wurde behufs weiterer Charakterisierung durch 24stündiges Erhitzen mit Baryt auf 175° razemisiert und in alkal. Lsg. bei 0° mit Phenylisocyanat gekuppelt. — *Phenylisocyanatverb. der Aminovaleriansäure*. Glänzende, oft sechsseitige Blättchen aus 50%ig. Alkohol. F. 157–158°. Giebt beim Kochen mit 20%ig. HCl das *Anhydrid*, CH₃—CH₂—CH₂—CH $\left\langle \begin{array}{c} \text{NH}—\text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle$ NC₆H₅. Farblose, zu Büscheln gruppierte Nadeln aus W. F. 117°.

IV. Fraktion. Successives Eindampfen der durch Verseifung erhaltenen Aminosäurelsg. dieser Fraktion lieferte drei Krystallisationen, Zusatz von A. zum letzten Filtrat eine vierte Krystallisation. Alle diese (durch Umkrystallisieren in sieben Fraktionen zerlegten) Krystallisationen enthielten *Leucin*; da einige Fraktionen zwar die Zus. des Leucins, aber eine größere spezifische Drehung, als das aktive Leucin,

zeigten, so muß noch eine stärker drehende isomere Aminosäure anwesend sein. Gewisse Fraktionen enthielten neben Leucin noch *Aminovaleriansäure*; diese beiden SS. ließen sich trotz der verschiedenen Löslichkeit ihrer Cu-Salze nicht durch Überführung in letztere trennen, da ihre Cu-Salze die Neigung haben, in molekularen Mengen zusammenzukrystallisieren; vielleicht handelt es sich um eine molekulare Verb. — Das wss.-alkoh. Filtrat von der letzten der oben erwähnten Krystallisationen wurde mit Kupferoxyd behandelt und die Cu-Salze mit absol. A. ausgelaugt, wobei ein Teil derselben in Lsg. ging. Der in A. unl. Anteil der Cu-Salze ergab nach Zers. mit H_2S und Eindampfen einen Rückstand, welcher zum Teil in h. absol. A. l. war; dieser in A. l. Teil der Aminosäuren bestand aus racemischer α -Pyrrolidincarbonensäure, welche vollständig das Verhalten der synthetischen α -Pyrrolidincarbonensäure zeigte (vgl. WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 1160; C. 1900. I. 1157 und E. FISCHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34. 458; C. 1901. I. 251); der im Alkohol unlösliche Anteil der Aminosäuren enthielt Aminovaleriansäure und Leucin. — Das in A. l. Cu-Salz lieferte bei der Zerlegung mit H_2S (neben Aminovaleriansäure) *l*-Pyrrolidincarbonensäure. Flache Nadeln. F. 203–206°. In wss. Lösung $[\alpha]_D^{20} = -71,94$ bis $-77,40^\circ$, in salzsaurer Lsg. $[\alpha]_D^{20} = -46,53^\circ$, in alkalischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = -83,48^\circ$. Wird durch Baryt (fünfständiges Erhitzen auf 140 bis 145°) in die racemische α -Pyrrolidincarbonensäure übergeführt und giebt, in alkalischer Lösung mit *Phenylisocyanat* unter dauerndem Schütteln versetzt, die Verbindung



aus W. Leicht l. in w. A. und Aceton, zwl. in W., wl. in Ä. F. 143° (gegen 118° bei der racemischen Verb.). — Die Gesamtmenge der (racemischen und aktiven) Pyrrolidincarbonensäure betrug 3,2% des Caseïns. Wahrscheinlich stellt sie ein primäres Spaltungsprod. des letzteren dar; sie könnte zwar aus einem 1,4-Derivat der Valeriansäure durch Ringschluss sekundär entstehen, es gelang aber weder aus Arginin, noch aus Ornithin (bezw. Ornithursäure) durch Behandlung mit rauchender HCl Pyrrolidincarbonensäure darzustellen; überdies entsteht bei der tryptischen Verdauung des Caseïns gleichfalls Pyrrolidincarbonensäure, was für deren Vorgebildetsein im Molekül spricht. Sie bildet sich auch bei der HCl-Spaltung des Fibrins. Die Pyrrolidincarbonensäure hat die Formel eines „Leuceïns“.

V. Fraktion. Enthielt etwas Leucin u. andere nicht näher untersuchte Prodd.

VI. Fraktion. Bei der Verseifung dieser Fraktion mit Baryt schied sich *asparaginsaurer* Baryt ab; die Asparaginsäure war größeren Teiles racemisiert. Die Mutterlauge enthielt noch 11. Aminosäuren, die nicht näher untersucht sind.

VII. Fraktion. Neben Asparaginsäure, wenig Glutaminsäure u. anderen wahrscheinlich serinähnlichen Stoffen enthielt diese Fraktion *Phenylalanin*. Um den Ester des letzteren von den Estern der Asparagin- und Glutaminsäure, welche ungefähr den gleichen Kp. besitzen, zu trennen, wurde das Estergemisch mit W. geschüttelt, wobei nur der Phenylalaninester ungel. als Öl zurückbleibt. Aus diesem Öl wurde durch Verseifung mit Baryt ein noch unreines Gemenge von racemischem und aktivem (l)-Phenylalanin erhalten. Dasselbe wurde durch 48-stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Baryt auf 155–160° vollständig racemisiert und lieferte dann eine Phenylisocyanatverb., welche ebenso, wie deren Anhydrid, mit den entsprechenden Verb. des synthetischen Phenylalanins völlig übereinstimmte.

VIII. Fraktion. Enthielt gleichfalls noch Phenylalanin. Die Gesamtmenge des Phenylalanins betrug ca. 2 1/2% des Caseïns. — Bei der Oxydation von Phenylalanin mit H_2SO_4 und Kaliumbichromat tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf, durch welchen sich noch 0,02 g Phenylalanin, in 2–3 ccm 25%ig. H_2SO_4 gel.,

nachweisen lassen. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 151—76. 7/8. [5/7.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.)
BURIAN.

Emil Fischer u. Adalar Skita, *Über das Fibroin der Seide*. Als Säurespaltungsprodukte des in h. W. unl. Hauptbestandteils der Seide, des Fibroins, wurden bisher gefunden: Tyrosin, eine Aminopropionsäure (wahrscheinlich α -Alanin) u. Glykokoll; für die beiden ersteren ist es zudem bis jetzt nicht entschieden, ob sie aktiv oder racemisch sind. Den Vff. ist es nun gelungen, nachzuweisen, daß es sich hier um die aktiven Verb., das gewöhnliche l-Tyrosin u. das d-Alanin, handelt, u. ferner aus dem noch nicht ganz aufgelösten Gemenge der Aminosäuren des Fibroins noch *l*-Phenylalanin und *l*-Leucin zu isolieren.

I. Darstellung des Fibroins. Technisch degommierter lombardische Seide wird in einem Porzellantopf mit der 25-fachen Menge W. im Autoklaven 3 Stdn. lang auf 117—120° erhitzt. Glasgefäße sind nicht anwendbar, da die aus denselben in Lsg. gehenden Alkalispuren beim langen Kochen das Fibroin allmählich zerstören. Bei technisch degommierter Seide genügt zweimaliges, bei Rohseide dreimaliges Auskochen zur völligen Entfernung des Seidenleims.

II. Hydrolyse des Fibroins durch Schwefelsäure. Zur Darst. des Tyrosins aus dem Fibroin eignet sich am besten dessen Zers. mit verd. H_2SO_4 nach dem Verf. von WEYL. Die Ausbeute an Tyrosin betrug in einem Vers. der Vff. 10% des Ausgangsmaterials. Aus den Mutterlaugen des Tyrosins wurden durch Eindampfen u. Umkrystallisieren Alanin u. Glykokoll isoliert. Die Bestimmung der spezifischen Drehung des Tyrosins und Alanins in salzsaurer Lsg. ergab, daß das gewöhnliche l-Tyrosin und das d-Alanin vorlag.

III. Hydrolyse des Fibroins durch Salzsäure und Trennung der Aminosäuren durch ihre Ester. 250 g Fibroin wurden mit 1 l HCl (D. 1,19) 5 Stdn. lang am Rückfluskkühler gekocht und die Lsg. unter vermindertem Druck eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit $1\frac{1}{2}$ l absol. A. übergossen, mit gasförmiger HCl gesättigt u. auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde die alkoh. Lsg. mit einem Krystall von salzsaurem Glykokollester gempft, worauf der größte Teil des vorhandenen salzsauren Glykokollesters beim Stehen im Eisschrank auskrystallisierte. Bei Wiederholung der ganzen Prozedur pflegt abermalige Krystallisation von salzsaurem Glykokollester zu erfolgen. — Die salzsauren, alkoh. Mutterlaugen wurden zur Darst. der freien Ester aus den Chlorhydraten in derselben Weise, wie beim Casein (s. vorst. Ref.) verarbeitet, und das so erhaltene Gemenge der Aminosäureester in sechs Fraktionen zerlegt: I. 43—53°: 70 g; II. 53—75°: 13 g; III. 75 bis 90°: 6 g; IV. 90—140°: 3 g; V. 140—160°: 3 g; VI. über 160°: 0,5 g.

I. Fraktion. Liefert bei der Verseifung mit W. neben etwas A. fast ausschließlich Alanin, und zwar d-Alanin. — II. Fraktion. Giebt bei der gleichen Behandlung noch etwas Alanin; Gesamtmenge des Alanins ca. 21% des Fibroins; daneben enthält diese Fraktion noch C-reichere Aminosäuren, die bisher nicht getrennt werden konnten. — III. Fraktion. Das durch Verseifung mit W. gewonnene Aminosäuregemenge wurde ins Cu-Salz übergeführt, die Lsg. abgedampft und der Rückstand mit W. ausgekocht. Es hinterließ ungel. das Cu-Salz des *l*-Leucins, welches aber mit Racemkörper verunreinigt war. Deshalb wurden die Aminosäuren dieser Fraktion zunächst mittels Baryt vollständig racemisiert, u. dann das aus ihnen durch das Cu-Salz abgeschiedene u. durch H_2S regenerierte Leucin in seine Phenylisocyanatverb. und in sein Hydantoin übergeführt. Beide Verb. zeigten dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Verb. des synthetischen racemischen Leucins (α -Aminoisobutylessigsäure). Ausbeute an Leucin ca. $1-1\frac{1}{2}$ % des Fibroins. — Daneben enthält die Fraktion noch leichter l. Aminosäuren, wahrscheinlich eine Aminovaleriansäure. — IV. und V. Fraktion. Enthalten den in W. unl. (s. vorst. Ref.)

Ester des *l*-Phenylalanins, welches durch den bei der Oxydation mit H_2SO_4 und Kaliumdichromat auftretenden Geruch des Phenylacetaldehyds (s. vorst. Ref.) und durch die Überführung in die Phenylisocyanatverb. identifiziert wurde. Die Drehungsbestimmung der letzteren zeigte, daß das *l*-Phenylalanin mit Racemkörper gemengt war, der wohl erst bei der Verarbeitung entstanden war. Ausbeute an Phenylalanin ca. 1—1½% des Fibroins. — In der vierten Fraktion sind überdies noch nicht vollständig getrennte andere Aminosäuren enthalten, darunter wahrscheinlich Serin. — VI. Fraktion. Enthält einen dem Phenylaktimid (das bekanntlich beim Erhitzen des Phenylalaninesters entsteht) ähnlichen Körper.

IV. Verwandlung des *d*-Alanins in *d*-Milchsäure. So, wie das racemische Alanin bekanntlich in inaktive Milchsäure, läßt sich das *d*-Alanin in *d*-Milchsäure überführen. Eine Lsg. von 5 g *d*-Alanin in 50 ccm W. und der berechneten Menge HCl wurde unter Kühlung ganz allmählich mit Silbernitrit versetzt, bis im Laufe von 2 Tagen 9 g des letzteren eingetragen waren. Das unter vermindertem Druck verdampfte Filtrat wurde mehrmals mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. abdestilliert und der Rückstand ins Zn-Salz verwandelt. Die optische Bestimmung zeigte, daß es sich um das Zn-Salz der *d*-Milchsäure (Fleischmilchsäure handelte. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 177—92. 7/8. [5/7.] Berlin. I. Chem. Univ.-Inst.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

O. Hesse, *Lobarsäure und Usnetinsäure*. Vf. hat bereits früher (J. pr. Chem. [2] 62. 459; C. 1901. I. 185) nachgewiesen, daß die ZOFF'sche *Stereocaulsäure* mit *Usnetinsäure* identisch ist. Die Vermutung von ZOFF, daß die von KNOP (C. 72. 172) erhaltene *Lobarsäure* unreine *Usnetinsäure* sei, ist ebenfalls unhaltbar. Vf. zeigt durch eine Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften beider SS. Auch die von ZOFF in der Lobarsäure angenommene Beimengung von Atranorin ist nach Analysenbefund u. chemisches Verhalten ausgeschlossen. (J. pr. Chem. [2] 64. 110—12. 24/7. [29/6.] Feuerbach b. Stuttgart.) RASSOW.

