Chemisches Central-Blatt.

1901 Band II. Nr. 23. 4. Dezember.

Anorganische Chemie.

William Ramsay und **Morris W. Travers**, *Argon und seine Begleiter.* Es werden in dieser ausführlicheren Mitteilung die experimentellen Einzelheiten der wichtigen Untersuchungsreihe gebracht, über deren Ergebnis nach dem Auszug aus dieser Arbeit (Proc. Royal Soc. London **67**. 329; C. **1901**. I. 359) früher berichtet worden ist. Mit Zeichnungen erläutert und beschrieben wird der App. zur Verflüssigung der Gase, die Bestimmung der Dichte, die Darst. des Neons, insbesondere seine Trennung vom Helium, die Darst. von Krypton und Xenon, die Messung der Dampfdrucke von Argon, Krypton und Neon, die Bestimmung der Molekularvolume von flüssigem Argon, Krypton u. Xenon, die Feststellung der Beziehungen zwischen Volum, Temperatur und Druck der inaktiven Gase und die Messung der Spektra der inaktiven Gase. Die inaktiven Gase ordnen sich in eine Gruppe für sich zwischen der der Halogene mit Wasserstoff an der Spitze und der der Alkalimetalle. Das ergiebt sich u. a. aus der Gestalt der Kurve der Refraktionsäquivalente der Elemente, aus der Kompressibilität, den Dampfdrucken, den F., Kp. und kritischen Temperaturen u. den Atomvolumen. Die Einzelheiten der ebensowohl wegen der Resultate als wegen der experimentellen Methoden wichtigen Unters. müssen im Original nachgesehen werden. (Z. physik. Ch. **38**. 641—89. 1/11.) BODLÄNDER.

W. A. Plotnikow, *Über die Vereinigung von Aluminiumbromid mit Brom und Schwefelkohlenstoff.* 2. Mitteilung. Wendet man auf 1 Mol. $AlBr_3$ weniger als ein Atomgewicht Br — beide in CS_2-Lsg. — an, so entsteht nicht die in Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 91; C. I. **1901**. 1193) beschriebene Verb. $AlBr_3 \cdot Br_4CS_2$, sondern ein Öl, welches erst durch wiederholtes Behandeln mit CS_2 Krystalle der *Verbindung* $2AlBr_3 \cdot Br_4CS_2$, giebt. F. ca. 80°. L. in Ä., Bzl., unl. in PAe. Verhält sich gegen W. wie $AlBr_3 \cdot Br_4CS_2$. Beim Erwärmen im eingeschlossenen Rohr dissociiert sich die Verb. in $AlBr_3$ und CS_2Br_4, während $AlBr_3Br_4CS_2$ als Dissociationsprodd. $AlBr_3$, Br und CS_2 bildet. Durch Zusatz von Br und CS_2 bildet sich aus der geschilderten Verb. wiederum $AlBr_3Br_4CS_2$. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 429—32. 17/10. Kiew. Chem. Lab. des Polyt. Inst.) DAUGE.

Samuel Auchmuty Tucker u. **Herbert R. Moody**, *Die Reduktion von Thonerde durch Calciumcarbid.* Während Aluminiumoxyd durch Kohle allein auch bei den höchsten Temperaturen des elektrischen Ofens nicht reduziert wird, tritt bei Hinzufügung von Kalk infolge des B. von Calciumcarbid und der darauf folgenden von grofser Wärmeentw. begleiteten Zers. dieser exothermischen Verb. die B. metallischen Aluminiums ein nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 + CaC_2 = 2Al + 2CO + CaO.$$

Man kann auch die Thonerde mit dem fertigen Carbid mischen. Der Zusatz von Kohle scheint hierbei die Ausbeute an Metall zu erhöhen. Die besten Resultate werden bei hoher Stromstärke und Spannung erhalten; die Zeit der Einw. soll 12

bis 15 Minuten nicht überschreiten, da sonst Umwandlung des reduzierten Metalls in Carbid eintritt, welche direkt proportional dem Anwachsen der Zeit über das zulässige Maximum zunimmt. (J. Soc. Chem Ind. **20**. 970—71. 31/10. [25/10.*] New-York.) FAHRENHORST.

W. Kurilow, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Kalihydrat auf Zinksalzlösungen.* Vf. untersucht, welche Mengen von wss. NH_3, resp. KOH zum Wiederauflösen des anfänglich gebildeten Nd. in wss. Lsgg. von $ZnCl_2$, resp. $ZnSO_4$ erforderlich sind. Die angeführten Zahlen ergeben, dafs je verdünnter die NH_3-, resp. KOH-Lsg. ist, desto mehr Moleküle NH_3, resp. KOH zur Lsg. eines Moleküls Zinksalz nötig sind. Schwächere, als 0,1 normale NH_3-Lsgg. lösen den Nd. praktisch überhaupt nicht mehr. Diese Zahl der verbrauchten Moleküle ist für $ZnSO_4$ gröfser als für $ZnCl_2$. Die Zahlenergebnisse für beide Lösungsmittel sind einander ähnlich. Über den Einflufs der Anionen Cl, resp. SO_4 giebt Vf. keine ziffermäfsigen Belege. Zum Schlufs giebt Vf. an, dafs bei der Einw. von KOH-Lsg. auf $ZnSO_4$-Lsg. die sich anfänglich ausscheidende feste Phase qualitativ nachweisbares SO_4 enthält. Letztere Gruppe läfst sich durch W. nicht aus dem Bodenkörper auswaschen. (Bull. Acad. St. Pétersb. **1901**. Nr. 1. 95—103. Januar 1901. Jekaterinoslaw. Chem. Lab. des Berginstituts.) DAUGE.

Ed. Schaer, *Über Oxydationswirkungen der Kupfersalze.* (Vgl. Arch. der Pharm. **238**. 42. 301; C. **1900**. I. 630; II. 214.) Vf. hat zahlreiche Verss. zu dem Zwecke angestellt, nicht allein die durch Mitwirkung von Cyanverbb. bedeutend verstärkten Oxydationswirkungen der Cuprisalze auf eine Reihe weiterer oxydabler Substanzen zu prüfen, sondern namentlich auch einige merkwürdige „aktivierende" Wirkungen zu studieren, welche verschiedene, unter einander in keinerlei Zusammenhang stehende, anorganische und organische Verbb. auf das oxydierende Vermögen von Cuprisalzen einer Anzahl organischer Substanzen gegenüber ausüben. Die zur Beobachtung der verschiedenen Oxydationswirkungen verwendeten Lsgg. oxydabler Substanzen waren folgende: 1. Jodkaliumstärkelsg.; — 2. Guajaklsg., — 3. Indigolsg., — 4. alkoh.-wss. Cyaninlsg., — 5. verd. wss. Pyrogallollsg., — 6. alkoh.-wss. Brasilinlsg., — 7. gesättigte wss. Anilinlsg., — 8. verd. wss. p-Phenylendiaminlsg., — 9. alkoh.-wss. Guajakollsg., — 10. alkoh.-wss. Aloinlsg. Untersucht wurde die aktivierende Wirkung folgender Substanzen: 1. Cyanwasserstoff, — 2. Ferrocyankalium und l. Ferrocyanide, — 3. Ferricyankalium und Ferricyanide, — 4. lösliche Sulfocyanide (Rhodankalium und -ammonium), — 5. lösliche Nitroprusside, — 6. Jodcyan, — 7. organ. Cyanide u. Sulfocyanide, — 8. Jod, — 9. Haloidsalze, — 10. Ammoniak und Pflanzenbasen, — 11. Wasserstoffsuperoxyd, — 12. schweflige S. u. Sulfite, — 13. kolloidale Edelmetalle (Pt u. Au). Bezüglich der Einzelheiten vgl. das Original.

Vf. macht bei dieser Gelegenheit auf eine sich aus den Beobachtungen von E. PAETZOLD (Diss. Strafsburg 1901) ergebende Abänderung in der Ausführung der Guajakharzrkk. aufmerksam. Diese besteht darin, dafs überall da, wo nicht besondere Rücksichten den bisherigen Modus der Anwendung alkoh. Guajakharzlsgg. nahelegen, an Stelle der letzteren eine 1—2%ig. Lsg. des naturellen Guajakharzes in Chlf. oder eine ½—1%ig. Lsg. von Guajakonsäure in Chlf. benutzt wird. Diese gelbe Lsg. nimmt beim Schütteln mit einer wss. Fl., in der sich irgend eine das Guajakharz, bezw. die Guajakonsäure verändernde oxydierende Rk. vollzieht, in dem Mafse der B. von Guajakblau eine mehr oder weniger tiefblaue Farbe an, welche sich nach der Abtrennung der Chloroformschicht durch relativ grofse Stabilität auszeichnet. Diese Abänderung erhöht die Empfindlichkeit der Rk. in auffallender Weise und läfst sich auch da verwerten, wo eine mit viel W. versetzte, weifslich opalisierende Guajaktinktur benutzt werden soll. Es genügt, die Fl. mit einer kleinen

Menge Chlf. durchzuschütteln, um die allerkleinsten Quantitäten gebildeten Guajakblaues sogleich zu erkennen. Unumgänglich nötig ist jedoch der Ausschlufs des direkten Lichtes, insbesondere der direkten Sonnenstrahlen. Die Ggw. einer geringen Menge freier Essigsäure in der wss. Fl. ist ohne Belang. (Arch. der Pharm. **239**. 610—25. 30/10. Strafsburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Léon Guillet, *Beitrag zur Untersuchung von Kupferaluminiumlegierungen.* In analoger Weise wie früher (S. 89) stellte Vf. durch Einw. von Al auf reines Kupferoxyd die *Kupferaluminiumverbindungen* Cu_3Al, CuAl und $CuAl_2$ dar, welche schon von LE CHATELIER angegeben worden sind. Die Verb. Cu_3Al ist krystallinisch, unl. in verd. HCl; die Verb. CuAl ist l. in HNO_3; die Verb. $CuAl_2$ krystallisiert in grofsen Blättchen, zwl. in konz. sd. HNO_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 684 bis 686. [28/10.*].) HESSE.