Frederick B. Power, *Chemie der Rinde von Robinia Pseudacacia*. Die Rinde von *Robinia Pseudacacia* enthält neben anderen Bestandteilen ein giftiges, in seinem Charakter dem Ricin, Abrin u. Crotin ähnliches, jedoch schwächer wirkendes Proteid, das *Robin*, über welches Vf. bereits früher (Pharm. Rundschau 1890. 29) in Gemeinschaft mit CAMBIER berichtet hatte. — Zwecks Darst. des toxischen Proteids wird ein k. bereiteter, konz., wss. Auszug der Rinde mit einer beträchtlichen Menge starkem A. versetzt, der entstehende voluminöse Nd. nach einigen Stunden abfiltriert, mit etwas A. gewaschen und im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Man kann das Proteid ferner in der Weise gewinnen, daß man die grob gepulverte Rinde mit 10%ig. Kochsalzlg. extrahiert, die Fl. mit Ammonsulfat sättigt, den Nd. dialysiert und das Filtrat mit A. fällt, doch wird während der Dialyse ein großer Teil des Proteids unl. Ausbeute 1,6% der Rinde. Das ausgefällte Proteid l. sich selbst in noch feuchtem Zustande nicht mehr völlig in W., wird aber durch Zusatz von etwas Alkali l. gemacht. Eine über H_2SO_4 getrocknete Probe, gelblich braune Schuppen, enthielt 4,12; 3,74% Asche. Die Lsg. des Proteids reagiert sauer, sie wird durch Mineralsäuren und, besonders wenn sie angesäuert ist, durch die gewöhnlichen Alkaloidreagenzien, ferner durch $FeCl_3$ und durch neutrales und basisches Bleiacetat gefällt. Das Proteid koaguliert beim Erhitzen seiner Lsg. u. verliert dadurch seine toxischen Eigenschaften völlig. Es giebt die Biuret- u. Xanthoproteinrk., ferner die Rk. von MILLON, MOLISCH und LIEBERMANN.

Das Robin liefert bei achtstündigem Erhitzen mit 25 ccm 5%ig. H_2SO_4 auf 100°

einen rechtsdrehenden, reduzierenden Zucker, in dem jedoch, da die Rk. von FENTON u. GOSTLING (Proceedings Chem. Soc. 17. 22; C. 1901. I. 679) negativ verlief, keine Keto-hexose vorliegt. Es spaltet Amygdalin u. Kaliummyronat und bringt, wie das Labferment, Milch zum Gerinnen. Ob diese fermentative Wirkung eine Funktion des toxischen Proteids ist, oder ob sie von einer anderen, mit ihm verbundenen Substanz herrührt, ist eine Frage, die zur Zeit noch nicht entschieden werden kann. — Das Robin gehört wahrscheinlich zu den Nukleoproteiden und scheint aus mehr als einem albuminoiden Körper zu bestehen, da eine Salzlsg. mehr Proteid aus der Rinde auszieht, als reines W., u. das Robin durch vorsichtiges Erhitzen seiner Lsg. in Fraktionen von verschiedenem Koagulationspunkt getrennt werden kann. — Vf. bespricht sodann die Arbeiten von CARL LAU (Diss Rostock 1901), EHRlich (Klin. Jahrb. 6. 315) und OGILVIE (Brit. Med. Journ. 1901. Mai) über die physiologische Wirkung des Robins. (Fortsetzung folgt.) (Pharm. Journ. 1901. 258—61. 17/8.)

DÜSTERBEHN.

J. Habermann, *Beiträge zur Kenntnis des Cigarrenrauches*. Vf. hat den Rauch von verschiedenen Cigarrensorten der österreichischen Tabakregie chemisch untersucht. Hierbei wurde — im Gegensatz zu allen bisherigen Unterss. — der Rauch der brennenden Cigarre nicht kontinuierlich, sondern (mittels einer eigenen, im Original durch eine Figur erläuterten Vorrichtung) intermittierend aspiriert, wie dies der Raucher zu thun pflegt. Vf. führt zunächst Bestimmungen des Asche-, Feuchtigkeits- u. Nikotingehaltes der zu den Rauchverss. verwendeten Cigarren an; diese Bestimmungen zeigen, daß die österreichischen Cigarren ein und derselben Sorte eine dauernd gleichmäßige Beschaffenheit besitzen; bei Cigarren verschiedener Sorten ist dagegen besonders der Wassergehalt recht verschieden.

Der Rauch aller Cigarrensorten enthielt H_2S ; doch macht Vf. darauf aufmerksam, daß es sich auch um $(NH_4)_2S$ gehandelt haben kann. *Cyanwasserstoff* fand Vf. — im Gegensatz zu THOMS (Ber. Dtsch. pharm. Ges. 10. 19; C. 1900. I. 826) — im Cigarrenrauche niemals; doch ist der Cyanwasserstoff vielleicht im ersten (leeren) Kondensationsgefäß der Versuchsanordnung des Vf.'s zurückgehalten worden. *Kohlenoxyd* war bei allen Cigarrensorten im Rauche anwesend, aber nur in geringer Menge (etwa $\frac{1}{4}$ der im Rauche vorhandenen CO_2). Neben CO u. CO_2 enthält der Rauch stets auch erhebliche Mengen unverbrauchten Luftsauerstoffs.

Hinsichtlich des Nikotingehaltes des Rauches weichen die Ergebnisse des Vf.'s von denen der bisherigen Untersucher stark ab. Zur Bestimmung des Nikotins im Rauche wurden die kondensierbaren Bestandteile des letzteren mittels Baumwolle verdichtet. Die entfettete Baumwolle ist nämlich ein ausgezeichnetes Mittel, um den Rauchteer fast vollständig zurückzuhalten. Die gebräunte Baumwolle wurde mit alkoh. Natronlauge getränkt u. im Extraktionsapp. mit viel Ä. ausgezogen; die weiteren Operationen erfolgten nach der Vorschrift von KISSLING. Die Bestimmungen ergaben, daß die Summe des „Nikotin“gehaltes im Rauche u. in den unverrauchten Cigarrenstümpfen unter Umständen größer ist, als der ursprüngliche Nikotingehalt der Cigarre. Dies erklärt Vf. daraus, daß außer dem präformierten Nikotin noch andere mit Wasserdampf flüchtige Basen, die erst beim Verbrennen der Cigarre aus deren Eiweißstoffen entstehen, im Rauche und in den mit Rauchteer durchtränkten Stümpfen vorhanden sind. Der im angesaugten Rauche allein vorhandene „Nikotin“gehalt ist aber stets erheblich kleiner als der Nikotingehalt der ganzen Cigarren. Die Stickstoffbasen im Rauche der vom Vf. untersuchten Cigarrensorten betragen nämlich (mit einer einzigen Ausnahme) stets nur 20—30% vom Nikotin der betreffenden Cigarrensorte. Diese Zahlen würden für das reine Nikotin des Cigarrenrauches noch niedriger ausfallen, da ja die Basen des Tabakrauches nach den obigen Ausführungen nicht bloß aus Nikotin bestehen. Die angeführten Prozentzahlen stehen in auffallendem Widerspruch zu den

herrschenden Anschauungen, wonach ca. 75% des Nikotins der Cigarren in den Rauch übergehen (vgl. z. B. THOMs, Ber. Dtsch. pharm. Ges. 10. 19; C. 1901. I. 826). Es ist aber dabei zu bedenken, daß die bisherigen Untersucher die Gesamtmenge des Rauches verarbeiteten, da sie kontinuierlich aspirierten, während Vf. bloß etwa die Hälfte des Rauches untersuchte, da sein App., wie ein Raucher, intermittierend saugte.

Da bei allen vom Vf. untersuchten Sorten zum Verrauchen der Cigarren weniger O₂ verbraucht wird, als in dem gebildeten CO u. CO₂ zusammengenommen enthalten ist, so muß das CO und ein Teil des CO₂ nicht durch Verbrennung, sondern durch trockene Dest. der Tabakbestandteile entstehen. Vf. faßt deshalb den Rauchprozess als eine durch Verbrennung eines Teils der organischen Substanz eingeleitete und unterhaltene trockene Dest. der organischen SS., Nikotinsalze und Eiweißstoffe des Tabaks auf. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 55—125. Brünn. Lab. für allgem. u. analyt. Chem. der k. k. techn. Hochschule.)

BURIAN.

Paul Theodor Müller, *Über die Antihämolysine normaler Sera*. Eine Reihe von n. Seren vermag Kaninchenblut vor der hämolytischen Einw. des Entenblutserums zu schützen. Diese antihämolysitischen Fähigkeiten treten vielfach erst nach Inaktivierung der gedachten Sera zu Tage. Jedoch enthalten mitunter schon die aktiven Sera die betreffenden Antihämolysine, und werden dieselben nur durch die gleichzeitige Ggw. von kaninchenblutlösenden Substanzen verdeckt. Die antihämolysitische Kraft der untersuchten Sera beruht auf deren Fähigkeit, Komplement (nach EHRLICH's Hypothese) zu binden; eine direkte, resistenzvermehrnde Einw. derselben auf die roten Blutkörperchen ist experimentell auszuschließen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 29. 860—73. Graz. Hyg. Inst.)

PROSKAUER.

N. Alberto Barbieri, *Versuch einer unmittelbaren Analyse des Nervengewebes*. Frisches Ochsenhirn, vom Blut und Bindegewebe befreit, wurde mit der dreifachen Gewichtsmenge W. verrieben und die M. durch Leinewand gepreßt, bis eine gleichmäßige, feine Emulsion gebildet war. Diese wurde 30—40 Minuten lang auf 45° erwärmt u. nach dem Erkalten mit Ä. behandelt. Es bildeten sich innerhalb 24 Stdn. zwei Schichten, eine graue obere u. eine weißliche untere, welch letztere abgelassen wurde. Die obere Schicht wurde mit Ä. erschöpft, bis derselbe farblos blieb. Auf diese Weise erhielt Vf. drei Gruppen von Verb., die in Ä. l., die in ätherhaltigem W. l. und die in beiden Lösungsmitteln unl. Jede der drei Gruppen wurde vom Vf. weiter untersucht. Der Gang der Unters. und die Resultate derselben lassen sich nicht kurz zusammenfassen, die Wiedergabe derselben in Form eines kurzen Referates ist daher nicht gut möglich, weshalb wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 344—46. [5/8.*].) DÜSTERB.

G. Perrier, *Analyse von Darmsteinen*. Dieselben stellten weisse u. bräunliche, in W. unl. Körnchen vor, in denen man mkr. Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat wahrnehmen konnte, sowie kleine Kieselfragmente, pflanzliche Zellen und kleine opake, amorphe MM., welche sich (ähnlich wie eingetrockneter Schleim) unter der Einw. von Essigsäure aufhellten. Die Darmsteine enthielten 16,25% W., 62,05% Mineralstoffe u. 21,7% organ. Substanz. Die in HCl l. Mineralstoffe enthielten:

NH ₄ ·MgPO ₄	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaCO ₃	MgCO ₃	Fe, Na, H ₂ SO ₄
4,9	2,8	47,2	7,95	Spur	Spuren

Der in HCl unl. Anteil bestand aus SiO₂ (0,218%). Die organ. Stoffe setzten sich zusammen aus: 0,96% äth. Extrakt (Fette, Cholesterin), 2,08% Fettsäuren (als Kalkseifen), 0,77% eiweißartigen Körpern u. 10,6% anderen organ. Stoffen (Urobilin, Cellulose etc.). Gallenfarbstoffe waren nicht nachweisbar, was darauf schliesen läßt,

dafs diese Steinchen im Darm selbst gebildet worden sind. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 107—11. 1/8. [3/7.*] Pharmaz. Gesellsch.)

PROSKAUER.

P. Hoffmann, *Über den Eisengehalt des Hühnereies, sowie Versuche über Anreicherung des Eisens im Ei nach Fütterung mit Hämogallol und Ferrohämol*. Der Eisengehalt des Dotters von Hühnereiern wird recht verschieden angegeben. Vf. hat im Durchschnitt von zehn Bestimmungen in 100 g Eidotter 12,065 mg Fe_2O_3 gefunden, im Ei ohne Schale 1,81 mg Fe_2O_3 . Nach Darreichung eisenhaltiger Präparate ergab sich, dafs das Eisen des Hämogallols, zum Teil auch des Ferrohämol eine Aufspeicherung im Ei über die Normalzahl hinaus erfährt, dafs aber äufsere Verhältnisse, z. B. das Futter, starke Störungen bewirken können. Anscheinend wirkt das eisenärmere Hämogallol günstiger als das Ferrohämol. Die Hämogallol-eier hatten im Durchschnitt von zehn Analysen in 100 g Dotter 15,268 mg Fe_2O_3 .

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs die Menge des Eisens im Ei noch wesentlich stärker vermehrt werden kann, als es in den vorliegenden Verss. der Fall war. Durch mkr. Unters. konnte leicht nachgewiesen werden, dafs die zum Eierstock führenden Lymphwege von Eisen strotzten. Wenn dennoch nicht mehr vom Ei aufgenommen wurde, so mufs die Natur Vorkehrungen besitzen, das überschüssig dem Eierstock zugeführte Eisen nicht ins Ei gelangen zu lassen. Beim Verfüttern von *Cuprohämol* ging kein Kupfer ins Ei über. Dies Verhalten ist also analog dem bei Quecksilberdarreichung nach RICCI (Arch. Ital. de Biol. 28. 217). (Z. anal. Ch. 40. 450—59. Juli. Inst. f. Pharmak. u. physiol. Chem. zu Rostock. Dir. Prof. KOBERT.) WOY.

Martin Jacoby, *Über das erste Auftreten der Aldehydase beim Säugerembryonen*. Bezüglich des ersten Auftretens von Oxydationsfermenten, die Salicylaldehyd in Salicylsäure überzuführen vermögen, bei Embryonen hat Vf. die folgenden Beobachtungen gemacht. Bei (im ganzen 22) Schweineembryonen von höchstens 3 cm Länge, also bei Embryonen, bei welchen bereits die erste Anlage des knöchernen Skelettes vorhanden ist, liefs sich keine Spur einer solchen Aldehydase nachweisen. Bei Embryonen von 9 cm Länge und darüber fand sich dagegen in den verschiedensten Entwicklungsstadien sowohl bei der Unters. der ganzen Embryonen, als auch bei jener der isolierten Lebern deutlich Aldehydase. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 128—30. 7/8. [15/7.] Heidelberg. Pharmakologisches Inst.)

BURIAN.

Hensay, *Über die Speichelverdauung der Kohlehydrate im Magen*. Es fehlen bisher Angaben darüber, wie viel von den Kohlehydraten, die in einer unserer gewöhnlichen Nahrungsaufnahme entsprechenden Weise genommen werden, verarbeitet sind, wenn sie den Magen verlassen, d. h. in den Wirkungsbereich des Pankreas treten. Vf. bestimmte, um sich ein Urteil über die im Mund u. Magen des Menschen stattfindende Amylolyse zu verschaffen, eine gewisse Zeit nach einer kohlehydratreichen Mahlzeit im Mageninhalt das Verhältnis der gel. zu den ungel. Kohlehydraten. Die Versuchspersonen waren Mädchen von 18—24 Jahren mit normaler Verdauung. Dabei wurden grofse Mengen und jedenfalls gröfsere Mengen von Stärke, als zu erwarten stand, durch Speichelwirkung gel. gefunden. Von den gel. Kohlehydraten bestand über die Hälfte, sogar bis zu $\frac{2}{3}$, aus Maltose u. aus der Maltose sehr nahestehenden, durch 80%igen A. nicht mehr fällbaren Dextrinen. Dextrose konnte Vf. darunter nicht auffinden. — Die wichtigste Aufgabe des Speichels liegt nicht auf physikalischem Gebiete, und seine chemische Funktion ist nicht nur nicht unwesentlich, sondern ganz hervorragend wichtig.

Die experimentell angestrebte Beantwortung der Frage, ob und welche Mengen von den gel. Kohlehydraten von der Magenwand resorbiert werden, konnte — unter Anwendung eines modifizierten MERING'schen Verf. über die Resorptionsverhältnisse von Zucker — noch nicht entschieden werden, da sich schliesslich nach Genufs einer

Mischung von Butter u. Stärke weniger Fett im Verhältnis zu Kohlehydraten fand, als erwartet werden mußte. (Münch. med. Wchschr. 48. 1208—10. 23/7. Mainz. Lab. d. med. Klin. Würzburg.)
PROSKAUER.

Otto Cohnheim, *Versuche über Resorption, Verdauung und Stoffwechsel von Echinodermen*. Vf. hat bei den Echinodermen *Holothuria tubulosa*, *Sphærechinus granularis* und *Astropecten aurantiacus* Unterss. über die Resorption im Darmkanal, die Verdauungsfermente und den Stoffwechsel angestellt. Zu Resorptionsverss. eignen sich die genannten Objekte vor allem deshalb, weil bei denselben eine große Unabhängigkeit des Darmtraktes von dem übrigen Organismus besteht, und weil keine Zirkulation vorhanden ist, durch welche bei den höheren Tieren die gel. und resorbierten Stoffe sogleich fortgeführt werden. Diese letzteren können bei den Echinodermen vom Darmkanal zum übrigen Körper nur durch die Leibeshöhle hindurch gelangen, einen mit Fl. gefüllten Hohlraum, durch welchen der Darm frei hindurchzieht. Die Leibeshöhlenflüssigkeit besteht nach dem Vf. fast aus reinem Seewasser und enthält nur Spuren von organischer Substanz; trotzdem ist ihr N-Gehalt entschieden höher als jener des Seewassers.

Bei der Stoffaufnahme durch den Darm der Holothurien sind ganz so, wie bei jener durch den Darm der höheren Tiere zwei Prozesse zu unterscheiden: Die eigentliche Resorption des W. und die Diffusion. Aus den isolierten und in Seewasser gelegten überlebenden Holothuriendärmen verschwanden wss. Fl. — auch dem Seewasser isotonische Lsgg. — allmählich, so daß die ersteren in zwei Tagen leer waren. Wurden die Därme mit Lsgg. von Zucker in Seewasser beschickt, so wurde die Fl. bei niedriger Zuckerkonzentration (bis zu ca. 7,5% Dextrose) resorbiert; bei höheren Konzentrationen (über 10% Dextrose) dagegen traten die gewöhnlichen Osmoseerscheinungen in den Vordergrund, es fand Fl.-Aufnahme ins Darmlumen statt. Wurde der Darm durch Erstickung, Chlf. oder NaF abgetötet, so fand keine Resorption statt, während die osmotischen Vorgänge ungehindert abliefen. — Am lebenden Wirbeltierdarm besteht bekanntlich hinsichtlich der Diffusion „Seitigkeit“, indem Salze nur in der Richtung vom Darmlumen nach der Blutbahn, nicht in umgekehrter Richtung durch die Darmwand treten können. Am Holothuriendarm fand sich diese Eigentümlichkeit nicht; wurde dem Außenwasser NaJ oder Zucker zugesetzt, während sich im Darm reines Seewasser befand, so traten in das letztere die genannten Stoffe über. Dasselbe gilt auch für die ganzen unversehrten Tiere: ebenso, wie einige Zeit nach der Einfuhr von Dextrose in den Darm sich Dextrose in der Leibeshöhlenflüssigkeit nachweisen liefs, fand sich umgekehrt nach Einbringung von Dextrose in die Leibeshöhle wiederum im Darminhalte Dextrose. — Bei den Seeigeln bestehen ähnliche Verhältnisse.

Aus den Därmen der Holothurien, Seeigel und Seesterne liefsen sich ein diastatisches und ein invertierendes Enzym durch W. ausziehen; auch der wss. Darminhalt hungernder Holothurien enthält beide Enzyme. Das diastatische Ferment dient den Tieren offenbar zur Verdauung der Stärke ihrer pflanzlichen Nahrung, das invertierende Enzym dagegen vielleicht zur Spaltung eines Kohlehydrats, welches sich nach dem Vf. in vielen süfs schmeckenden Muscheln des Golfes von Neapel findet. Dies Kohlehydrat läfst sich aus den Muscheln (von den Gattungen *Tapes*, *Pecten* und *Eytherea*) mit 5%iger Kalilauge ausziehen; die alkal. Auszüge reduzieren nicht direkt, wohl aber nach dem Kochen mit SS. oder nach Zusatz von Holothurien — oder Seesterndärmen. Die Reindarst. des Kohlehydrats gelang nicht. Das diastatische u. das invertierende Enzym des Echinodermendarmes ist gelegentlich auch in der Leibeshöhlenflüssigkeit vorhanden, obzwar die letztere stets nur Spuren organischer Sustanz enthält (vergl. oben). — Ein proteolytisches Enzym wurde bei den Echinodermen nicht gefunden.

Vers., den anscheinend sehr geringfügigen N-Stoffwechsel der Echinodermen aufzuklären, führten zu keinem entscheidenden Resultate. Dagegen zeigte die Untersuchung der CO_2 -Ausscheidung von Holothuriern, daß deren CO_2 -Produktion nur ca. $\frac{1}{30}$ von jener gleichschwerer Frösche beträgt; dies erklärt sich zum Teil daraus, daß die mit Seewasser gefüllte Leibeshöhle einen großen Anteil des Gewichtes dieser Tiere ausmacht. Kleine Holothurien bilden übrigens relativ mehr CO_2 als große, ähnlich wie dies auch bei den homocothermen Tieren der Fall ist. Auch die isolierten überlebenden Holothuriendärme bilden CO_2 , thätige, d. h. verdauende Därme mehr als ruhende. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 9–54. 7/8. Neapel. Physiol. Lab. der zoolog. Station.) BURIAN.

Martin Jacoby, *Über die Autolyse der Lunge*. Bei der Digestion feingehackter frischer Schweinelunge in Toluolwasser im Brüttschrank nimmt der Eiweißgehalt des Gemisches ab: während der N der durch ZnSO_4 aussalzbaren Stoffe bei der sofortigen Unters. des frischen Lungenbreies 95,39%, resp. 94,34% des Gesamt-N ausmachte, betrug derselbe nach 10-, resp. 20-tägiger Digestion nur 75,00%, resp. 71,33% des Gesamt-N. Dagegen nimmt der durch MgO austreibbare N durch die Digestion zu; ferner läßt sich nach der letzteren Leucin und Tyrosin in dem Gemische nachweisen, während frischer Lungenbrei diese Stoffe nicht enthält. (Ztschr. physiol. Ch. 33. 126–27. 7/8. [15/7.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) BURIAN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Wróblewski, *Über den Buchner'schen Hefepresssaft*. (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3218; C. 99. I. 500.) Der BUCHNER'sche Hefepresssaft sollte dem Vf. zur Darst. des *Invertins* dienen. Vf. führte dabei eine Unters. des Saftes aus, die die Befunde von BUCHNER zum größten Teil bestätigt hat.

1. Über die Fermentation ohne Hefezellen. Bei der Auspressung des Saftes aus mit Seesand und Kieselguhr verriebener Hefe muß der Druck sehr allmählich gesteigert werden. Die bei niederem Druck (bis 40 kg auf den qcm ausfließenden Anteile sind die dunkelsten und am stärksten opalisierenden; sie bilden die Hauptmenge und vergären am stärksten. Der Saft ist eine dickliche, ziemlich klebrige Fl. von aromatischem, hefeartigem Geruch; er ist braungelb, graublau fluoreszierend; er schmeckt süßlich, zusammenziehend, scharf, gewürzähnlich. Enthält erhebliche Mengen Kieselsäure (aus dem Kieselguhr?). Optisch inaktiv oder schwach rechtsdrehend (durch Glykogen?). Die Selbstgärung ist unwesentlich. Rohrzucker wird meist gut vergoren. Zur genauen Unters. diente der Saft von Reinkulturbefe der Brauerei-Akademie zu Wien. Filtration durch BERKEFELD- oder Sandsteinfilter mindert die Gärkraft des Saftes; durch CHAMBERLAND-Kerzen filtriert, wird er unwirksam. Stärkeköerner greift er nicht an; Stärkekleister, lösliche Stärke und Glykogen werden vergoren, Araban nicht.

2. Eigenschaften der Zymase. Zymase ist kein l. Enzym, sondern eine wl. kolloidale Substanz. Bei der Gärung mit frischer Hefe tritt sie nicht in die Zuckerlg., sondern diese dringt in die Zellen und wird innerhalb vergoren. Das Filtrat (durch Sandsteinfilter) einer in voller Gärung befindlichen Fl. zeigte keine Gärung mehr. Alkohol u. CO_2 sind also echte Exkrete der Hefezelle. *Neutralsalze*, dem Hefesaft und Rohrzucker zugesetzt, wirken unter 0,5% gärungssteigernd, aber schon bei 1% hemmend, und bei 2,5% heben sie die Gärung auf. *Salzsäure* und *Essigsäure* mindern die Gärung schon bei 0,05% und verhindern sie bei etwas größerem Zusatz ganz. *Natronlauge* in Spuren (0,02–0,03%) vermehrt die Gärung, über 0,1% wirkt sie schwächend u. bei 0,2% aufhebend; zugleich entsteht ein schleimiger,

hauptsächlich aus Phosphaten bestehender Nd. *Phosphorsaure Salze* steigern die Gärung sehr erheblich (auf das Drei- bis Vierfache), das Optimum liegt bei Na_2HPO_4 bei 1,25%, bei NaH_2PO_4 bei 1%, ein neutrales Gemisch beider hat die beste Wirkung, u. zwar bei 2%. Die gärungshemmende Wirkung der Alkalien u. SS. kann durch Phosphatzusatz aufgehoben und sogar in das Gegenteil verwandelt werden. Die amphoterisch reagierenden Phosphate wirken auf Zymase und andere tierische und pflanzliche Säfte schützend; sie neutralisieren einen schädlichen Überschuss von Basis oder Säure; sie dienen auch in den lebenden Zellen zur Konservierung des Protoplasmas.

Verdünnung des Hefesaftes hindert die Wirkung der Zymase; zehnfache Verdünnung hebt sie auf; der Zusatz von Phosphatlg. statt W. mindert die Schädigung, beseitigt sie aber nicht. *Formalin* wirkt schon in Mengen von 0,05% schädlich, während nach MACFADYEN, MORRIS u. ROWLAND (Ber. Dtsch. chem. Ges. 33. 2770) 0,0005% günstig sind. *Hydroxylaminchlorhydrat* ist von verhältnismäßig geringer Wirkung, von stärkerer auf lebende Hefe. *Natriumnitrit* liefert mit Hefesaft und Rohrzucker eine starke Gasentw., die bei stärkerem Nitritzusatz (von 0,25% ab) aus fast reinem Stickstoff besteht. Hefepresssaft wirkt also denitrifizierend; diese Wirkung wird durch die in ihm vorhandenen Amidosäuren und Ammonsalze verstärkt. Die Denitrifikation durch den Hefesaft ist eine rein chemische Rk., die auch nach dem Kochen des Saftes noch eintritt. Vf. vermutet, dafs auch die Wirkung der Denitrifikationsbakterien im Ackerboden eine rein chemische und keine Lebensäußerung ist. Hefezellen werden durch Spuren NaNO_2 (0,007%) zur Fermentation angeregt, durch etwas gröfsere Mengen (0,035%) aber schon behindert. *Salpetrige S.*, $\text{HCl} + \text{NaNO}_2$, schädigt die Gärung in viel höherem Mafse als NaNO_2 oder HCl allein. *Alkoholzusatz* mindert die Gärung bei 10%, verhindert sie bei 15% und erzeugt einen voluminösen Nd. bei 20%. *Glycerin* ist erst bei hohen Konzentrationen (25%) von Einfluss.

Zymase ist ein kolloidaler Körper, der im Hefepresssaft in stark gequollenem Zustand („Pseudolösung“) ist, wie manche Pflanzenschleime; sie gerinnt bei 40°; das Optimum ihrer Wirkung ist bei 30°. Die Wirkung wird durch SS., Basen, Salze, Formalin, Nitrite, A. u. W. beeinflusst. Vf. teilt die *Katalysatoren* in drei Gruppen: 1. Einfach gebaute Körper (SS., manche Metalle), die auf ganze Gruppen von Verb. gleich wirken; 2. Enzyme von spezifischer Wirkung; 3. protoplasmaartige Fermente. Zymase gehört zur dritten Art und steht den morphologischen Bestandteilen des Protoplasmas nahe.