Organische Chemie.

A. Verley u. **Fr. Bölsing**, *Über quantitative Esterbildung und Bestimmung von Alkoholen, resp. Phenolen.* Gemische von *Alkoholen* oder *Phenolen* mit *Säureanhydriden*, die sonst in der Kälte nur langsam reagieren, erhitzen sich sofort stark, sowie man *Pyridin* hinzufügt, und liefern fast momentan, oft in quantitativer Ausbeute, *Ester:*

$$R\cdot OH + (R'\cdot CO)_2O + Py = R\cdot O\cdot CO\cdot R' + R'\cdot COOH,Py.$$

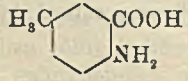
Das neue Verf. dürfte besonders für quantitative Bestimmungen von AA. oder Phenolen in äther. Ölen (vgl. das folgende Ref.) geeignet sein. Zu seiner Ausführung mischt man ca. 120 g Essigsäureanhydrid mit ca. 880 g Pyridin, welche, falls sie völlig wasserfrei sind, aufeinander nicht einwirken. 1—2 g des A. oder Phenols werden mit 25 ccm dieser Mischung $^1/_4$ Stunde erwärmt; dann giebt man 25 ccm Wasser hinzu und titriert die freie Essigsäure mit $^1/_2$-n. Lauge zurück, unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator. — Während bei weitem die Mehrzahl der untersuchten AA. u. Phenole *(Äthyl-, Amyl-* u. *Zimmtalkohol, Phenylglykol, Glycerin, Phenol, β-Naphtol, Guajakol, Thymol, Eugenol, Carvakrol, Santalol)* völlig zufriedenstellende Zahlen ergab, waren mit *Terpineol, Vanillin, Salicylaldehyd, Benzylalkohol* und *Linalool* keine Resultate zu erzielen. — Im Geraniol, bezw. der entsprechenden *Geraniumöl*fraktion, welche zuvor mit Phtalsäureanhydrid esterifiziert worden war, liefsen sich höchstens 90% Geraniol nachweisen; beim *Menthol* war ein grofser Überschufs an Acetanhydrid erforderlich, bis die Umsetzung quantitativ verlief. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3354—58. 26/10. [11/10.] Lab. d. Soc. Anglo-Franç. d. parfums perfect. Ltd. Courbevoie-Paris.) STELZNER.

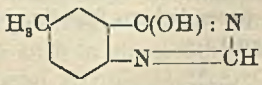
A. Verley und **Fr. Bölsing**, *Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl.* Wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt wird, giebt die im voranstehenden Ref. beschriebene Methode der *Veresterung mit Acetanhydrid + Pyridin* bei der *Eugenolbestimmung im Nelkenöl* die zuverlässigsten Resultate; doch ist es für ihre Anwendung natürlich Bedingung, dafs das zu prüfende Öl neben Eugenol keine anderen Phenole oder Alkohole enthält. Gewifsheit hierüber erlangt man durch Feststellung der physikalischen Eigenschaften (spez. Gewicht, Polarisation, Löslichkeit, Kp.) des Öles, sowie durch eine Prüfung desselben auf Phenol. — Das *Verfahren von Umney* (Schütteln des Öles mit 10%iger Kalilauge u. in Rechnung setzen des Ungel. als Nichtphenole) ist sehr unzuverlässig; auch die im übrigen rationellste *Methode von Thoms* (Abscheiden u. Wägen des Eugenols als Benzoat) versagt, wenn es sich um ein abnorm terpenreiches Material handelt. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3359—62. 26/10. [11/10.] Lab. d. Soc. Anglo-Franç. d. parfums perfect. Ltd. Courbevoie-Paris.) STELZNER.

Berthelot, *Über die bei der Reaktion von freiem Sauerstoff auf Kaliumpyrogallat entwickelte Wärme.* Die Wärme für ein Atom aufgenommenen Sauerstoffs schwankt zwischen 50 und 60 cal. Die Wärmeentwickelung ist nicht momentan. Es scheint, dafs noch nach der Absorption Rkk. in der Fl. eintreten. Es werden im ganzen drei Atome Sauerstoff von einem Molekül Pyrogallol absorbiert; doch erfolgt die Absorption des letzten Teils sehr langsam. Die Wärmeentwickelung liegt nahe an derjenigen, die bei der Aufnahme von je einem Atom Sauerstoff durch Wasserstoff, Äthylen oder Amylen beobachtet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 664 bis 666. [28/10.*].) BODLÄNDER.

Felix Ehrlich, *Zur Kenntnis des m-Cyanbenzylchlorids.* Kocht man *m-Cyanbenzylphtalimid*, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$ (REINGLASS, Ber. Dtsch. chem. Ges. **24**. 2416), mit $2^1/_2$-fach normaler Kalilauge (äquimolekulare Menge) 20 Min., verd. mit W. und säuert an, so fällt *m-Cyanbenzylphtalaminsäure*, $HOOC\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$, aus. Seidenglänzende Nädelchen; F. 175° unter Schäumen u. Rückbildung von m-Cyanbenzylphtalimid; ll., aufser in Ä., Lg., k. W.; geht durch Kochen mit W. teils in m-Cyanbenzylphtalimid, teils in (phtalsaures) *m-Cyanbenzylamin*, $NH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN$, über. Die freie Base ist ein mit W. mischbares Öl, das an der Luft CO_2 aufnimmt. — Chlorhydrat, $C_8H_8N_2\cdot HCl$. Nädelchen aus A.; F. 221 bis 222°. — Pikrat, $C_8H_8N_2\cdot C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln; F. 217° unter Zers. — Pt-Salz, $(C_8H_8N_2)_2\cdot H_2PtCl_6$. Goldgelbe, sechsseitige Prismen aus viel W.; F. 240°. — Oxalat, $C_8H_8N_2\cdot C_2H_2O_4$. Nädelchen; F. 196,5° unter Schäumen. — Auf gleichem Wege wurde auch die *p-Cyanbenzylphtalaminsäure*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$ (Perlmutterglänzende Blättchen; F. 192° unter Schäumen und Rückbildung des Imids), sowie das *p-Cyanbenzylamin*, $C_8H_8N_2$, ein basisches Öl, gewonnen. — Chlorhydrat, $C_8H_8N_2\cdot HCl$. Rhombische, glimmerartige Blättchen aus A.; F. 274°. — Pikrat. Gelbe Nadeln; F. 218°. — Pt-Salz, $(C_8H_8N_2)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Krystalle; F. 250° unter Schäumen. — Läfst man 6 g m-Cyanbenzylchlorid mit 60 ccm 10%ig. alkoh. Ammoniak mehrere Wochen stehen, so scheiden sich allmählich Salmiak und dann geringe Mengen von Tri-m-cyanbenzylamin (vergl. weiter unten) ab; aus dem Filtrat erhält man das *Di-m-cyanbenzylamin*, $NH(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_2$, das man jedoch besser durch 10-stündiges Erhitzen von 2 g des Chlorids mit 10 ccm 10%ig. alkoh. NH_3 auf 100° darstellt. Verfilzte Nädelchen aus verd. A.; F. 54°; ll., aufser in h. W. — Chlorhydrat, $C_{16}H_{13}N_3\cdot HCl$. In Bündeln angeordnete Prismen u. Stäbchen; F. 234 bis 235°. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{13}N_3)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Nädelchen; färbt sich bei 110° pfirsichrot; schm. bei 231° unter Schäumen. — Au-Salz, $C_{16}H_{13}N_3\cdot HAuCl_4$. Goldgelbe Nädelchen; F. 209°. — Pikrat, $C_{16}H_{13}N_3\cdot C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, rhombische Prismen u. Stäbchen; F. 170°. — Chromat, $(C_{16}H_{13}N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbe Nädelchen; bräunt sich am Licht und beim Erhitzen; zers. sich oberhalb 250° unter Grünfärbung. — Das oben erwähnte *Tri-m-cyanbenzylamin*, $N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CN)_3$, wird in gröfserer Menge durch 5-stündiges Erhitzen von 4 g Di-m-cyanbenzylamin mit 2,5 g m-Cyanbenzylchlorid auf 100° erhalten. Rhombische Tafeln aus Ä.; F. 118—119°; unl. in W., Lg.; wl. in A., Ä., Holzgeist; leichter in Essigester, Bzl.; sll. in Chlf., Aceton. — Wird durch 4-stündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120—130° zu *Tribenzylamin-m-tricarbonsäure*, $N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot COOH)_3$, verseift; mkr. Nädelchen aus wenig Methylalkohol; F. 248—249° unter Braunfärbung. — Durch Kochen mit Rhodankalium in A. läfst sich das Chlorid in *m-Cyanbenzylrhodanid*, $CN\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot SCN$, umwandeln; Blättchen oder rhombische Tafeln und Stäbchen aus wenig A.; F. 55°; reizt äufserst heftig zum Niesen; ruft auf empfindlichen Hautstellen starkes Brennen hervor. — Die Einw. von k. konz. Schwefelsäure, welche bei der o-Verb. zum Merkaptan führt (GABRIEL, DAY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **23**. 2479) ergab hier

nur Spuren eines Öles; auch die Einw. von Salzsäure führte nicht zum Merkaptan. Kocht man 4 g Rhodanid 2—3 Stunden mit rauchender Salzsäure, so bildet sich *Benzylsulfid-m-dicarbonsäure*, $S(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$; seideglänzende Nadelbüschel aus A. oder Essigester; F. 197°; unl. in k. W., CS_2, Bzl., Lg., Chlf.; wl. in Ä.; ll. in Aceton, AA. — Ag-Salz, $C_{16}H_{12}O_4SAg_2$. Weifser, käsiger Nd.; wird am Licht schnell violett. — Erhitzt man das Rhodanid dagegen mit rauchender Salzsäure drei Stunden auf 170°, so entsteht *Benzyldisulfid-m-dicarbonsäure*, $(\cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH)_2$; Nädelchen aus wss. A. oder Eg.; F. 200—202°. — Ag-Salz, $C_{16}H_{12}O_4S_2Ag_2$. Flockiger, sich am Licht bald violett färbender Nd. — Durch Einleiten von H_2S in eine Lsg. des Rhodanids in alkoh. Ammoniak erhält man *m-Cyanbenzyldisulfid*, $(—S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$; radial angeordnete Nadeln und Spiefse, die sich an der Luft allmählich gelblich färben; F. 116—117°; unl. in W., Lg.; wl. in Ä., sonst ll.; wird durch Kochen mit rauchender Salzsäure zur Benzyldisulfid-m-dicarbonsäure verseift. — Die Einw. $2^1/_2$-fach normaler alkoh. K-Sulfidlsg. auf in k. A. gel. m-Cyanbenzylchlorid ergiebt *m-Cyanbenzylsulfid*, $S(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$; fächer- und sternförmig angeordnete Prismen und Stäbchen; F. 99,5°; wl. in sd. W., sonst ll.; wird von Salzsäure bei 100° zur Benzylsulfid-m-dicarbonsäure, von Salpetersäure der D. 1,4 bei 150° nahezu quantitativ zu *Isophtalsäure*, $C_6H_4(COOH)_2^{1,3}$, oxydiert; entsteht auch durch Einleiten von H_2S in eine ammoniakalisch-alkoh. m-Cyanbenzylchloridlsg. — Zum *m-Cyanbenzylmerkaptan*, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SH$, gelangt man durch $^1/_2$-stündiges Einwirkenlassen von 12 ccm $2^1/_2$-fach normaler KSH-Lösung auf 5 g m-Cyanbenzylchlorid in alkoh. Fl., Eingiefsen in W., Ausäthern, Ausschütteln des Ä., in welchem 2 g m-Cyanbenzylsulfid gel. bleiben, mit verd. Natronlauge u. Vermischen der alkal. Lsg. mit verd. Salzsäure oder Salmiak. Das sich abscheidende, dunkelgelbe, unangenehm kresseähnlich riechende Öl erstarrt in starker Kälte zu gelben Krystallkugeln, die bei 24—25° schm. und sich bei ca. 180° unter Aufschäumen zers.; unl. in W.; sll. in A., Ä.; die alkoh. Lsg. giebt mit Bleiacetat einen gelben, mit Sublimat einen weifsen, flockigen Nd.; wird vom Luftsauerstoff langsam, von Jod sofort zum Disulfid oxydiert. — Beim Eintragen von 5,4 g K-Nitrat in eine stark gekühlte Lsg. von 7,5 g m-Cyanbenzylchlorid in 90 ccm konz. Schwefelsäure entsteht *p-Nitro-m-cyanbenzylchlorid*, $(NO_2)^4(CN)^3C_6H_3(CH_2Cl)^1$; bräunlichgelbe Blättchen und Nadeln aus A.; F. 59—60°; ll., aufser in W. und Lg.; ruft auf der Haut heftiges Brennen und starke Rötung hervor. — Liefert beim Erwärmen mit Anilin *p-Nitro-m-cyanbenzylanilin*, $(NO_2)(CN)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$; rotgelbe Blättchen aus A.; F. 135°. — Von Sn + rauchender HCl wird der Nitrokörper in *p-Amino-m-tolunitril*, $(NO_2) \cdot (CN)C_6H_3 \cdot CH_3$, übergeführt; glänzende Nädelchen u. Blättchen aus Lg.; F. 60—61°; zll. in sd. W., Toluol, etwas schwerer in Lg., sonst ll. — Die Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 105° ergab die *p-Amino-m-toluylsäure (p-Methylanthranilsäure;* I.); dünne Blättchen aus A.; F. 172,5°. — Chlorhydrat. Spiefsförmige Nadeln aus Salzsäure; schm. nach vorhergehendem Sintern bei 200—201° unter Schäumen und Braunfärbung. — Dafs in der That eine S. der angenommenen Konstitution vorliegt, ergiebt sich daraus, dafs beim Erhitzen derselben mit Formamid auf 120—130° durch „o-Kondensation" *4-Oxy-6-methylchinazolin* (II.) entstand; verfilzte Nädelchen aus

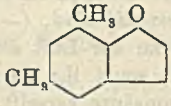
I. 

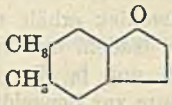
II. 

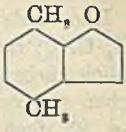
A.; F. 251°; ll. in Eg., Aceton, w. Essigester, A., h. W., SS. und Alkalien; schwerer l. in Chlf. — Pt-Salz, $(C_9H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$. Krystallin. Nd.; F. ca. 290° unter Aufschäumen. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3366—77. 26/10. [8/10.] I. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) STELZNER.

P. Petrenko-Kritschenko u. S. Lordkipanidse, *Zur Kenntnis der cyklischsn Ketone.* (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 432—35. — C. **1901**. II. 285.) DAUGE.

J. Boes, *Zur Kenntnis der isomeren Dimethylcumarone des Steinkohlenteers.* Bei der Unters. der *Teerfraktion vom Kp. 215—225°* hatten STOERMER und BOES (Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**. 3013; C. **1900**. II. 1243) eine Verb. $C_{10}H_{16}O$ vom Kp. 220 bis 222° (F. des Pikrats 72—73°) isoliert und festgestellt, dafs diese zum gröfsten Teil aus 4,6-Dimethylcumaron (I.) bestand. Vf. hat nun bei der weiteren Unters. unter den Zersetzungsprodd. (l. c.) neben a.-m-Xylenol auch a.-o- und vielleicht in

I. 

II. 

III. 

Spuren a.-p-Xylenol nachgewiesen. Demnach enthält die Verb. vom Kp. 220—222° als Hauptbestandteil das *4,6-*, in geringer Menge das *4,5-* (II.) und vielleicht in Spuren das *3,6-Dimethylcumaron* (III.). (Pharm. Ztg. **46**. 878. 2/11. [Oktbr.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

Oswald Schreiner u. Edward Kremers, *Die Charakterisierung und Klassifizierung der Sesquiterpene. IV.* (Vgl. Pharmaceutical Archives **1**. 209; **2**. 273. 293; **4**. 90; C. **99**. I. 108; II. 943. 1119; **1901**. II. 544.) Die Vff. geben zunächst einen Überblick über Geschichte und Systematik der Terpene im allgemeinen und gehen dann zu einer speziellen Betrachtung der Sesquiterpene über. Als KW-stoffe von der Zus. $C_{15}H_{24}$ müssen sich diese in folgende fünf Gruppen einteilen lassen: 1. Verbb. von kettenförmiger Struktur mit vier doppelten Bindungen. — 2. Monocyklische Verbb. mit drei doppelten Bindungen. — 3. Dicyklische Verbb. mit zwei doppelten Bindungen. — 4. Tricyklische Verbb. mit einer doppelten Bindung. — 5. Tetracyklische Verbb. ohne doppelte Bindung. Gruppe 2 erlaubt eine weitere Einteilung, je nachdem 3, 4, 5 oder 6 C-Atome im Ring stehen; in analoger Weise lassen sich auch die Gruppen 3, 4, 5 nach der Anzahl der ringförmig gebundenen C-Atome in Unterabteilungen zergliedern. Eine weitere Einteilung kann erfolgen nach der Zahl der doppelten Bindungen im Ring. Repräsentanten der 5. Gruppe sind nicht bekannt; zur tricyklischen Gruppe gehört vielleicht das Cloven; zur dicyklischen, welche wohl die meisten Verbb. enthält, das Cadinen, Caryophyllen u. vermutlich auch das Humulen; der monocyklischen Gruppe ist wahrscheinlich das Zingiberen und das von SEMMLER (Chem.-Ztg. **13**. 1158; C. **89**. II. 595) in dem Öl der Eberwurzel (Carlina acaulis L.) aufgefundene Sesquiterpen zuzurechnen; kettenförmige Struktur besitzt möglicherweise das von SCHIMMEL & Co. (Oktoberbericht **1899**. 19; C. **99**. II. 879) aus Citronellöl isolierte Sesquiterpen.