3. Über das Invertin. Invertin vermag aus den Hefezellen zu diffundieren; das Filtrat einer in Gärung befindlichen Rohrzuckerlg., das nicht weiter gärt, wird weiter invertiert; die Hauptwirkung findet aber innerhalb der Zellen statt. Invertin diffundiert langsam durch Pergamentpapier. Die Quantität des Invertins im Zellsaft und in Fällungsprodd. wurde durch zweistündige Einw. auf verd. Zuckerlg. und Ermittlung der Verminderung der Rechtsdrehung der Fl. bestimmt. Invertin löst sich nicht durch Ammonsulfat aussalzen; die aus Hefesaft damit erzielten Ndd. invertieren zwar schwach, aber nur weil die ausfallenden Eiweisstoffe etwas Invertin mitreißen. Invertin gehört daher zu den Peptonen oder den Proteosen. Auch durch Essigsäure wird es nicht gefällt, dagegen durch A. Darst. von Rohinvertin: man fällt Hefepresssaft erst mit $\frac{1}{2}$ Vol. A. oder dem gleichen Vol. Essigsäure von 2% vor u. das Filtrat des schleimigen Nd. mit $\frac{1}{2}$ Vol. A. Das so ausfallende Rohinvertin ist sehr unrein. Es enthält immer im Kohlehydrat lösliches *Mannosan* („Hefegummi“ von SALKOWSKI, Ztschr. physiol. Ch. 31. 315; C. 1901. I. 263; vgl. dazu OSBORNE, Ztschr. physiol. Ch. 28. 399). Diese Verb. reduziert erst nach dem Aufkochen mit Salzsäure FEHLING'sche Lsg., wird durch Bleiacetat gefällt, durch Ammonsulfat aus-

gesalzen, gibt keine Jodrk., mit Phloroglucin und Salzsäure nur Braunfärbung; dialysiert schwer.

Chemische Eigenschaften des Invertins. Die invertierende Kraft wird durch etwas Essigsäure erhöht; Salzsäure schädigt sie schon bei 0,14% und Natronlauge bei 0,1%. Verdünnung mit W. setzt die Wirkung herab, A. verhindert sie, größere Mengen Neutralsalze und alkal. Phosphate schaden der Inversion, saure befördern sie. Invertin wird weder von dem proteolytischen Enzym des Pflanzensaftes, noch von Trypsin zers. Es hat ein kleineres Mol. als die Diastase und ist leichter l. und schwerer fällbar; es hat den Charakter eines Peptons und einer S. (vgl. dagegen OSBORNE und SALKOWSKI a. a. O.). Es wirkt auf Invertzucker etwas re- vergierend.

4. Die chemische Zus. des Hefepflanzensaftes. Über die durch Ammonsulfat fällbaren *Eiweißstoffe* vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 31. 3218; C. 99. I. 500. Von *Enzymen* findet sich Invertin und ein proteolytisches Enzym, welches Fibrin ähnlich wie Trypsin verdaut. Oxydasen konnte Vf. nicht auffinden, dagegen hat der Saft stark reduzierende Wirkung; er enthält ferner ein Maltose spaltendes Enzym

(*Maltase*), Enzyme die Glykogen, Stärke und Cellulose zerlegen und eins, das Nuklealbumine koaguliert. Außer Phosphaten der alkal. Erden (durch Natronlauge fällbar), enthält der Saft eine *gepaarte Phosphorsäure*, die in krystallähnlichen, kleinen Blättchen erhalten wurde; sie gibt keine Peptonrk., ist in W. und verd. A. wl., in verdd. SS. ll. Der Saft enthält ferner Glycerin, Lecithin und Xanthinkörper. Bei der Dest. mit Phosphorsäure geht in das Destillat Ameisensäure über. Die Extraktion des Saftes mit Ä. erfolgte im App. Fig. 40. Der Kolben *a* enthält Ä., dessen Dämpfe in der Birne *b* durch den Saft *d* treten, sich teils hier, teils in *c* kondensieren und durch *f* abfließen; der im Kühler verdichtete Anteil wird mittels des Rohres *e* auch durch den Saft geleitet. Das äth. Extrakt des von Protein befreiten Saftes bestand aus Fetten, Cholesterin und einer

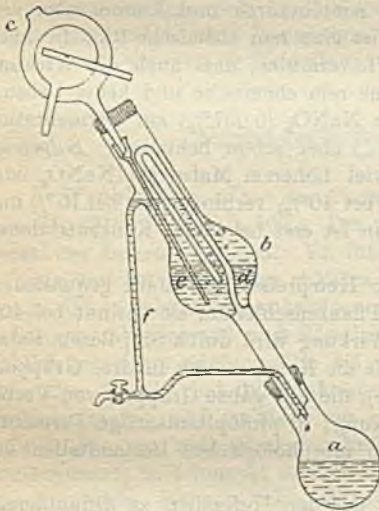


Fig. 40.

in Nadeln krystallisierenden Substanz. Der Pflanzensaft ist also ein sehr kompliziertes Gemenge verschiedenartigster Substanzen, die sich gegenseitig lösen und aufeinander chemisch einwirken.

5. Über das Material, aus welchem der Hefesaft erhalten wurde, d. h. über die lebenden Hefezellen; in Verb. damit einige Bemerkungen über die lebende Materie im allgemeinen. Die Hefezellen enthalten noch zahlreiche Substanzen, die nicht in den Saft übergehen. Vf. nimmt an, daß die verschiedenen Enzyme in der Zelle in einem inaktiven, enzymogenen Zustand sind. Das Protoplasma der Zellen besteht aus einem dicklichen Anteil, der ein Gerüst bildet, welches von Bläschen und Kanälen des dünnflüssigen Anteils durchdrungen ist. In diesem fl. Teile sind u. a. die Enzymogene gelöst und werden nach Bedürfnis an verschiedenen Stellen des Gerüsts abgelagert, ohne auf einander zers. wirken zu können; dagegen werden die durch den Flüssigkeitsstrom transportierten l. Substanzen, wie z. B. Zucker, invertiert und vergoren. Mit diesem chemischen Bau des Proto-

plasmas bringt Vf. den morphologischen Bau in Zusammenhang; er nimmt sogar den chemischen Bau als Grundlage der Gestaltungen an. Ausgehend von den Berechnungen von VAN DER WAALS und von LOBRY DE BRUYN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 251; C. 1901. I. 160) über die Gröfse der komplizierteren Moleküle, wie z. B. der Stärke, führt Vf. aus, dafs die Dimensionen der feinsten morphologischen Gebilde, die eben noch sichtbar sind, in eine ähnliche Gröfsenordnung fallen und daher von den Formen der Moleküle und besonders der Molekülkonglomerate bestimmt werden. Für die lebende Materie charakteristisch ist, dafs sie bei bestimmten Temperaturen abgetötet wird; die Eiweifsstoffe koagulieren, die Enzyme werden unwirksam; nahe der Abtötungstemperatur liegt eine Temperatur von verstärkter Wirksamkeit. Diese „Erregbarkeit“ zeigt sich auch bei Ggw. geringer Mengen chemischer Agenzien, von denen ein Überschufs ebenfalls tötet. Ähnliche Verhältnisse findet man aber auch bei anorganischen Fermenten. Der Begriff „Leben“ ist eine Summe sehr verschiedener Erscheinungen; die Hauptkomponenten sind die äufsere Gestaltung der Organismen, die morphotischen Formen des Protoplasmas, die Atmung, Stoffwechsel, Empfindlichkeit gegen Temperatur und chemische Reagenzien u. v. a. Jede dieser Erscheinungen für sich ist noch nicht Leben, sondern kann sogar temporär ausgeschaltet werden. Der molekulare Bau des Protoplasmas, d. h. die Art, wie sich aus den chemischen Molekülen die elementarsten Organe aufbauen, scheint das charakteristischste Merkmal des Lebensbegriffes zu sein.

Vf. giebt schliesslich eine Zusammenstellung der Litteratur über Hefepresssaft. (J. pr. Chem. [2] 64. 1—70. 24/7. [10/4.]) RASSOW.

C. Eijkman, *Über Enzyme bei Bakterien und Schimmelpilzen*. Bei den vorliegenden Unterss. über die von den Mikroorganismen ausgeschiedenen, also extracellulär wirksamen Enzyme wurde die Eigenschaft des Agarnährbodens verwertet, Stoffe in wss. Lsg. relativ schnell und leicht in sich hineindiffundieren zu lassen. Auf dieser Thatsache beruht die Verfärbung des Agars durch farbstoffbildende Mikroben, die auxanographische Methode BEIJERINK's behufs Feststellung der Wachstumsenergie von Mikroorganismen und das „Diffusionsverfahren“ von WIJSMAN zum Nachweis von zwei stärkeabspaltenden Enzymen im Malzextrakt.

Die Verss. erstreckten sich auf caseinspaltende, hämolytische, amylytische oder diastatische und fettspaltende (Lipasen) Enzyme. — Die Casein spaltenden Enzyme wurden auf Milchagar geprüft. Diejenigen Bakterien, welche Gelatine verflüssigten, vermochten auch Milchagar aufzuhellen, ein Vorgang, der auf Peptonisierung des Caseins beruht. Da auch die Ausbreitungsgebiete bei der Gelatineverflüssigung und Milchagaraufhellung sich genau decken, so schliesst Vf. daraus, dafs es sich bei beiden Vorgängen um das nämliche Enzym handelt. Der Milchagar ist ein geeignetes Mittel, die peptonisierenden von den nicht peptonisierenden Mikroben zu unterscheiden; man bereitet ihn zu diesem Zwecke durch Vermischen von sterilisierter Magermilch mit 2%igem Bouillon- oder Salzwasseragar im Verhältnis von 1:3 bis 1:6 kurz vor seinem Gebrauche. — Die hämolytischen Enzyme lassen sich auf Blutagar nachweisen, auf welchem sie einen hellen Hof erzeugen. Zu den diese Enzyme produzierenden Mikroben gehören die Cholera bacillen. Es scheint, als ob das tryptische und das hämolytische Enzym nicht identisch sind, möglich auch, dafs es sich hier um tryptische Enzyme von verschiedenen Eigenschaften handelt. — Amylytische Enzyme werden nach WENT auf der Stärkeagarplatte (*Amylum oryzae* oder *maranthae*) erkannt, die bei Ggw. von jenen ebenfalls sich aufhellt und zugleich einsenkt. Kräftig erzeugen diese Erscheinung Milzbrand-, Cholera bacillen, Metschnikoffvibrionen, weniger kräftig Diphtherie- und Dysenterie bacillen. Die einzelnen Colistämme verhielten sich dabei nicht gleich. Von Saprophyten erzeugen Schimmelpilze, *B. megatherium* u. *subtilis* amylytische Enzyme. — Lipasen lassen

sich auf einem Nährboden erkennen, der aus Rindertalg mit darüber geschichtetem Agar hergestellt ist. Die Fettspaltung beruht auf einer in Verseifung des Fettes bestehenden Veränderung. Lipase erzeugen *Bac. pyocyanus*, *Staphyloc. pyog. aureus*, *B. prodigiosus*, *fluorescens*, in geringem Maße auch *B. indicus* und *ruber*, ferner die meisten Schimmelpilze. Bienenwachs wird von diesen Lipase erzeugenden Mikroben nicht gespalten. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 29. 841—48. Hyg. Inst. Utrecht.) PROSKAUER.

Charles Clerfeyt, *Versuche über die erbliche Anpassung von Hefen an konzentrierte Salzlösungen*. Die Hefen können sich an konz. Salzlsgg. verschiedener Art gewöhnen; gewöhnliche Hefen wachsen darin öfter schneller, als die Hefen, welche an andere Salze gewöhnt waren. Von den beiden chemischen Gruppen, aus denen die Salze bestehen, sind es namentlich die basischen, welche auf die Entw. der Hefe einen Einfluss ausüben. Die Anpassung der Hefen an konz. Salzlsgg. hängt nicht nur vom osmotischen Druck ab, sondern auch von der Natur des Salzes. (Bull. Acad. roy. Belgique. — Bull. de la Classe des Sciences 1901. No. 6. 337—48. Gembloux. Bot. Lab. des staatl. Landw. Inst.) PROSKAUER.