Im Anschlufs an diese theoretischen Betrachtungen berichten die Vff. über *Zingiberen*, das Sesquiterpen des Ingweröls. Dasselbe läfst sich aus dem Ingweröl durch mehrfaches Fraktionieren im Vakuum gewinnen; es zeigt Kp_{32}. 160—161°, D^{20}. 0,8731, $[\alpha]_D = -73{,}38°$, $n_D = 1{,}49399$. Mit diesen Konstanten stimmen die von v. SODEN und ROJAHN (Pharm. Ztg. **45**. 414; C. **1900**. II. 97) angegebenen Zahlen im wesentlichen überein. (Forts. folgt.) (Pharmaceutical Archives **4**. 141 bis 160. August.) HENLE.

Herbert E. Burgess, *Citronenöl.* Sehr häufig werden die Bezeichnungen Limonenöl u. Citronenöl miteinander verwechselt, weil in Frankreich u. Sicilien das Limonenöl „Essence de Citron" heifst, während Citronenöl aus der Schale von Citrus medica risso „Essence de Cedrat" genannt wird. Ein Citronenöl unzweifelhafter Reinheit hatte D^{15}. 0,8513, Refraktometeranzeige $[N]_D^{20} = 1{,}4750$, optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D =$

100 mm +80°13′. Es bestand fast ausschliefslich aus Limonen, Kp. 173—174°. Drehungsvermögen +89°, enthielt möglicherweise daneben eine geringe Menge Dipenten. In der bei 10 mm Druck von 64—85° übergehenden Endfraktion, 5% des Öles ausmachend, war Citral nachweisbar. Im Originalöl waren nach der Disulfitmethode 6,2 u. 5,8%, nach der Hydroxylaminmethode 5,7% Citral vorhanden. Das Öl hatte einen beträchtlichen Bodensatz einer harzigen und krystallinischen Substanz abgesetzt, aus welcher durch Chlf. und PAe. Nadeln, F. 145°, $C_{18}H_{18}O_6$, erhalten wurden. (The Analyst **26**. 260—62. 15/10. [1/5.*].) Woy.

A. Tschirch, *Untersuchungen über die Sekrete.* 44. Eduard Keto, *Über die Harze der Copaivabalsame.* (Schlufs von S. 886.) 3. Afrikanischer Copaivabalsam, Illurinbalsam: Untersucht wurden in der gleichen Weise, wie es beim Maracaibo-Copaivabalsam (l. c.) beschrieben ist, zwei von der Firma E. H. Werlée & Co. in Hamburg gelieferte Prodd., ein Balsam und ein Bodensatz. Als einzige krystallinische Harzsäure konnte *Illurinsäure*, $C_{20}H_{28}O_3$, aus den beiden Prodd. isoliert werden, und zwar enthielt der Balsam 2—3%, der Bodensatz dagegen bedeutend gröfsere Mengen dieser S. Die durch häufiges Umkrystallisieren, zunächst aus PAe., dann aus A. in völlig ungefärbtem Zustande gewonnene Illurinsäure ist dimorph, sie krystallisiert aus konz. alkoh. Lsg. in hexagonalen Tafeln, aus verd. alkoh. Lsg. und aus PAe. in dem hexagonalen System angehörenden, mehrere Zentimeter langen, pyramidenförmigen Krystallen, F. 128—129°, wl. selbst in sd. Eg. und PAe., ll. in der Siedehitze in den übrigen organischen Lösungsmitteln, $\alpha_{[D]}$ bei 18° = —54,89° (2,2054 g gel. in 40,0984 g A.), reagiert in alkoh. Lsg. schwach sauer, verbrennt auf dem Platinblech mit einem an Weihrauch erinnernden Geruch.

Die Illurinsäure besitzt den Charakter einer schwachen S. — Na-Salz, $C_{20}H_{27}O_3Na$ + ($6H_2O$?), äufserst dünne, perlmutterglänzende Krystallblättchen, swl. in W. u. Zers., ll. in alkalihaltigem W. — Ag-Salz von n. Zus., amorpher, weifser Nd., wl. in A., sll. in Ä. und NH_3, schwärzt sich beim Trocknen. — Ba-Salz, $(C_{20}H_{27}O_3)_2Ba$ + ($4H_2O$?), charakteristische, äufserst dünne, verzweigte Nadeln, unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., PAe., ll. in Chlf. — Pb-Salz, $(C_{20}H_{27}O_3)_2Pb$, feine, weifse Nädelchen, unl. in W., swl. in A., Ä., Bzl., PAe., ll. in Chlf. — Das Ammonsalz ist gleichfalls leicht darstellbar, zers. sich jedoch so rasch, dafs es nicht analysiert werden konnte.

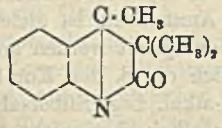
In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten nähert sich die S. den Koniferenharzsäuren, speziell der Pimarsäure, vermag aber in alkoh.-alkal. Lsg. Silbersalze zu reduzieren. Sie wird durch Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Lsg. nicht esterifiziert, sondern geht in eine *isomere Säure* vom F. 108—109°, zu Rosetten vereinigte Nadeln, wl. in Eg., ll. in allen übrigen organischen Lösungsmitteln, über. Die Jodzahl und das Bromadditionsvermögen lassen auf 2 Äthylenbindungen im Molekül schliefsen. Bei der Liebermann'schen Cholesterinrk. erfolgte ein Farbenwechsel von Orange, Rot, Purpurblau in ein beständiges Grün. Bei der Salkowski-Hesse'schen Rk. färbte sich die H_2SO_4 dunkel rotbraun, während das Chlf. farblos blieb, und eine Fluoreszenz nicht eintrat. Bei den zwecks Aufklärung der Konstitution ausgeführten, zahlreichen Rkk. entstanden gewöhnlich amorphe, harzige Prodd. — Die krystallographische Unters. der Illurinsäure wurde von Dr. E. Hugi, Bern, ausgeführt.

Anhangsweise berichten die Vff. über die Unters. einer *Copaivasäure des Handels*, farblose Tafeln von der Zus. $C_{15}H_{26}O$, F. 132°, zwl. in A. Diese Substanz, welche gegen Alkalien völlig indifferent war, fand sich auch in einem Gurjunbalsam-Bodensatz, sie ist wahrscheinlich mit dem Metachavestol Mach's, $C_{15}H_{25}OH$ (Monatshefte f. Chemie **15**. 643; C. **95**. I. 431) identisch. (Arch. der Pharm. **239**. 561—81. 30/10. Bern.) Düsterbehn.

Richard Moehlau und K. P. Graelert, *Über Benzolazo-β-naphtylauramin.* Moehlau und Heinze (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 881; C. **1901**. I. 1044) war es

nicht gelungen, das *Benzolazo-β-naphtylleukauramin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, welches aus Benzolazo-β-naphtylamin und p,p'-Tetramethyldiaminodiphenylcarbinol in A. entsteht, durch Kochen mit A. in das zugehörige Auramin umzuwandeln. Sie erhielten vielmehr ein Prod. von abweichenden Eigenschaften, in welchem eventuell auch das *p,p'-Tetramethyldiaminotriphenyldihydronaphto-α-triazin*, $C_{10}H_6 \ll \begin{matrix} N-N \cdot C_6H_5 \\ | \\ N-C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \end{matrix}$, vorliegen konnte. Die Vff. zeigen nun, dafs die Oxydation des Leukauramins zum *Benzolazo-β-naphtylauramin*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_{10}H_6 \cdot N : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$, allerdings nur mit einer Ausbeute von 15%, erreicht wird, wenn man 1 Tl. der Leukoverb. mit 1—5 Tln. A. 14 Stunden kocht. Scharlachrote, rhombische Krystalle mit bläulichem Oberflächenschimmer aus Essigester + Methylalkohol; F. 179—180°; ll. in Bzl., Chlf., Essigester; zwl. in A., Aceton; swl. in Ä., Methylalkohol; Lsg. in Eg. blaustichig rot, in konz. Schwefelsäure in dünner Schicht grauschwarz, in dicker Schicht violettrot; Lsg. in verd. Mineralsäuren orangegelb. Durch Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure erfolgte glatte Spaltung in Benzolazo-β-naphtylamin u. MICHLER'sches Keton; Na-Amalgam reduzierte das Auramin in alkoh. Lsg. zur Leukoverb. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3384—86. 26/10. [14/10.] Lab. f. Farbenchemie u. Färbereitechnik. Techn. Hochschule. Dresden.)
STELZNER.

Rudolf Camps, *Synthesen von α- und γ-Oxychinolinen. II. Mitteilung.* (Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **32**. 3228; Arch. der Pharm. **237**. 659; C. **1900**. I. 137. 426). Bei der Kondensation des *Isobutyryl-o-amidoacetophenons* (aus gleichen Molekülen Keton und Isobuttersäureanhydrid) durch 4—5-stünd. Kochen einer Lsg. aus 10 g dieses Säurederivats, 100 ccm A., 250 ccm W., 5 g NaOH und 15 ccm W. entsteht als Hauptprod. der Rk. *α-Isopropyl-γ-oxychinolin*, kleine, prismatische Krystalle oder Nadeln aus verd. A., F. 196°, zwl. in h. W., wl. in h. Bzl., fast unl. in Ä., wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt, daneben eine Verb. $C_{12}H_{18}ON$, vermutlich *β-Dimethyl-γ-methylchinolon* von nebenstehender Konstitution, prachtvolle, glänzende Prismen oder derbe Nadeln aus h. A., F. 143—144°, wl. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wird von h. verd. HCl und h. Natronlauge nur schwer aufgenommen und in alkoh. Lsg. durch $FeCl_3$ nicht gefärbt u. drittens das *Isobutyryl-o-flavanilin*, $C_{20}H_{20}ON_2$, feine, schwach gelb gefärbte, blättchenartige Nadeln, F. 117°. — Wird *Benzoyl-o-amidoacetophenon* (aus 1 Mol. Benzoylchlorid und 2 Mol. Keton in ätherischer Lsg. oder durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Benzoësäureanhydrid im geringen Überschufs mit 1 Mol. Keton) in gleicher Weise durch fünfstündiges Kochen einer Lsg. aus 11,5 g Benzoylketon, 150 ccm A., 180 ccm W., 3 g NaOH, 20 ccm W. kondensiert, so entsteht in einer Ausbeute von 50% *γ-Oxy-α-phenylchinolin* vom F. 254° (KNORR, LIEBIG's Ann. **245**. 377; C. **88**. 850), daneben in geringerer Menge *Benzoyl-o-flavanilin*, feins, schwach gelb gefärbte Nadeln, F. 150°.



α-γ-Dioxychinolin (l. c.) bildet sich ferner, wenn das aus 2 Mol. Amidoacetophenon u. 1 Mol. Chlorkohlensäureester in Ggw. von Ä. entstehende *o-Acetophenylurethan*, $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot COOC_2H_5$, glänzende, prismatische Nadeln aus A., F. 91°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, mit wss.-alkoh. Natronlauge (5 g Urethan, 50 ccm A., 80 ccm W., 3 g NaOH, 10 ccm W.) 2 Stdn. gekocht wird. — Beim Kondensieren von *Phenylacetyl-o-amidoacetophenon*, $C_{16}H_{15}O_2N$ (aus 5,2 g Phenylessigsäurechlorid und 9 g o-Amidoacetophenon, gel. in je 100 ccm Ä., lange, derbe, fasblose Nadeln oder Prismen aus A., F. 79—80°, swl. in h. W. und PAe.), durch einstündiges Kochen einer Lsg. aus 5 g dieser Verbindung, 25 ccm A., 100 ccm W., 1 g NaOH, 10 ccm W., entsteht in einer Ausbeute von 99% *α-Oxy-*

β-phenyl-γ-methylchinolin, $C_{16}H_{13}ON$, lange, prachtvoll glasglänzende, farblose Nadeln aus A., F. 275°. Der Einflufs der negativen Phenylgruppe auf die CH_2-Gruppe des Phenylacetyl-o-amidoacetophenons scheint die erwartete gleichzeitige Bildung von γ-Oxy-α-benzylchinolin zu verhindern. — Über den übrigen Teil der Abhandlung ist bereits (S. 1003) referiert worden. (Arch. der Pharm. **239**. 591—610. 30/10. Juli. Karlsruhe. Chem.-pharm. Lab. der Hochschule.) DÜSTERBEHN.

A. Ladenburg, *Über das Isoconiin.* In LANDOLT's Werk: „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", sowie in einigen neueren Publikationen (GROSCHUFF, S. 1017) wird das *Isoconiin* LADENBURG's als ein Gemisch von *d*- und *r*-Coniin aufgefafst; der Vf. erinnert deshalb daran, dafs er in einer früheren Abhandlung (Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**. 2706; C. **97**. I. 50) alle Beobachtungen zusammengestellt hat, welche seiner Meinung nach unzweifelhaft die Existenz des Isoconiins darthun. (Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**. 3416. 26/10. [14/10.] Chem. Inst d. Univ. Breslau.) STELZNER.

H. M. Gordin u. C. G. Merrell, *Das Gaze'sche reine Berberin.* Das nach dem Verf. von GAZE durch Zers. des *Berberinacetons* (Arch. d. Pharm. **228**. 604; C. **95**. I. 85) gewonnene Berberin ist, wie Vff. nachzuweisen vermochten, nicht die freie Base, sondern Berberinchlorhydrat, $C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCl + 2H_2O$, wodurch die Verschiedenheiten in den Eigenschaften dieses und des aus dem Sulfat durch $Ba(OH)_2$ abgeschiedenen Berberins ihre Erklärung finden. Die Salzsäure des Chlorhydrats stammt aus dem Chlf., welches bei dem zwölfstündigen Kochen des Berberinacetons mit dem Chlf.-A.-Gemisch wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$4C_{20}H_{17}O_4N \cdot C_3H_6O + CHCl_3 + 4H_2O =$$
$$3C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCl \cdot 2H_2O + C_{20}H_{17}O_4N \cdot HCOOH + C_3H_6O$$

in Salzsäure und Ameisensäure zerlegt wird. Es mufs demnach das Berberin als eine sehr starke Base angesehen werden. — Im Anschlufs hieran haben Vff. das Chinin, Morphin, Hydrastin und Piperidin auf ihr Verhalten gegen Chlf. in der Siedehitze untersucht, indem sie 5 g Alkaloid mit einem Gemisch von 15 g Chlf. und 125 g A. 12 Stunden am Rückflufskühler kochten. Chinin u. Morphin wurden dabei nur spurenweise, Hydrastin überhaupt nicht, Piperidin dagegen zu 10% in das Chlorhydrat verwandelt. Man kann vielleicht daraus schliefsen, dafs alle Alkaloide, die aus der Luft CO_2 absorbieren, im stande sind, das Chlf. zu spalten. (Arch. d. Pharm. **239**. 626—37. 30/10. Cincinnati. Lab. von The WM. S. MERRELL Chemical Co.) DÜSTERBEHN.

W. W. Worms, *Über das krystallisierte Albumin aus dem Eiweifs von Saatkräheneiern.* Eiweifs aus Saatkräheneiern ist zum gröfsten Teil in halbgesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. löslich. Der unl. Teil ist Globulin, im löslichen Teil sind ein *krystallisiertes Albumin* und wenigstens zwei amorphe vorhanden. Vf. untersucht die krystallisierte Form eingehend. Rhombische Krystalle (A. Lawrski), $[\alpha]_D = -29{,}35°$ in 2%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. Das Albumin reagiert auf Lackmus sauer, wird durch Erwärmen oder Fällen mit A. koaguliert. Es giebt die Xanthoproteïnrk., sowie die von ADAMKIEWICZ und MILLON und bildet mit KOH und Bleiacetat PbS. — Mit wss. HCl, HBr und H_3PO_4 giebt das Albumin chem. Verbb. Die spezifische Drehung dieser Verbb. wächst beim Erwärmen und hat ein bleibendes Maximum:

	$[\alpha]_D$ in 1%ig. HCl	1%ig. HBr	0,5% H_3PO_4
Ohne Erwärmen	—44,70	—36,30	—33,30
Durch Erwärmen erreichtes Maximum	—58,30	—53,35	—51,25

Das Albumin ist nicht identisch mit den krystallinischen Albuminen aus

Hühner- oder Taubeneiern. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 448—59. 17/10. Kasan. Physiol.-chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

S. **Maximowitsch**, *Über das krystallisierte Albumin aus Pferdeblutserum.* Vf. modifiziert die Darst. des Serumalbumins aus Pferdeblut. Das erhaltene *krystallisierte Albumin* entspricht der Formel KURAJEW's, $C_{295}H_{360}N_{58}S_3O_{70}$, und zeigt $[\alpha]_D^{20}$ = +47,47° in 2%ig. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg.; ebenso dreht es in wss. Lsg. Die HCl-, HBr- und H_3PO_4-Verbb. sind Alb.6HCl, resp. Alb.9HBr, resp. Alb.4H_3PO_4. Die entsprechenden spezifischen Drehungen sind:

	$[\alpha]_D^{20}$ in 1%ig. HCl	1%ig. HBr	0,1%ig. H_3PO_4
Nicht erwärmt	65,07	63,80	62,2
Nach dem Erwärmen eingetretenes Maximum	72,22	69,13	67,87

(Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**. 460—69. 17/10. Kasan. Physiol.-chem. Univ.-Lab.) DAUGE.