Arthur Ransome und Alexander G. R. Foulerton, *Über den Einfluss des Ozens auf die Lebenskraft einiger pathogenen und anderen Bakterien*. Es sollte ermittelt werden, ob in großen Mengen angewendetes Ozon, mit Luft oder reinem Ozon gemischt, wirklich einen zerstörenden Einfluss auf das Leben der Bakterien ausübt, und besonders ob diese Einw. so groß ist, dass man das Ozon unter Umständen für die praktische Desinfektion anwenden kann. — Die Verss. bewiesen, dass Ozon in trockenem Zustande und in der von Vff. angewandten Stärke keine merkbare Wirkung auf die verschiedenen Bakterien ausübte. Die Resultate stimmten mit den von SONNTAG u. OHLMÜLLER (Z. Hyg. 8. 95; C. 90. I. 687; Arb. Kais. Ges.-A. 8. 209; C. 92. I. 860) überein. Verlängerte Einw. von Ozon verminderte keineswegs die pathogene Virulenz des *Bac. tuberculosis* im Sputum. Einzelne Verss. lassen ferner noch darauf schließen, dass das O_3 wenig oder vielleicht gar nicht die pathogene Virulenz von *Bac. mallei* und *anthracis* beeinflusst. Beim Durchstreichen von O_3 durch Fil. scheint die baktericide Eigenschaft, wie auch schon OHLMÜLLER nachwies, sich kräftiger zu äußern. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 29. 900—8. 27/6. [14/2.*] London. Royal Society.) PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

H. Buchner und L. Geret, *Über ein krystallinisches Immunisierungsprodukt*. Bei Nachprüfung der Verss. von MYERS, dem zufolge der durch das Serum eines mit Pepton vorbehandelten Tieres in Peptonlsg. hervorgebrachte Nd. nicht mehr die Biuretrk. giebt, verwandten Vff. nach KÜHNE hergestelltes reines Pepton. Das Serum von Kaninchen, die damit behandelt worden waren, gab in einer reinen Peptonlsg. einen Nd., der aus krystallinischen Gebilden, *Globuliten*, bestehend sich erwies. Globulite wurden in Peptonlsg. auch durch die Sera von Kaninchen hervorgerufen, welche mit Rinderblut vorbehandelt waren. Die Globulite besitzen deutlich konzentrisch geschichtete, meist kugelige Form, starkes Lichtbrechungsvermögen, sind unl. in konz. h. HNO_3 , HCl und k. H_2SO_4 , konz. Essigsäure, in A., Pepsinsalzsäure; sie werden nur in h. H_2SO_4 gel., quellen schwach in NH_3 , stärker in Kallauge auf und geben weder die MILON'sche, noch die Biuretrk. Sie färben sich intensiv mit Jod. Beim Erhitzen hinterlassen sie ein die Form der Globulite besitzendes Aschenskelett, das in konz. HCl unl. ist. Dasselbe besteht wahrscheinlich aus Calciumverb., da bei Behandlung der Globulite mit h. konz. H_2SO_4 Krystalle von $CaSO_4$ gewonnen werden. (Münch. med. Wchschr. 48. 1163—64. 16/7. München. Hyg. Inst.) PROSK.

de la Camp, *Chinasäure und Gicht*. Die Chinasäure beeinflusst keineswegs regelmässig in erkennbarer Weise die Harnsäureabscheidung von Gesunden und Gichtikern bei gemischter Nahrung; eine erhebliche Hippursäurevermehrung ist stets nachweisbar. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint verminderte Harnsäureabscheidung im Harn durch Chinasäure viel mehr in den Fällen veranlasst zu werden, bei denen gleichzeitig eine bedeutende Menge harnsäurebildender Nahrung (Thymus) eingeführt wird, oder der Organismus ständig große Harnsäuremengen ausscheidet (Leukämie). Die Chinasäure ist selbst in hohen Dosen unschädlich. Für die Therapie empfiehlt sich das chinasaure Urotropin, *Chinotropin*, weil das Urotropin sich im Organismus zers. und Formaldehyd bildet. Mit letzterem soll die Harnsäure ll. Verb. eingehen. Insbesondere bei Harnkonkrementen wäre das Chinotropin klinisch weiter zu prüfen. (Münch. med. Wchschr. 48. 1203—8. 23/7. Berlin. II. Med. Klin.)

PROSKAUER.

G. Patein u. Poyou, *Analyse der Flüssigkeit aus einer Nierengeschwulst*. Durch eine frühere Analyse (J. Pharm. Chim. [5] 23. 394) eines Nierentumors wurde von PATEIN die Ggw. von Mucin und „Albuminosen“, die Abwesenheit von Harnsäure, Harnstoff, Hippursäure, Fett u. Cholesterin festgestellt. Die gefundenen Albuminoide waren durch Essigsäure nicht koagulierbar. Die jetzt veröffentlichte Analyse ergab bei einem Volum des Cysteninhaltes von 435 ccm, alkal. Rk. desselben u. D. 1,011, kryoskopischer Punkt $\Delta = -0,65^\circ$, im Liter:

Feste Stoffe	Salze wasserfrei	Chlor	P ₂ O ₅	Harnsäure
22,6	9,00	8,76	0	0
Harnstoff	Serine	Globuline		Glucose
1	10,2	Spuren		Spuren.

Auf Albuminosen und Fette wurde nicht geprüft, Mucin nicht nachgewiesen. Der während der Krankheit produzierte Harn unterschied sich ganz wesentlich von der Zus. obiger Cystenflüssigkeit. Diese ist überhaupt anders zusammengesetzt als Harn. Der früher und jetzt untersuchte Cysteninhalt war also nicht harnartiger Natur. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 54—56. 15/7.)

PROSKAUER.

W. F. Loebisch, *Über den Einfluss des Urotropins auf die Darmfäulnis*. Das von NICOLAIER unter dem Namen *Urotropin* gegen die bakteriellen Erkrankungen der Harnwege empfohlene Hexamethylentetramin besitzt nach Verss., welche Vf. in Gemeinschaft mit Ernst Mayerhoffer ausgeführt hat, auch die Eigentümlichkeit, die Fäulnisvorgänge im Darmkanal herabzusetzen. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass das Indikan im Harn des Gesunden nach Urotropineinnahme bis auf Spuren verschwindet, und dass die Ätherschwefelsäuren des Harnes eine Abnahme erkennen lassen. Auch außerhalb des Darmes wird die Fäulnis von Fibrin bei 36 bis 38° C. selbst durch sehr verd. Urotropinlsg. gehemmt. Da das Urotropin in W. ll. ist und nicht die geringsten Störungen des Wohlbefindens verursacht, ist es zur Herabminderung der Fäulnisprozesse im Darne therapeutisch anwendbar. — Bei den erwähnten Verss. wurde gelegentlich der Unters. der getrennt aufgefangenen Harnportionen die Beobachtung gemacht, dass (ohne Urotropineinnahme) die Indikanreaktion in den Vormittagsstunden am stärksten ist, wogegen die Menge der Ätherschwefelsäuren gerade im Abend- und Nachtharn am grössten ist. Es scheint demnach, dass die Indoxylschwefelsäure in den Vormittagsstunden, die übrigen Ätherschwefelsäuren (Phenyl-, Kresylschwefelsäure) aber in den Abendstunden am intensivsten ausgeschieden werden. (Wiener mediz. Presse 1901. — Sep. vom Vf.)

BURIAN.

Analytische Chemie.

Praun, *Einfacher Apparat zur Entnahme von Wasserproben aus größeren Tiefen*. Man benutzt dazu ein Reagensglas oder ein Köhlchen, das man zur Spitze auszieht; letztere biegt man auf ca. 2 cm um, macht das Röhrchen luftleer und schmilzt es zu. Das Rohr sitzt in einem Bleirohr, an dessen oberen Ende vier Dreiecke ausgeschnitten werden, deren Zipfel man so aneinander drückt, daß sie eben noch die Spitze des Rohres durchlassen. Am unteren Ende des Bleirohres sitzt ein durchbohrter Krokstopfen zum Festhalten des Aufnahmegefäßes. Das Ganze hängt an einer Schnur. Die Spitze des Gefäßes wird durch ein über die Schnur gleitendes Stück Bleirohr abgeschlagen. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 29. 994—96. Luxemburg. Bakter. Staatslab.)

PROSKAUER.

H. Wislicenus, *Verfahren und Apparat zur exakten Veraschung*. Der für eine Platinschale von 7 cm Durchmesser berechnete Veraschungsapparat, Fig. 41, ist aus Platin gearbeitet und wird von W. C. HERAEUS in Hanau geliefert. Der Deckel hat eine äußere Rille *a*, welche das Lager für die Schalenwand bildet. Die zweite Rille *b* trägt einen Cylinder *c* mit horizontal umgelegtem Rand, welcher nahezu an die Schalenwand anschließt u. dadurch einen ringförmigen Raum *d* bildet, in welchem die zuströmende Luft verteilt und vorgewärmt wird. Die Luft ist veranlaßt, von der

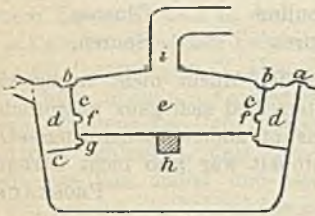


Fig. 41.

Peripherie aus ruhig und gleichmäßig auf das Material zu strömen, sie tritt nicht blasend aus einer zentralen Röhre ein, wie in den anderen App., und wirbelt deshalb die Asche nicht hinweg. Dem Ausgufschnabel der Schale entspricht eine Auswölbung im Deckel. Beide bilden eine Öffnung, durch welche der eingesaugten Luft Sauerstoff beigemischt werden kann. Der Zylinder *c* ist locker durch ein Blech abgeschlossen. Dieses kann am Blechgriff *h* leicht durch eine Drehung eingesetzt oder

zur Reinigung herausgenommen werden. In dem dadurch gebildeten Raum *e* setzen sich mitgerissene Aschepartikel wieder ab. Die durchstreichenden Verbrennungsgase entweichen durch das Röhrchen *i*, in welches ein Saugrohr aus dem Jenaer Glas dicht passend eingeschoben wird. Das eingeschobene Ende desselben ist ganz leicht konisch gezogen, um gut eingepaßt werden zu können. Dieses Glasrohr trägt einen kleinen Kühler und biegt senkrecht nach unten zu einem vom Vf. konstruierten Waschgefäß ab, welches für schnell ziehende Gasströme besonders geeignet ist und Kalkmilch oder eine Carbonatlg. als Waschfl. enthält. Dieses Gefäß wird in ein Gestell eingepaßt, während man den Kühler beweglich läßt, um, an diesem Anfassend, den Deckel von Zeit zu Zeit zum Beobachten u. Umrühren der Asche von der Schale abzuheben. Das Waschgefäß ist mit einer Saugvorrichtung verbunden.

Bei Anwendung des App. wägt man die Schale mit und ohne Deckel, nimmt in der Schale die Trockenbestimmung von 20—30 g Substanz vor, durchtränkt die Trockensubstanz dann recht gut mit einem gleichzeitigen Gemisch von Calciumacetatlg. nach SHUTTLEWORTH (J. f. Landw. 47. 178; C. 99. II. 144) und reinsten Kalkmilch aus verglühtem Calciumoxalat, trocknet auf Sandbad oder Wasserbad ein und verkohlt die Substanz in offener Schale mit fächelnder Flamme nicht zu schnell. Die Schale mit verkohlter Substanz wird nun in eine Asbestplatte mit Ausschnitt eingehängt, mit dem an Kühler und Waschgefäß montierten Veraschungsdeckel ver-

sehen und die Saugpumpe in mäßig schnellen Gang gesetzt. Unter öfterem Lüften des Deckels, Beobachten und Umwenden der Substanz, wird bei höchstens dunkler Rotglut möglichst weit verascht. Ganz zum Schluss wird einige Minuten lang, event. mehrmals rein gewaschener Sauerstoff der eingesogenen Luft beigemischt. Wird die Asche auf diese Weise nicht absolut kohlefrei, so giebt man nun etwas reines Ammonnitrat zu oder wendet Oxydation mit dünnem Wasserstoffsuperoxyd, vielleicht wiederholt, an. Das Verglimmen der jedesmal eingetrockneten M. läßt man wieder im geschlossenen App. vor sich gehen. Als H_2O_2 dient das 30%ige Präparat von MERCK-Darmstadt, welches absolut rein ist und auf ca. 3% verd. wird. Nunmehr giebt man den Inhalt des Waschgefäßes in die Schale, löst den Deckel vom Kühler, legt ihn verkehrt auf die Schale und spült ihn mit wenig w. W. durch. Zur Kontrolle wägt man den gereinigten und getrockneten Deckel nach. Für Platintiegel hat Vf. einen ganz analogen Deckel konstruiert.

Zum Schluss weist Vf. auf die von GROUVEN (Landw. Ver.-Stat. 28. 343) angegebene analytische Verbrennung organischer Substanzen in überhitztem Wasserdampf hin, welche bisher ganz unberücksichtigt geblieben zu sein scheint. Die Verbrennung scheint im Wasserdampf von 400—700° sehr glatt unter Hinterlassung einer sehr reinen Asche zu verlaufen. Die Asche ist allerdings eine etwas andere, als diejenige an Luft verbrannter Substanz, weil der organisch gebundene Schwefel verflüchtigt wird. Darin liegt aber gerade eine besondere theoretische Bedeutung und außerdem eine für manche Zwecke, z. B. Rauchschäden hervorragender Wichtigkeit. Diese Methode ist einer Nachprüfung wert. (Z. anal. Ch. 40. 441—49. Juli. Chem. Lab. d. Kgl. Sächs. Forstakad. Tharand.) Wox.

Schmitz, Zur Kohlenstoffbestimmung in Stahl und Eisen. 5 oder 3 g Stahl werden in einem Gemisch von 25 ccm Chromsäure (500 g + 250 g W.), 150 ccm Kupfervitriol (200 g + 1000 g W.) und 200 ccm Schwefelsäure (2100 g konz. S. + 1000 g W.) gel. und die auftretenden Kohlenwasserstoffe in einer hellglühenden Pt-Spirale, die in einem Asbesturm hängt, durch die O durchgesaugter Luft zu CO_2 verbrannt. Ein dazu geeigneter Apparat (Fig 42) wird von ALT, EBERHARDT & JÄGER, Ilmenau, geliefert. (Chem.-Ztg. 25. 684—85. Komotau. Lab. der Deutsch-Oesterreichischen Mannesmannröhrenwerke.) HESSE.

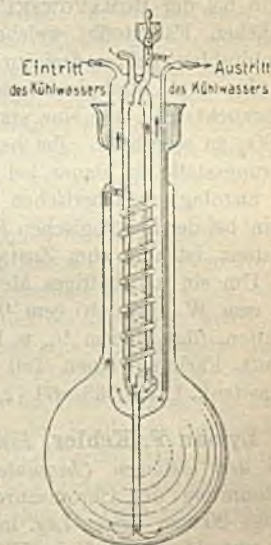


Fig. 42.