Johannes Starke, *Über den Einflufs des Milieus, insbesondere der anorganischen Substanzen, auf Eigenschaften von Eiweifskörpern.* Fufsend auf den in seinen früheren Abhandlungen (Z. Biolog. **40**. 419 u. 494; C. **1901**. I. 402) mitgeteilten Verss. entwickelt Vf. die Ansicht, dafs die Eiweifskörper zu ihrer Lsg. freie OH-, resp. H-Ionen brauchen, und dafs Ausfällung eintritt, wenn die letzteren vermindert werden oder verschwinden (vgl. aber WOLFF u. SMITS, S. 1084). So läfst z. B. bei Zusatz von Neutralsalz zwar eine saure Globulinlsg. wegen Zurückdrängung der Dissociation ihr Globulin fallen, nicht aber eine alkal. Globulinlsg. Nur eine solche alkal. Globulinlsg., die dank der Ggw. von Neutralsalz mehr Globulin gelöst enthält, als sie ohne Neutralsalz zu lösen vermag, giebt beim Verdünnen mit W. und bei Dialyse einen Nd.; eine blofs mittels Alkali bereitete Globulinlsg. liefert hierbei keine Fällung. — Während eine reine Albuminlsg. total, eine natürliche (etwas alkal.) Albuminlsg. partiell in der Hitze koaguliert, gerinnen alkal. Albuminlsgg., sowie mit W. verd. oder dialysierte Albuminlsgg. nur dann, wenn Neutralsalz (kleine Mengen Erdalkalisalze oder gröfsere Mengen Alkalisalz) zugegen ist. Reines in W. suspendiertes Globulin und alkal. Globulinlsgg. koagulieren bei Zusatz von Erdalkalisalz, natürliche Globulinlsgg. gerinnen beim Erhitzen nur partiell. Das Wesen der Koagulation sieht Vf. in einem Verluste von Krystallw. (Konstitutionsw.), weil die gerinnungsbefördernde Wirkung verschiedener Salze (aufsteigende Reihe: 1. $MgSO_4$; 2. NaCl,KCl; 3. $CaCl_2$,$MgCl_2$) der wasseranziehenden Kraft der Salzlsgg. entspricht. — Beim Albumin wird die Koagulationstemperatur durch Neutralsalze erhöht; der temperaturerhöhende Einflufs der verschiedenen Salze läfst sich aber weder als eine additive Eigenschaft der Salzkomponenten, noch als eine Funktion des Dissociationsgrades auffassen; auch gar nicht dissociierte Stoffe, wie Glucose, erhöhen, wenngleich viel schwächer als die Salze, den Koagulationspunkt. Mit dem Grade des Gerinnungsbeförderungsvermögens (siehe oben) der verschiedenen Salze hat deren Einw. auf die Koagulationstemperatur gleichfalls nichts zu thun. — Bezüglich aller weiteren Ausführungen sei auf das Original verwiesen. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 187—227. 6/11. Leuben-Riesa.) BURIAN.

Physiologische Chemie.

G. Heut, *Beiträge zur Kenntnis des Emulsins.* Vf. hat unter den von BOURQUELOT u. HÉRISSEY angegebenen Versuchsbedingungen neun in der Nähe von Augsburg vorkommende Kryptogamen auf die Ggw. eines glucosidspaltenden Fermentes untersucht. Von diesen erwies sich nur die Flechte Xanthoria parietina L. dem Amygdalin gegenüber völlig wirkungslos, während die übrigen sieben Flechten — Peltigera

horizontalis Erh., Cladonia delicata Erh., — digitata L., Imbricaria saxatilis L., Parmelia tenella Scop., — obscura Erh., — var. virella Ach. — das Amygdalin sämtlich mehr oder weniger energisch spalteten. Das Enzym des Löcherpilzes Polyporus Clusianus Britz. erwies sich dem Amygdalin und Arbutin gegenüber als aufserordentlich wirksam; schwieriger zerlegt wurde Coniferin, Salicin u. Helicin, während Populin und Phloridzin nicht angegriffen wurden. Aus dem Umstand, dafs ein auf erdiger Unterlage vegetierender Teil von Peltigera horizontalis Erh. seine glucosidspaltende Fähigkeit fast gänzlich eingebüfst hatte, mufs gefolgert werden, dafs der Parasitismus der Akotyledonen auf Holzgewächsen zur fermentbildenden Thätigkeit ihres Organismus in Beziehung steht.

Vf. konnte in einem sehr wirksamen MERCK'schen *Emulsin* ein Kohlehydrat, wie es HÉRISSEY in einem von ihm dargestellten Mandelemulsin gefunden haben will — es handelt sich um ein Araban — nicht nachweisen. Ferner färbte sich das vom Vf. untersuchte Emulsin entgegen den Angaben von GUIGNARD mit MILLON's Reagens erst beim Erwärmen auf 35° rotorange, mit Orcin und Salzsäure dagegen überhaupt nicht. — Nach BOUGAREL wirken Diastase, Pepsin und Pankreatin auf Emulsin nicht ein. Hinsichtlich des Pankreatins konnte HÉRISSEY die Angaben BOUGAREL's bestätigen, während der Beweis beim Pepsin nicht gelang, weil die von HÉRISSEY benutzte 3 ‰ig. HCl bereits das Emulsin zers. Vf. hat dagegen bei Verwendung von 0,5—1 %ig. Äpfelsäurelsg., welche die Eiweifsverdauung durch Pepsin veranlafst, ohne die Emulsinwirkung selbst völlig aufzuheben, gefunden, dafs das Emulsin durch *Pepsin* verdaut wird, ein Ergebnis, das bei der eiweifsartigen Natur des Emulsins von vornherein zu erwarten war. (Arch. d. Pharm. **239**. 581—89. 30/10.) DÜSTERBEHN.

Louis Lewin, *Über einen grünen Farbstoff aus dem Blute von Tieren, die mit Phenylhydrazin vergiftet sind.* Blut u. Muskeln von Tieren, die mit Phenylhydrazin vergiftet worden sind, zeigen in dicken Schichten braunrote, in dünnen Schichten grüne Färbung. Bei der Koagulation des Blutes unter Zusatz von verdünnter HNO_3 erhält man ein grünes chlorophyllähnliches Gerinnsel; der in demselben enthaltene grüne Farbstoff, *das Hämoverdin*, läfst sich aus dem gut getrockneten Koagulum durch Alkohol ausziehen und wird durch Verdunsten des letzteren (bei niedriger Temperatur), Aufnehmen des Rückstandes in Paraldehyd und Verdunsten als grünes, amorphes Pulver erhalten, welches in Alkohol, Aceton und Paraldehyd leicht l., in Ä. wenig l. und unl. in Chlf. ist. Die Lösungen zeigen braungrünen Dichroismus und ein charakteristisches Spektrum mit einem breiten Absorptionsband im Gelb unmittelbar bei D, zwei schmäleren Streifen im Orange zwischen C u. D und einem vierten Band im Grün zwischen D u. E. Das Hämoverdin ist nicht identisch mit dem von E. FISCHER aus Acetaldehyd und Phenylhydrazin durch Kochen mit konz. HCl erhaltenen grünen Prod., noch auch mit einer auf ähnliche Weise aus Hühnereiweifs gewonnenen grünen Substanz, sondern stellt wahrscheinlich ein stärker verändertes Hämoglobinderivat dar. Auch ohne Vermittelung des Organismus kann man geringe Mengen von Hämoverdin durch mehrstündiges Stehenlassen von defibriniertem Blut mit Phenylhydrazin darstellen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 599—601. 14/10.) BURIAN.

L. Lewin, *Über einige biologische Eigenschaften des Phenylhydrazins und einen grünen Blutfarbstoff.* Vf. beschreibt die bereits (vgl. vorst. Ref.) kurz mitgeteilten Beobachtungen über die B. eines grünen Farbstoffes im Blute von Tieren, die mit Phenylhydrazin vergiftet sind, hier ausführlich und berichtet über einige weitere Erfahrungen, die vorwiegend toxikologisches Interesse haben. Die chronische Phenylhydrazinvergiftung äufsert sich beim Menschen besonders durch Ekzeme u. Magendarmstörungen, wobei sich kumulative Wirkungen bemerkbar machen. Das Phenyl-

hydrazin kann von der Haut und dem subkutanen Zellgewebe aus aufgenommen werden; eine Resorption durch die Atmungswege findet dagegen — wenigstens bei Tieren — nicht statt. — Bei Fröschen, die mit Phenylhydrazin vergiftet sind, läfst sich das Gift im Blute und der Leber (Erwärmen der zu untersuchenden Fl. mit Formaldehyd u. Versetzen mit wenig Nitroprussidnatriumlsg. und Kalilauge: Grünfärbung der Fl.) alsbald nachweisen; hingegen finden sich im Blut u. in den Organen von Kaninchen und Tauben bei akuter Vergiftung keine nachweisbaren Mengen von Phenylhydrazin. — In totem Rinderblute erzeugt Phenylhydrazin vor allem Methämoglobin und Hämatin; in dem Blute lebender mit Phenylhydrazin vergifteter Tiere aber findet sich ein Farbstoff, der beim Erwärmen mit verd. HNO_3 das bereits (s. vorst. Ref.) beschriebene *Hämoverdin* liefert; auch verd. HCl u. H_2SO_4 (nicht aber Essigsäure) bewirken B. von Hämoverdin. Aus totem mit Phenylhydrazin versetztem Blute erhält man durch Erwärmen mit den verd. SS. nur wenig Hämoverdin. — Beim Zusammenrühren von Eiweifs und Phenylhydrazin entstehen dicke, klumpige Zusammenballungen, die beim Kochen mit konz. HCl eine gelbgrüne Lsg. liefern; der so erhaltene Farbstoff ist indessen mit dem chlorophyllähnlichen Hämoverdin nicht identisch, denn er besitzt nicht das charakteristische Absorptionsspektrum des letzteren (vgl. vorst. Ref.). — Zum Schlusse bespricht Vf. die durch das Phenylhydrazin bewirkten Störungen der Funktionen. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. Voit.] 107—46. 6/11. Berlin.) Burian.

Rich. v. Zeynek, *Über die Bindung des von der menschlichen Leber nach Arseneinnahme festgehaltenen Arsens.* Um zu erfahren, in welcher Verb. sich das bei As_2O_3-Vergiftung in der Leber festgehaltene As befindet, hat Vf. die As-haltigen Lebern zweier menschlichen Leichen untersucht. In dem ersten Falle (medikamentöse Arsenbehandlung) fand sich das As in erster Linie in dem in 0,1 %ig. Na_2CO_3-Lsg. und in 10 %ig. NaCl-Lsg. unl. Organrückstand. [Eine ähnliche Beobachtung hat vor kurzem Slowtzoff (vgl. S. 1023) an mit As_2O_3 vergifteten Hunden gemacht. Ref.]. In dem zweiten Falle (akute Arsenvergiftung) wurde die Leber mit 0,4 %ig. HCl extrahiert u. der Rückstand mittels Pepsin-HCl verdaut. Sowohl der Extrakt, als insbesondere die Verdauungsfl., als endlich auch der unverdauliche Organrest enthielt As. (Centr.-Bl. f. Physiol. **15**. 405—8. 26/10. Wien. Lab. f. med. Chemie.) Burian.

Ernst Weinland, *Über Kohlehydratzersetzung ohne Sauerstoffaufnahme bei Ascaris, einen tierischen Gärungsprozefs.* v. Bunge hat bekanntlich gezeigt, dafs die Ascariden ohne O_2 leben können; werden sie unter Luftabschlufs in ausgekochter 1 %ig. NaCl-Lsg. gehalten, so geben sie an die Fl. CO_2 und eine flüchtige S. ab. Da nun Vf. vor kurzem (Z. Biolog. **41**. 69; C. **1901**. I. 634) bei verschiedenen parasitischen Würmern einen auffallenden Glykogenreichtum gefunden hat, schien es nicht unwahrscheinlich, dafs jene Ausscheidungsstoffe Zers.-Prodd. des Glykogens darstellen. Um zu ermitteln, ob dies der Fall ist, untersuchte Vf. die Stoffzers. bei Ascaris lumbricoides des Schweines. Die Tiere wurden ohne Nahrungszufuhr in 1 %ig. NaCl-Lsg. gehalten, und zwar unter Luftabschlufs oder aber unter Durchleitung von Luft, O_2, H_2 oder CO_2; am längsten lebten sie bei CO_2-Durchleitung. Die chemische Unters. des Leibes der Tiere zu Beginn und zu Ende jedes Vers. ergab die folgenden Resultate: 1. Der Glykogengehalt der Ascariden nahm während der Verss. stets beträchtlich ab; 100 g Ascaris verloren pro Tag ca. 0,7 g Glykogen. Ähnliche Zahlen gelten auch für innerhalb eines Wirtstieres hungernde Ascariden; wenigstens enthielten die von einem hungernden Hunde entleerten Exemplare von Ascaris mystax weniger Glykogen als diejenigen, welche von demselben Hunde bei reichlicher Nahrungszufuhr abgegangen waren, und zwar betrug die Abnahme wieder ca. 0,7 g pro 100 g Ascaris und Tag. 2. Dagegen zeigte der Fettgehalt

der Ascariden während der Versuche keine wesentliche Veränderung. 3. Auch der während der Verss. eintretende N-Verlust war geringfügig (ca. 0,07 g N pro 100 g Ascaris und Tag).

Die hungernden Ascariden verarmen also hauptsächlich an *Glykogen.* Die aus dem letzteren gebildeten Zers.-Prodd. sind CO_2 (bei H_2-Durchleitung ca. 0,4 g pro 100 g Ascaris und Tag) und eine *Valeriansäure* (ca. 0,3 g pro 100 g Ascaris und Tag). Die Ggw. der letztgenannten S. in der Fl., in welcher die Tiere gelebt hatten, liefs sich durch Darst. und Analyse des Ca-Salzes feststellen; irgend ein anderes Zers.-Prod. aufser der Valeriansäure konnte nicht nachgewiesen werden. Den quantitativen Beziehungen zwischen dem täglichen Glykogenverlust (0,7 %) und der täglichen CO_2- (0,4 %) und Valeriansäure- (0,3 %) produktion entspricht am besten die Gleichung:

$$4C_6H_{12}O_6 = 9CO_2 + 3C_5H_{10}O_2 + 9H_2.$$

Freier H_2 wurde allerdings unter den Ausscheidungsprodd. der Ascariden nicht gefunden, doch ist dies kein Beweis gegen die Richtigkeit der obigen Gleichung, da der naszierende Wasserstoff im Organismus selbst festgehalten worden sein könnte. Jedenfalls stellt die Kohlehydratzers. im Ascaridenleib keinen Verbrennungsprozefs dar; denn bei der Verbrennung von Zucker, wie sie sich z. B. im Wirbeltierkörper abspielt, bleibt die Menge der gebildeten CO_2 nicht, wie im obigen Falle, hinter jener des zersetzten Zuckers zurück, sondern übertrifft die letztere vielmehr fast um das $1^1/_2$fache. Die Zers. von Kohlehydrat in CO_2 u. Valeriansäure, welche der Ascaridenorganismus vollzieht, ist demnach ein echter Gärungsvorgang; dies spricht sehr zu Gunsten jener Ansicht, wonach das, was bei der Zers. der Stoffe im Tierleib zuerst eintritt, nicht eine Oxydation, sondern eine nicht oxydative Spaltung ist, deren Prodd. erst dann bei vielen tierischen Organismen einer Oxydation unterliegen. Bei der nicht oxydativen Spaltung werden natürlich weniger Calorien gewonnen, als bei einer völligen oxydativen Zers. der Nahrungsstoffe; daher kann die zweite, oxydative Phase der Stoffzers. nur bei solchen Tieren fehlen, welche, wie die Parasiten, über einen Nahrungsüberschufs verfügen. (Z. Biolog. **42.** [Jubelband für C. Voit.] 55—90. 6/11. München. Physiol. Inst.) Burian.

Heinz Kolb, *Chemische Untersuchung der Eier von Rana temporaria.* Vf. untersuchte unbefruchtete Eier von Rana temporaria, sowie befruchteten Laich in verschiedenen Entwickelungsstadien auf den Gehalt an Glykogen, W., S, P u. Fett. Der Glykogengehalt zeigte periodische Schwankungen, um zur Zeit der Eireife auf ein Minimum abzusinken; der S-Gehalt nimmt während der Eientwickelung zu, der P-Gehalt dagegen ab. Das Fett zeigte nur eine geringfügige Abnahme, der W.-Gehalt hingegen ein kontinuierliches bedeutendes Anwachsen. (Inaug.-Dissert. 3/10. Zürich. Physiolog. Inst. — Sep. v. Vf.) Burian.

Hans Ury, *Zur Methodik der Fäkaluntersuchungen.* Vf. benutzt zur annähernd genauen Bestimmung und Trennung von Sekretion und Nahrungsresten im Kot das von E. Salkowski vorgeschlagene Verf., die gründliche Extraktion der Fäzes mit W. (Virchow's Arch. **53**). Nachdem Vf. qualitativ nachgewiesen hatte, welche von den anorganischen Bestandteilen in das wss. Extrakt übergehen, hat er diese Frage auch quantitativ verfolgt und dabei in erster Linie den N-Gehalt des Kotes, der in wss. Lsg. überging, bestimmt. Dieser Anteil beträgt bei gemischter Kost pro Tag im Mittel 24 % des gesamten N in den Fäzes. Die in wss. Lsg. befindlichen Aschenbestandteile betrugen durchschnittlich 27,36 % der gesamten täglich durch die Fäzes ausgeschiedenen Mineralstoffe. Um eine Vorstellung von der Menge der in den Darmentleerungen vorhandenen Nukleïnsubstanzen zu gewinnen, wurde bestimmt, wie viel Prozente des Gesamt-N in ein alkal. Filtrat übergehen; es wurde diese

Menge zu 34% ermittelt. Vom Gesamtkalkgehalt wurden 4,3, 7,62 und 10,08% an das wss. Extrakt abgegeben. Es geht also bei gemischter Nahrung nur eine geringe Menge des CaO in das wss. Extrakt über, und die Hauptmenge stammt von der Nahrung her.