L. W. Winkler, Über die Bestimmung der Schwefelsäure in natürlichen Wässern. Vf. empfiehlt zur einfachen u. raschen Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes natürlicher Wässer folgendes kolorimetrisches Verf. Von dem zu untersuchenden W. gießt man 150—200 ccm in eine Kochflasche, säuert es mit 5—10 Tropfen rauchender Salzsäure an und streut 0,1—0,2 g reines Bariumchromat in die Fl. Die Fl. wird nun auf freier Flamme zu einmaligem Aufkochen gebracht. Zur vollständig erkalteten Fl. wird sodann so viel Natronlauge geträufelt, bis ein herausgenommener Tropfen auf rotem Lackmuspapier eine schwach blaue Färbung verursacht. Ein größerer Überschuss Natronlauge ist zu vermeiden. Endlich wird die Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter gegossen, die anfänglich durchgehende, zumeist noch trübe Fl. wird nicht verwendet, sondern bloß das klare Filtrat. Vom krystallklaren Filtrate

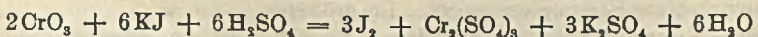
mißt man 100 ccm in eine Flasche aus geschliffenem Glase, giebt 100 ccm dest. W. in eine ganz gleiche Flasche und versetzt dasselbe mit einigen Tropfen Natronlauge. Von der in einer Bürette enthaltenen Kaliumdichromatlg. träufelt man nunmehr so lange zu, bis kein Farbenunterschied wahrnehmbar ist. Bei genaueren Messungen, besonders wenn viel Kaliumchromatlg. verbraucht war, verd. man die in der anderen Flasche enthaltene Fl. mit einer entsprechenden Menge dest. W. Zieht man von der verbrauchten Kaliumdichromatlg. den Korrektionswert = 0,7 ccm ab u. multipliziert den Rest mit 10, so erhält man die in 1000 ccm W. enthaltene Schwefelsäure in Milligrammen.

Das Bariumchromat erhält man durch Fällung h. Bariumchloridlg. mit Kaliumchromat im Überschufs. Zur Darst. der Kaliumdichromatlg. löst man 1,839 g käufliches, aus h. W. umkrystallisiertes und bei 100—110° getrocknetes Salz zum Liter. 1 ccm = 0,001 g SO₃. Die Kaliumdichromatlg. hält sich in einer Flasche mit Glasstöpsel unverändert. Der Versuchsfehler dieser Methode beträgt kaum mehr als 1—2 mg SO₃ auf 1000 ccm W. (Z. anal. Ch. 40. 465—69. Juli. [Februar.] Budapest. Univ.-Lab. des Herrn Prof. C. v. THAN.) Woy.

Leonor Michaelis, Das Methylenblau und seine Zersetzungsprodukte. Die Zersetzungsprodd. des Methylenblaus bilden das färbende Prinzip des UNNA'schen polychromen Methylenblaus und das chromatinfärbende Prinzip der ROMANOWSKI'schen Methylenblausosinfärbung (Malaria-Parasiten); ferner sind sie in der LÖFFLER'schen Methylenblauslg. enthalten. Von den Zersetzungsprodukten des Methylenblaus ist das *Methylenazur*, (CH₃)₂N·C₁₂H₈N·SO₂·(CH₃)₂NCl, der wesentlichste Bestandteil aller durch Alkalizusatz aus dem Methylenblau gewonnenen Farblsgg.; demselben verdanken alte alkal. Methylenblauslgg. ihre eminente Färbekraft, und ihm kommt die metachromatische Eigenschaft gegen Mastzellen zu, die dem reinen Methylenblau völlig abgeht. Auf seiner Gegenwart beruht die fast spezifische Reaktion auf Chromatin bei der ROMANOWSKI'schen Färbung. Das Methylenazur bildet, wie alle ihm ähnlichen Farbstoffe, welche drei salzbildende N-Atome besitzen, z. B. Thionin, Toluidinblau, grüne, dreisäurige Salze mit Schwefelsäure. Will man also beurteilen, ob eine zers. Methylenblauslg. im wesentlichen Methylenazur oder -violett enthält, so braucht man nur eine stark verd. Lsg. des Farbstoffs im Reagensglase auf konz. H₂SO₄ zu schichten. Bei hauptsächlich Ggw. von Methylviolett wird an der Berührungsstelle ein blauer, bei Methylenazur ein grüner Ring entstehen. — Vf. schildert die histologisch-färberischen Eigenschaften des Methylvioletts. Der Zusatz von Eosin bei der histologischen Färbung beschleunigt nur das Rotwerden der Chromatinsubstanz, ist aber zum Zustandekommen der Rotrk. nicht erforderlich.

Um ein azurhaltiges Methylenblau herzustellen, löst man 2 g Methylenblau in 200 ccm W., fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. NaOH-Lsg. zu, erhält $\frac{1}{4}$ Stunde im Sieden, läßt erkalten, fügt 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. H₂SO₄ hinzu und filtriert. Von dieser Fl. versetzt man behufs Färbung einen Teil mit 5 Tln. Eosinlg. 1:1000. (Centr.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I. 29. 763—69. [2/4.] Berlin. Städt. Krankenh. Gitschiner Str.) PROSKAUER.

Lyman F. Kehler, Eine rasche Methode zur Wertbestimmung von Chromsäure und den löslichen Chromaten. Vf. hat folgende Methode mit Erfolg zur Wertbestimmung der Chromsäure benutzt: Man löst 1 g Substanz in W. zu 100 ccm, bringt 20 ccm dieser Lsg. in eine Porzellanschale, die 75 ccm W. enthält, fügt 2 g KJ und 15 ccm 10% ig. H₂SO₄ hinzu und titriert die Mischung mit Natriumthiosulfat. Die Rk.:



tritt fast augenblicklich ein. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfatlg. entspricht 0,003329 g CrO₃ u. 0,004896 g K₂Cr₂O₇. — Zwei der vom Vf. nach dieser Methode untersuchten

Chromsäureproben bestanden aus einem Gemisch von CrO_3 und NaHSO_4 und waren anscheinend durch Mischen der berechneten Mengen von $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und H_2SO_4 und Eindampfen der M. zur Trockne dargestellt worden. (Amer. J. Pharm. 73. 395—97. August. Lab. von SMITH, KLINE & FRENCH Co.) DÜSTERBEHN.

P. Cazeneuve, *Verwendung des Diphenylcarbaxids zum Nachweis der Chromsäure in der mit Chromgelb gefärbten Baumwolle.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23. 701; C. 1900. II. 645. 782.) Ein Stückchen des betreffenden Fadens (2—3 cm) wird in ein Probierröhrchen gebracht und mit 1 ccm 10%ig. Kalilauge übergossen. Bei Ggw. von Bleichromat (Chromgelb) wird der Faden sofort farblos. Man säuert mit Essigsäure stark an u. setzt ein wenig Diphenylcarbaxid oder Diphenylcarbaxidacetat zu, worauf sich die Fl. schön violett färbt. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25. 761—62. 5/8.) DÜSTERBEHN.

Ernest A. Smith, *Untersuchung zusammengesetzter Goldmineralien.* Eine übersichtliche Darst. der in der Praxis gebräuchlichen Methoden für die Unters. basisch-oxydischer u. pyritischer Mineralien. (Wird fortgesetzt.) (Chem. News 84. 62—64. 10/8. und 74—75. 19/8.) BÖTTGER.

A. Cipollina, *Über den Einfluss einiger Substanzen auf die Trommer'sche Probe.* NEUMAYER (Deutsches Arch. f. klin. Med. 67. 195) hatte gefunden, daß eine mit wenig Fleischextrakt versetzte Zuckerlag. bei der TROMMER'schen Probe ein gelbes Präzipitat liefert, das identisch mit dem aus Harn durch dieselbe Probe erzielten war. Es müssen daher im Fleischextrakt, wie im Urin Stoffe vorhanden sein, welche die Bildung des wasserfreien, roten Cu_2O hindern. Er fand dann, daß unter den im Fleischextrakt vorhandenen Substanzen das Kreatinin diesen Einfluss auf die TROMMER'sche Probe ausübt.

Vf. hat, auf E. SALKOWSKI's Anregung, die NEUMAYER'schen Verss. wiederholt. Der Überschuss von Alkali, der das Kreatinin zu spalten im stande wäre, ist es nicht, welcher zur B. des gelben Nd. führt; er könnte vielleicht der eigentümlichen Wirkung des Kreatinins entgegenwirken. Fleischmilchsäure in 4%ig. Lsg. verhielt sich bei der Probe ähnlich wie Kreatinin, ebenso eine 1%ig. Lsg. von Allantoin; Gärungsmilchsäure, Asparagin in 2%ig. Lsg., Isobuttersäure, sodann die Benzoesäure und Thymol in konz. Lsg. brachten ebenfalls gelbe Ndd. bei Gegenwart von Zucker hervor. Auch der Alkohol hat die gleiche Wirkung, wenn er das halbe Volum der Mischung ausmacht.

Die Angabe NEUMAYER's also, daß unter den Stoffen des n. tierischen Organismus das Kreatinin allein die gelbe Rk. bei der TROMMER-Probe hervorrufe, trifft nicht zu; jedoch nimmt das Kreatinin dabei eine besondere Stellung ein, da alle anderen Stoffe die Rk. nur in relativ konz. Lsgg. und bei Ggw. von wenig Alkali bewirken. Eine Lsg. von 1:10000 Kreatinin giebt noch eine deutlich gelbe Rk., bei 1:20000 ist sie orangefarben. Die Verwendung von 15%ig. Kalilauge an Stelle von Natronlauge bewirkt die gelbe Rk. von Kreatinin in Traubenzuckerlsg. bei Verdünnung nicht unter 1:5000, und wenn das Volum der Kalilauge nicht mehr als fünfmal so groß ist, wie das der untersuchten Fl. Eine Verdünnung von 1:20000 verträgt noch das doppelte Volum Kalilauge, ohne daß dadurch die gelbe Rk. gestört wird. Die „gelbe“ TROMMER'sche Probe bildet daher bei Ggw. einer reichlichen Menge von KOH eine sehr empfindliche Rk. für Kreatinin.

Von Körpern ähnlicher Konstitution wie letzteres ergab sich folgendes: Guanidincarbonat in einer Lsg. von 1%₀₀ in Zuckerlsg. von 1%₀ hält bei Anstellung der TROMMER'schen Probe Cu_2O in Lsg. 1:2000 giebt die gelbe Rk., die aber bei etwas zu viel Natronlauge sofort in „Rot“ umschlägt. — Glykocyamin giebt bei 1:1000 die gelbe Rk., in schwächerer Lsg. nicht. Gegen Natronlaugeüberschuss ist die Rk.

ebenso empfindlich wie die des Guanidins. Das Kreatin verhält sich ganz indifferent. Ähnlich wie Glykocyamin verhält sich das Glykocyamidin. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 440—42. 4/7. Genua. Chem. Lab. Pathol. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

Alb. Kowarski, *Über den Nachweis von pflanzlichem Eiweiß auf biologischem Wege*. Wird ein Tier mit den aus Weizenmehl mittels physiologischer Kochsalzlg. erhältlichen Albumosen vorbehandelt, so besitzt sein Serum die Fähigkeit, die Lsg. der gleichen Albumose zu trüben. Diese Prüfung wurde auch mit Eiweißkörpern von Roggen, Gerste, Hafer und Erbsen ausgeführt. Roggen und Gerste gaben ein positives Resultat, Hafer aber ein negatives. Die Erbsenlg. rief nur eine sehr schwach ausgesprochene Trübung hervor. Es ist also die spezifische biologische Eiweißrk., die von BORDET, UHLENHUT, WASSERMANN u. a. für tierische Eiweißkörper geprüft worden ist, auch für den Nachweis u. die Spezifizierung pflanzlicher Eiweißkörper zu verwerten, doch muß man nach den Ergebnissen, die der Verfasser erhielt, vermuten, daß diese letzteren Eiweißstoffe nicht so verschieden sind, wie die animalischen. (Dtsch. med. Wchschr. 27. 442. 4/7. Berlin. Inst. f. medicin. Diagnostik.) PROSKAUER.

Jules Wolff, *Über die Löslichkeit einiger Metalloxyde in Natrium-, bzw. Ammoniumsaliicylat, sowie über die Darstellung des Natriumkupfersaliicylats*. (Z. anal. Ch. 40. 459—62. — C. 1901. I. 207.) WOY.

Ernst Victor, *Bestimmung von Cyaniden und Cyanaten neben einander*. Vf. hält die Arbeitsweise von MELLOR (Z. anal. Ch. 40. 17; C. 1901. I. 854) für zu kompliziert und empfiehlt eine Methode, nach welcher er seit zwei Jahren stets befriedigende Ergebnisse erhalten hat. Sie beruht auf der Löslichkeit des Silbercyanats in verd. Salpetersäure. Je 10 ccm einer etwa 10%igen Lsg. des Cyanidcyanatgemisches werden in einem 100 ccm-Kölbchen mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ n. Silbernitratlg. versetzt. Das eine Kölbchen wird sodann bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter die Fl. abfiltriert. In einer aliquoten Menge des Filtrats bestimmt man den Silberüberschuß nach VOLHARD. Die Fl. in dem anderen Kölbchen wird mit ca. 10 ccm verd. Salpetersäure versetzt, dann aufgefüllt, abfiltriert u. der Silberüberschuß in gleicher Weise, wie vorhin, titriert. Aus dem Plus an verbrauchter Silberlg. läßt sich der Gehalt an Cyanat berechnen. Das Silbercyanid ist völlig unl. in stark verd. Salpetersäure, das Silbercyanat wird dagegen schon zers., wenn die Lsg. schwach salpetersauer ist.

MELLOR scheint die Arbeit von FELDTMANN und BETTEL (Proceedings of the Chemical and Metallurgical Society of South Africa 1. 174) nicht gekannt zu haben. Diese titrieren das Cyanid nach LIEBIG mit Jodkalium als Indikator bis zur Opaleszenz, sodann in einer zweiten Probe den Gesamtsilberverbrauch mit Kaliumchromat als Indikator. Jedoch ist diese Rk. durchaus nicht scharf, u. es gehört ein geübtes Auge dazu, den Umschlag von der gelben zur roten Färbung deutlich zu erkennen. FELDTMANN und BETTEL behaupten, daß das Isocyanat sich von 25° ab rasch in das normale Cyanat umlagert, wobei sich weder NH_3 , noch Harnstoff oder Cyanursäure bilden soll. Vf. hat dagegen bei einer Nachprüfung gefunden, daß sich NH_3 sehr stark bildet, so daß nicht eine Umlagerung, sondern die bekannte Zers. $\text{OCN}K + 2\text{H}_2\text{O} = \text{KHC}_2\text{O}_3 + \text{NH}_3$ stattfindet. Um bei der Titration den störenden Einfluß der CO_2 zu beseitigen, fällt Vf. CO_2 durch Bariumacetat. Da das Bariumsalz der Cyansäure wasserlöslicher ist, als das des Cyanwasserstoffs, so ist es unnötig, Calciumsalze zur Entfernung der Kohlensäure zu nehmen, wie MELLOR vorschlug. (Z. anal. Ch. 40. 462—65. Juli. [Februar.] Darmstadt. Chem.-techn. und elektrochem. Lab. der Großherzogl. Techn. Hochschule.) WOY.

Wilhelm Vaubel, *Über die Bromierungs- und Jodierungszahlen der Eiweißkörper*. BLUM und VAUBEL haben (J. pr. Chem. [2] 57. 365; C. 98. II. 358) gefunden, daß ungespaltene Eiweißkörper im Maximum 6—7% Jod, 4—5% Brom, 2—3% Chlor, ca. 1% Fluor aufzunehmen vermögen. Bei diesen Unterss. wurde nun die Beobachtung gemacht, daß eine grössere Menge an Halogenwasserstoffsäure sich bildet, als der Substitution in dem dem reinen Halogeneiweiß zukommenden Prozentsatz entspricht. Vf. hat daher die Gesamtmenge des verbrauchten Halogens bestimmt. Die betreffende Rk. verläuft quantitativ, kann daher zur Gehaltsbestimmung des betreffenden Eiweißkörpers, sowie unter Umständen auch zur Unterscheidung der einzelnen Eiweißarten voneinander dienen. Vf. unterscheidet nunmehr zwischen Bromzahlen der Eiweißstoffe und Bromierungszahlen. Erstere geben das substituierte, letztere das insgesamt verbrauchte Brom.

Man löst für die Bromierung 2 g des zu untersuchenden Eiweißes, wie Eieralbumin, Casein, Blutalbumin in etwa 200 ccm W., versetzt mit Bromnatriumlsg., 200 ccm Eg. und 20 ccm Salzsäure. Das vorher gel. Eiweiß scheidet sich infolge des Säurezusatzes in Form einer feinen Suspension ab, die aber trotzdem geeignet ist, Brom zu verbrauchen. Man läßt nun so lange Bromatlg. zufließen, bis eine $\frac{1}{4}$ Stunde bleibende Bromrk. vorhanden ist, die sich mit Jodkaliumstärkepapier nachweisen läßt. Für 100 g asche- und wasserfreien Materials werden bei Abzug von 9 g Brom für Substitution und daraus gebildetem HBr verbraucht: Eiereiweiß 35,04 g Brom, Blutalbumin 40,76 g, Casein 27,00 g Brom.

Löst man die drei Eiweißarten erst in Alkali und fällt dann mit S., so wird etwas mehr Brom verbraucht. Durch Kochen wurde der sonst ebenfalls mit Brom reagierende H₂S entfernt, und zwar für 100 g asche- und wasserfreies Eiereiweiß, 1,12% S, Blutalbumin 0,72% S, Casein 0,45% S.

Verfährt man nach den Angaben von DIETERICH (Pharm. Centr.-H. 39. 789; C. 98. II. 1283 u. Chem.-Ztg. 23. 123; C. 99. I. 712), so erhält man Jodierungszahlen, die mit den Bromierungszahlen nicht gleichwertig sind. Diese Jodierungsmethode DIETERICH's führt eben nicht zur vollständigen, maximalen Jodierung, vermag aber zur Analyse der Eiweißkörper des Handels unter der Voraussetzung, daß nicht andere Jod verbrauchende Substanzen vorhanden sind, brauchbare Resultate zu liefern. Läßt man zu einer mit 10 g Dicarbonat versetzten Lsg. von 2 g Eiweiß in 500 ccm W. 100 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodlsg. zufließen und bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang stehen, so werden verbraucht für 100 g asche- und wasserfreies Eiereiweiß, 56,41 g Jod, Blutalbumin 60,87 g Jod, Casein: 51,88 g Jod. Nach Abzug von 13 g Jod für Substitution berechnen sich Wasserstoffwerte, welche etwas kleiner sind, als die aus den Bromierungszahlen berechneten. Nach Vf.'s Ansicht dürfte den Brom- und Jodzahlen, sowie in noch viel höherem Maße den Bromierungs- und Jodierungszahlen der Eiweißkörper eine bedeutende Rolle bei der Erforschung der Konstitution der Eiweißkörper zukommen. (Z. anal. Ch. 40. 470—74. Juli. [Febr.] Darmstadt. Techn. Hochschule.)
Woy.

G. Loges und K. Mühle, *Bestimmung der Acidität in Futtermittelfetten*. Bei Benutzung der Acidität als Qualitätsfaktor ist es, wie Vf. durch erneute Unterss. feststellen, notwendig, das Futtermittel direkt zu extrahieren; man schüttelt 5 g der feingemahlene Substanz mit Ä., der frei von W. und S. sein muß, $\frac{1}{2}$ Stunde im Rotierapp. und titriert einen aliquoten Teil des Filtrats mit alkoh. Kalilauge, deren Titer bei Verwendung von 50% ig. A. sich lange unverändert erhält. Die Titration des vorher getrockneten Ätherextrakts (von der Rohfettbestimmung) ergibt wesentlich niedrigere Zahlen; die Differenzen schwanken stark bei den einzelnen Futtermittelarten und sind besonders hoch bei alten und verdorbenen Futtermitteln. Ob, wie Vf. vermuten, durch diese Differenzen wertvolle Anhaltspunkte bezüglich der

Frische gewonnen werden, soll durch weitere Unterss. geprüft werden. (Landw. Vers.-Stat. 56. 95—96. 13/8. Pommritz. Agr.-chem. Vers.-Stat.)
 MACH.

H. Ecalte, *Bestimmung des Aconitins in Aconitpräparaten*. Mittels der alkalimetrischen Aconitinbestimmung erhält man keine gut übereinstimmenden Resultate. Deshalb hoffte Vf., mittels der von BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 434; C. 99. I. 1225) als Reagens für Alkaloide empfohlenen Kieselwolframsäure bessere quantitative Ergebnisse zu erzielen. Nach den vom Vf. angestellten Verss. besitzt der mit Aconitin erhaltene Nd. die Zus. $12\text{WoO}_3 \cdot \text{SeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\frac{1}{2}\text{Aconitin} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Nimmt man das Molekulargewicht des Aconitins nach der FREUND'schen Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{NO}_{11}$ zu 645 an, so würde man zu einem Koeffizienten = 0,793 kommen, der anzuwenden ist, um aus dem Glührückstand des Kieselwolframsäurend. die Aconitmenge zu erhalten.

Vf. geht nun so vor, daß er eine bestimmte Gewichtsmenge der Aconittinktur oder eines weingeistigen Auszuges (z. B. 125 g) auf dem Wasserbade vom A. befreit und nach dem Erkalten mit 6—7 ccm Salpetersäure (1:10) versetzt. Man führt die Lsg. des Nitrats in einen Scheidetrichter von ca. 250 ccm Inhalt über, setzt 3—4 ccm NH_3 und 100 ccm Ä. (D^{16} 0,720) zu und schüttelt. Die äth. Lsg. bringt man in einen zweiten Scheidetrichter von ca. 750 ccm Inhalt, schüttelt wieder aus u. wiederholt diese Operation so oft, bis ein Tropfen der äth. Lsg. nach dem Verdampfen des Ä. mit dem MEYER'schen Reagens keine Rk. mehr liefert. Die äth. Lsgg. werden dann mit salpetersäurehaltigem W. ausgeschüttelt. Nachdem der Ä. aus der wss. Lsg. durch gelindes Erwärmen verjagt worden ist, fällt man das Alkaloid durch eine 5%ige Kieselwolframsäure, indem man die Fällung durch Erhitzen unterstützt. Nach dem 24-stündigen Absitzen des Nd. filtriert man, wäscht diesen mit W. aus, bis das Waschwasser neutral reagiert, trocknet das Filter und glüht es samt dem Nd. in einem Porzellantiegel. Der Rückstand wird gewogen. — Handelt es sich um ein Aconitinextrakt, so wird dieses mit HNO_3 -enthaltendem W. verd.; darauf verfährt man wie oben.

Der Glührückstand, welcher aus Wolframsäure und SiO_2 besteht, mit 0,793 multipliziert, giebt den Aconitingehalt. (J. Pharm. Chim. [6] 14. 97—102. 1/8. [3/7.])

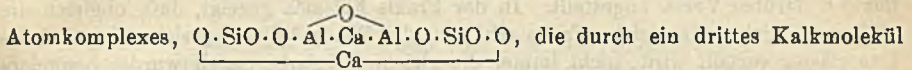
PROSKAUER.

Samuel Rideal, *Die Lüftungprobe für Kloakenabwässer*. Zur Beurteilung von Kloakenabwässern liefert ihr Verhalten in offenen und geschlossenen Gefäßen in belichtetem oder unbelichtetem Zustande wertvolle Anhaltspunkte. Es wäre angezeigt, gewisse Vereinbarungen über die Ausführung derartiger Proben zu treffen. Als beste Form der Gefäße empfiehlt Vf. auf Grund seiner Verss. Cylinder von 6 Zoll Höhe und 3 Zoll Weite, von ungefähr 600 ccm Inhalt, bei denen Oberfläche und Inhalt im Verhältnis 1:6 stehen. Von ausschlaggebender Bedeutung bleiben die Organismen des Kloakenwassers einerseits und des Verdünnungswassers andererseits. (The Analyst 26. 197—202. August. [3/4.*])
 Wox.

Technische Chemie.

Karl Zulkowski, *Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel*. (Schluß von Seite 564.) Portlandcement aus der Fabrik zu Stettin-Züllchow. Nach der Unters. von R. Fürstl von Teicheck enthält dieser Cement 23,4% SiO_2 , 6,07% Al_2O_3 , 2,51% Fe_2O_3 , 1,45% SO_3 , 63,87% CaO , 0,97% MgO , 0,8% K_2O und 1,22% Na_2O . Die für diesen Cement nach den früheren Zahlen des Vf.'s berechneten Hydratwassermengen fanden beim Vers. ihre Bestätigung. Zu diesen Verss. von FÜRSTL bemerkt Vf. noch, daß dabei die Thonerde stets als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ in Rechnung

gesetzt wurde. — Die Prozesse, die bei dem Brennen der Cementroh Mischung oder bei einem natürlichen Rohmaterial dieser Art stattfinden, sind nun nach Vf. folgende: Unter der theoretischen Annahme, daß die Mischung reinen Kaolin u. ebenso reines Kalkcarbonat enthalte, entspricht die Zusammensetzung der Thonsubstanz der Formel $\text{OH} \cdot \text{SiO} \cdot \text{Al}(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH}) \cdot \text{SiO} \cdot \text{OH}$. Durch die Einwirkung von 2 Mol. Kalk entsteht allerdings nur vorübergehend die Kalkverb. des ganzen



in $2(\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO})$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ gespalten wird, wobei der ursprüngliche Sättigungsgrad von $\frac{2}{3}$ auf 1 steigt. Der gebildete kieselsaure Kalk ist kein Hydraulit, besitzt aber, besonders bei Ggw. von Kalk, quellende Eigenschaften. Das Monocalciumaluminat ist ein Hydraulit, der Kalk abspaltet unter B. von quellendem Thonerde-monohydrat. Durch fortgesetzte Einw. eines weiteren Kalkvorrats entstehen aus den beiden Monocalciumverbb. allmählich die mehr gesättigten Hydraulite $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, und falls noch ein Rest da wäre, wird dieser im totgebrannten Zustande in dem Klinker zurückbleiben. Die Cementmischung enthält aber zumeist noch freie Kieselsäure, Eisenoxyd und Alkalien, aus denen sich durch die Hitze gesättigte Verbb. bilden. Das Endresultat besteht stets in der B. der hydraulischen Verbb. der SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 neben etwas Alkalisilikat, von denen die letzteren zwei die Schmelz- oder Sinterungstemperatur nicht unbeträchtlich herabdrücken dürften. Endlich bleibt bei Anwendung eines Kalküberschusses dieser unverbunden zurück, mag aber einen gewissen Anteil an dem Prozeß haben. Das Verhältnis aller dieser in der Hitze gebildeten Verbb. hängt natürlich von der chemischen Zus. der Rohmischung und zum Teil von der Temperatur u. der Dauer des Brandes ab.

In den Schlufsbemerkungen wirft der Vf. einen kurzen Rückblick auf seine Arbeiten über die Hydraulite u. weist auf die Punkte hin, die noch der Aufklärung bedürfen. (Chem. Ind. 24. 445—49. August. Prag. Lab. für chem. Technologie an der k. k. deutschen technischen Hochschule.) ROTH.

G. Possetto, *Über eine Art Pflanzenbutler, ein Surrogat von Kakaobutter*. Eine als *Kakaobutter S* oder auch *Pflanzenbutler* schlechthin bezeichnete Probe, F. 34 bis 35,5°, erwies sich bei der Unters. — die Probe wurde mit 95%ig. A. gekocht, und die Konstanten (F., Jod-, Verseifungszahl etc.) der dabei sich abscheidenden, in A. verschiedenen l. zwei Fette bestimmt — als ein Gemisch von *Kokosöl* (etwa 70—75%) und *Japanzwachs* (etwa 25—30%), das wohl gar keine Kakaobutter enthielt. (Giorn. Farm. Chim. 51. 337—40. August.) ROTH.

Giuseppe Fascetti, *Untersuchungen und Bemerkungen über Casein zu technischen Zwecken*. Nach einer kurzen Schilderung der immer mehr an Bedeutung gewinnenden technischen Verwendung des Caseins, besonders in Papierfabriken, teilt Vf. Analysen verschiedener Caseine mit:

Probe	Wasser Prozente	Organ. Substanz Prozente	Ascho Prozente	Stickstoff Prozente	P ₂ O ₅ Prozente	CaO Prozente	SO ₃ Prozente
Casein (Mittel aus sieben verschiedenen Proben)	10,2	85,45	4,35	12,12	1,9	1,88	—
Lösliches Casein:							
a. aus Deutschland	19,32	70,46	10,22	16,33 ¹⁾	1,53	1,2	0,741
b. aus Holland	13,12	81,26	5,62	11,4	1,22	0,32	0,328

¹⁾ Organischer + Ammoniakstickstoff.

Der Wert eines Caseins hängt hauptsächlich von seinem Gehalt an Eiweißsubstanz (berechnet aus Stickstoff) ab. (Staz. sperim. agrar. ital. 34. 439—46.) ROTH.

H. Will, *Die Farbe des Bieres und der Hefe. (In Anlehnung an einen Fall aus der Praxis.)* Da bisher auf exakte Unterss. basierte Angaben über den Einfluss der Hefe auf die Farbe der vergorenen Würze in der Litteratur nicht zu finden sind, so hat Vf. darüber Verss. angestellt. In der Praxis hat sich gezeigt, dass, obgleich die Würze möglichst die gleiche Farbe erhält u. das Bier möglichst gleichmäßig auf die Lagerfässer verteilt wird, nicht immer die gleiche Bierfarbe erzielt wurde; besonders machte sich in einzelnen Fässern eine viel hellere Färbung bemerkbar. Zu den Verss. benutzte Vf. das LINTNER'sche Verdünnungskolorimeter.

Die in der Praxis durchgeführten Unterss. zeigten, dass die Hefen auf die färbenden Substanzen der Würze wesentlich erst im Stadium der hohen Kräusen einwirken; jedoch verhalten sich in dieser Hinsicht nicht alle Hefen gleichmäßig. Ein gewisser Anteil der färbenden Stoffe wird während der Hauptgärung teils in die Decke, teils so ausgeschieden, dass sie, an Eiweißausscheidungen gebunden, zu Boden gerissen werden. Durch abgestorbene Hefezellen wird gleichfalls Farbstoff aus der Würze aufgenommen. Der Hauptanteil an der Entfärbung kommt jedoch der Hefe direkt zu. Vf. führt dieselbe auf einen physiologischen Prozess der in einem bestimmten Entwicklungsstadium befindlichen Hefe zurück, das morphologisch u. bis zu einem gewissen Grade auch mikrochemisch charakterisiert erscheint. Die Entfärbung der Würze ist wohl wesentlich ein Reduktionsvorgang an den durch Oxydation während der Darrarbeit, beim Rösten des Farbmalzes, während des Kochens der Maische u. Würze, sowie beim Lüften der letzteren entstandenen Farbstoffen. Dass es sich dabei um eine direkte Einw. der Hefe, der Zelle, handelt, ist auch daraus zu schließen, dass Mykoderma- u. Torulaarten, die keine Gärung und auch keine irgendwie in Betracht kommenden Eiweißausscheidungen veranlassen, doch sehr weitgehende Entfärbungen herbeiführen können. Es geht dies ebenfalls auch aus der Einw. der wilden Hefen im Lagerfass, also während der Nachgärung, auf die Farbe des Bieres hervor. Direkt kann die Hefe an der Entfärbung der Würze noch in der Weise beteiligt sein, dass Farbstoffe in die Zellhaut eingelagert werden. (Forts. folgt.) (Z. ges. Brauw. 24. 501—5. München. Wissensch. Stat. für Brauerei. PROSKAUER.

F. A. Bühler, *Neuerungen und Vorschläge auf dem Gebiete der Holzdestillation.* Vf. weist anlässlich der Reklamation von FISCHER (S. 514) Punkt für Punkt nach, worin sich seine Vorschläge von den FISCHER'schen unterscheiden. (Z. f. angew. Ch. 14. 854. 20/8. [August.] Berlin.) WOY.

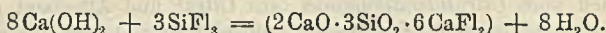
Clifford Richardson und E. C. Wallace, *Texaspetroleum vom Beaumontfelde.* Vf. haben die früheren Unterss. RICHARDSON's über Texaspetroleum (J. Soc. Chem. Ind. 19. 121; C. 1900. I. 873) auf Petroleum ausgedehnt, das in dem Beaumontfeld gebohrt worden ist. Diese Lagerstätte gehört einem in Jefferson-Co., im Küstengebiet des Golfs von Mexiko, neu erschlossenen Quellendistrikt an. Die Unterss. erstreckten sich auf die üblichen Bestimmungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Aus den erhaltenen Resultaten schlossen Vf., dass Petroleum vom Beaumontfeld trotz seines hohen S-Gehaltes (1,75%) sehr gut als Feuerungsmaterial zu verwenden ist, dass es aber nicht für Beleuchtungszwecke dienen kann, weil es einen großen Prozentsatz an ungesättigten KW-stoffen u. deren S-Derivaten enthält, und weil die gesättigten KW-stoffe dicyclische Polymethylene sind. (J. Soc. Chem. Ind. 20. 690—93. Juli. [15/2.*]) ALEXANDER.

Patente.

Bearbeitet von ULRICH SACHSE.

Kl. 12i. Nr. 123 885 vom 22/9. 99. [26/8. 1901].

Julius A. Reich, Wien, *Verfahren zur Abscheidung des Fluorsiliciums aus solches enthaltenden Gasen.* Zur Absorption des Fluorsiliciums werden die festen Hydrate der alkal. Erden oder auch Gemische derselben verwendet. Der Verlauf der Rk. wird vielleicht durch folgende Gleichung erläutert:



Bei der bisher gebräuchlichen Absorption durch Sodalg. oder Kalkmilch verursachte die Verdichtung des Fluorsiliciums große Schwierigkeiten, während bei Verwendung fester Erdhydrate stürmische und kräftige Aufnahme des Fluorsiliciums stattfindet. Hierbei kann die Berührungsfäche durch dem Hydrate beigemengte andere Körper, z. B. Kochsalz, welche eine Verteilung des Hydrats auf einen größeren Raum bewirken, entsprechend vergrößert werden.

Kl. 12o. Nr. 123 554 vom 5/11. 99. [26/8. 1901].

Richard Nithack, Nordhausen, *Verfahren zur elektrolytischen Hydrierung, Reduktion und Oxydation organischer Verbindungen.* Während die bekannte elektrolytische Behandlung von zu Elektroden geformten organischen Substanzen bezweckt, die Elektrodenmasse haltbarer zu machen und durch Depolarisation die Leistungsfähigkeit elektrischer Kraftsammler, bezw. galvanischer Elemente zu erhöhen, erfolgt nunmehr die unmittelbare Hydrierung, Reduktion oder Oxydation der organischen Verb. durch die Einw. des elektrolytischen naszierenden Wasserstoffs, bezw. Sauerstoffs auf die geformten, pulverförmigen, organischen Verb., die mit pulverförmigen Leitern erster Klasse gemischt sind, in passenden Leitflüssigkeiten, zum Zweck der Gewinnung des während des Verf. entstehenden Umwandlungsprod. Zweckmäßig vermischt man Graphit mit der betreffenden, ebenfalls feinst gepulverten organischen Verb. für sich oder in manchen Fällen unter Zusatz von 2—3% Bindung befördernder Mittel (W., A., Toluol oder andere Stoffe) und formt in geeigneter Prefsform, welche vorher auf 40—100° (nicht ganz bis zum F. der etwa schm. Verb.) erhitzt ist, unter einem Drucke von 30—60 Atmosphären zu Platten, Stäben, Cylindern oder dergl. Mit elektrolytischem Wasserstoffe sollen behandelt werden: Hydroxyl- und ähnliche Verb., wie Kohlehydrate, z. B. *Stärke*, Aldehyde, z. B. *Paraformaldehyd* (Überführung in alkoholartige Spaltungsprod.), Carboxylverb., z. B. *Benzoësäure* (Überführung in *Benzaldehyd*), Stickstoffverb. der aromatischen Reihe, Alkaloide, Eiweißstoffe und verwandte Stickstoffverb. (Überführung in *Amidverbindungen*).

Zur Behandlung mit elektrolytischem Sauerstoff kommen KW-stoffe, z. B. *Anthracen* (Überführung in Oxyanthrachinone), Hydroxylverb., z. B. *Cellulose* (Überführung in Carboxylverb.).

Als Leitfl. werden wss. Lsgg. von SS. oder Alkalien verwendet u. in der Regel so gewählt, daß die ursprünglichen Verb. in der Leitfl. unl. sind, dagegen die Umwandlungsprod. in Lsg. gehen, oder in Fällen, wo die Umwandlungsprod. nicht oder wenig l. indifferente Fl. sind, als spezifisch schwerere Fl. eingeführt.

In der Patentschrift ist die Reduktion von *Benzoësäure* zu *Benzaldehyd* durch einen Strom von 1½ Ampère auf den Quadratdezimeter Oberfläche der negativen Elektrode und 12—15 Volt Spannung unter Verwendung von 20%iger Schwefelsäure als Elektrolyt ausführlich beschrieben.

Kl. 12o. Nr. 123747 vom 6/11. 1900. [29/8. 1901].

(Zus.-Pat. zu Nr. 75062 vom 8/9. 93.;

Ber. Dtsch. chem. Ges. 27. R. 768; C. 94. II. 184.)

Haarmann & Reimer, Holzminden, *Verfahren zur Darstellung des Cyklocitrals*. Citral läßt sich leicht mit primären Aminen oder solchen Substanzen kondensieren, welche eine freie Amidogruppe enthalten. Werden diese Kondensationsprodd. nach dem Verf. des Patents 75062 mit konz. SS. behandelt, so erhält man die entsprechenden Kondensationsprodd. des Cyklocitrals, aus welchen sich dann leicht das Cyklocitral abspalten läßt. *Citralidenanilin* aus Citral und Anilin, in trockenem Zustande eine dickflüssige M., läßt man z. B. in stark gekühlte konz. Schwefelsäure eintropfen; man gießt die Mischung auf Eis u. destilliert nach weiterem Verdünnen mit W. im Wasserdampfstrom das *Cyklocitral* über. An Stelle von Citralidenanilin kann man auch vom *Citralidenäthylamin* (aus Citral und Äthylamin), einem dickflüssigen Öl, ausgehen. Beim Ersatz der Schwefelsäure durch Phosphorsäure wird zweckmäßig gelinde erwärmt.

Kl. 12p. Nr. 123555 vom 11/8. 1900. [30/8. 1901].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, *Verfahren zur Herstellung einer wasserlöslichen Verbindung des Caseins mit Phosphorsäure*. Bei der Fällung der Lsgg. des Caseins in verd. SS. durch Salze ist die Zus. des Nd. je nach der Natur des Salzes verschieden. So wird aus der Lsg. von Casein in Phosphorsäure durch Carbonate und Acetate freies Casein, durch Chloride Caseinchlorhydrat, durch Sulfate ein in W. unl. Nd. gefällt. Zur Darst. einer in W. l. Verb. des Caseins mit Phosphorsäure bringt man die Lsg. des Caseins in verd. Phosphorsäure durch ein primäres phosphorsaures Salz zur Ausfällung u. befreit den Nd. durch Auswaschen mit Phosphatlsg. von dem Säureüberschuß. 100 Tle. getrocknetes Casein binden annähernd 4 bis 4,5 Tle. Phosphorsäure. Das Prod. bildet ein Nährpräparat, welches zugleich die medizinische Wirkung der Phosphorsäure besitzen soll.

Kl. 12q. Nr. 123115 vom 2/11. 99. [26/8. 1901].

Joseph Turner, Turnerbridge, Huddersfield (Grfsch. York, England), *Verfahren zur Darstellung von Amidosalicylsulfosäure*. o- oder p-Amidosalicylsulfosäure wird erhalten durch Kochen von o- oder p-Nitrosalicylsäure mit Natriumbisulfit. Das Verf. ist demjenigen der Patentschrift 109487 (vgl. C. 1900. II. 408) zur Darst. von Sulfosäuren der Amidocarbonsäuren analog, doch müssen bei letzterem die Salze der entsprechenden Nitrocarbonsäuren mit schwefligsauren Salzen in der Wärme behandelt werden.

Die o-Amidosulfosalicylsäure bildet ein braungelbes Pulver, welches viel leichter in W. l. ist als die entsprechende p-Verb.; sie bildet eine fein krystallisierte, grünlich-weiß gefärbte Diazoverbindung, die ebenfalls löslicher als die entsprechende p-Verb. ist; die freie Sulfosäure giebt mit Chromsäure eine gelb-braune Färbung.

Die p-Amidosulfosalicylsäure bildet ein graues Pulver, das in W. nur mäßig l. ist, dagegen in Alkalien ll. ist; ihre Diazoverbindung ist nur wl. und bildet ein halb krystallinisches Präzipitat; die freie Sulfosäure giebt mit Chromsäure eine rötlich-braune Färbung.

Die Diazoverbindungen beider Säuren verbinden sich mit Phenolen etc. Mit Schwefel und Alkalien erhitzt, ergeben beide Säuren Farbstoffe.