Die vergleichende Unters. der unter n. Verhältnissen täglich entleerten Mineralbestandteile im Urin einerseits, im wss. Fäzesextrakt u. in den Gesamtfäzes andererseits bei gemischter Ernährung ergab, dafs von der Gesamtsekretion übergingen:

	N	HCl (Chloride)	SO_3	CaO	MgO	Gesamt-P
in den Urin	97	99,7	99,7	74,3	59,3	89,6%
ins wss. Fäzesextrakt	3	0,3	0,3	25,7	40,7	10,4 „

Ätherschwefelsäuren fehlten im wss. Extrakt der Fäzes gänzlich. Unter pathologischen Verhältnissen werden die Werte für SO_3 in den Gesamtfäzes und im wss. Extrakt derselben höher. In Übereinstimmung mit Voit hat Vf. gefunden, dafs beim Menschen der eingeführte Kalk nur zum geringen Teil in den Stoffkreislauf übergeht, gröfstenteils aber unresorbiert mit den Fäzes ausgeschieden wird.

Der Nukleïnphosphor wurde vom Vf. direkt in den Fäzes durch Extraktion mit ½%iger Natronlauge zu bestimmen versucht. Da sich jedoch Schwierigkeiten, die teilweise auf Zers. der abgeschiedenen Substanzen beruhten, herausstellten, so wurde hierzu das von Micko empfohlene Verf. (Z. Biolog. **39.** 277. 430; C. **1900.** I. 676. 917) angewendet. Bei Menschenfäzes wurden in der Trockensubstanz 0,3—0,4% Nukleïnsubstanzen, im Hundekot (nach Eukasinfütterung) 0,6 und 0,9% gefunden; das Verhältnis von unl. Phosphor zu Nukleïnphosphor betrug im ersteren Falle 3,4, im letzteren 2,6. (Dtsch. med. Wchschr. **27.** 718—23. 10/10. Berlin. Chem. Lab. pathol. Inst.) Proskauer.

H. Buchner, F. Fuchs und **L. Megele**, *Wirkungen von Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol auf den arteriellen Blutstrom bei äufserer Anwendung.* Die geprüften Alkohole waren bei lokaler Anwendung im stande, mehr als andere chemische Stoffe eine Erweiterung der Blutgefäfse beim Warmblüter zu bewirken; primär handelte es sich um eine Erweiterung der Arterien. Die Intensität dieser Einw. nahm bei den Alkoholen mit der gröfseren C-Kette zu. Die Wirkung beruht auf lokaler Reizung, ist abhängig von der Konzentration und äufsert sich am stärksten auf die Gefäfse der Bauchhöhle, weniger stark auf jene der Muskulatur des subkutanen Bindegewebes. Die antiinfektiöse, heilende Wirkung der Alkoholverbände beruht nicht auf dem Eindringen des A. in die Gewebe, sondern es handelt sich hier um eine indirekte Einw., als Reizmittel auf die Oberhaut und die verschiedenen lebenden tierischen Gewebe. Die Reizung erklärt sich einmal durch die wasserentziehende u. dann die gerinnungswirkende Eigenschaft der Alkohole. Die Giftwirkung des Alkoholmoleküls bleibt an und für sich hier ganz aufser Betracht. — Vff. bestimmten auch die Wirkung von Alkoholverbänden beim Menschen auf den Blutdruck in der betreffenden Extremität. (Arch. Hyg. **40.** 347—74. München. Hyg. Inst.) Proskauer.

R. W. Raudnitz, *Beiträge zur Kenntnis der oxydativen Fermente und der Superoxydasen.* Vf. hat bekanntlich gezeigt (Centr.-Bl. f. Physiol. **12.** 790; C. **99.** I. 794), dafs rohe *Milch* (im Gegensatze zu gekochter Milch) durch die Einw. eines Ferments, einer „Superoxydase", H_2O_2 katalysiert. Die Wirkung dieser Milchsuperoxydase wird ganz ebenso, wie die Wirkung anderer Superoxydasen, durch Rhodanate gehemmt. Vf. zeigt nun, dafs der hemmende Einflufs der Rhodanate darauf beruht, dafs aus denselben durch das H_2O_2 *Blausäure* entsteht; deshalb tritt der hemmende Einflufs am stärksten hervor, wenn man Gemische von Rhodanaten und H_2O_2 anwendet, welche bereits einige Zeit gestanden haben; dagegen zeigt ein derartiges Ge-

misch nach vollständiger Beseitigung der gebildeten Blausäure durch Kochen keine hemmende Wirkung mehr.

Bezüglich der Zers. des H_2O_2 durch *Blut* war es bisher fraglich, ob dieselbe durch das Hämoglobin oder durch die Stromata der roten Blutkörperchen bewirkt wird. Vf. weist nun nach, dafs katalysierende Eigenschaften auch reinstem (5- oder 6-mal umkrystallisiertem) Hämoglobin, sowie durch Chamberlandkerzen filtriertem, lackfarbigem Blute zukommen, ja, dafs selbst Methämoglobin und alkalisches und saures Hämatin (nicht aber Hämatoporphyrin) H_2O_2 zersetzt. Die hierdurch bewiesene katalytische Fähigkeit des Hämoglobins wird aber noch durch „Superoxydasen", welche in den Stromata der Blutkörperchen enthalten sind, unterstützt. Für die O_2-Aufnahme und -Abgabe seitens des Hämoglobins scheinen dessen katalysierende Eigenschaften belanglos zu sein. (Z. Biolog. **42.** [Jubelband für C. Voit.] 91—106. 6/11. Prag. Pharmakol. Inst.) Burian.

Richard Burian und **Heinrich Schur**, *Über die Stellung der Purinkörper im menschlichen Stoffwechsel. II. Untersuchung: Die intermediäre Natur der Purinkörper des Säugetierstoffwechsels.* Im Anschlufs an ihre erste Unters. (Pflüger's Arch. **80.** 241; C. **1900.** II. 133), in welcher der Begriff der exogenen und endogenen Harnpurine aufgestellt und das Verhalten dieser beiden Harnpuringruppen unter verschiedenen Ernährungsbedingungen studiert wurde, veröffentlichen Vff. nunmehr Verss. über die Zerstörung der Purinstoffe im Säugetierkörper. — Aus den bisher bekannten Thatsachen geht mit Sicherheit hervor, dafs die Purinkörper der Nahrung, insoweit sie im Säugetierorganismus in Harnsäure übergeführt werden, als solche dann daselbst einer Zersetzung unterliegen, dafs somit die exogene Harnsäure der Säugetiere ein intermediäres Stoffwechselprod. ist. Die Zers. der exogenen Harnsäure, die im Körper aus den Nahrungspurinen gebildet wird, ist indessen keine vollständige, sondern es wird stets ein Bruchteil der exogenen Harnsäure unverändert ausgeschieden. Dieser Bruchteil ist, wie Vff. zeigen, für jede einzelne Säugetierspezies konstant und bleibt gleich grofs, ob nun viel oder wenig Nahrungspurine dem Versuchstiere einverleibt werden. So scheiden die Carnivoren (Hund und Katze) von zugeführtem Nahrungspurin-N stets etwa den 20.—30. Teil, das Kaninchen ungefähr den 6. Teil u. der Mensch ca. die Hälfte als Harnpurin-N aus, und zwar ganz unabhängig von der absoluten Menge des Purin-N. Aus dieser Thatsache leiten Vff. eine Hypothese über die das Ausmafs der Harnsäurezerstörung bei den Säugetieren bestimmenden Faktoren ab, welche durch Experimente gestützt wird. Die (innerhalb jeder einzelnen Säugetierspezies geltende) Konstanz des unverändert ausgeschiedenen Bruchteiles der exogenen Harnsäure ermöglicht es, von der ausgeschiedenen Menge exogener Harnsäure durch Multiplikation mit einem bestimmten Faktor, dem Integrativfaktor, in jedem Falle zu dem im Körper gebildeten Quantum exogener Harnsäure zu gelangen.

Bezüglich der endogenen Harnsäure, welche unabhängig von den Purinstoffen der Nahrung im Säugetierkörper aus unbekannten Prozessen hervorgeht, war es bisher unentschieden, ob auch sie als intermediäres Stoffwechselprod. aufzufassen ist, und gerade in der letzten Zeit wurden öfter Hypothesen aufgestellt, nach welchen die endogene Harnsäure der Säugetiere ein nicht weiter zersetzliches Endprod. darstellen soll. Durch hier nicht näher zu erörternde Verss. zeigen Vff. nun, dafs diese Hypothesen falsch sind, und dafs die endogene Harnsäure ebenso, wie die exogene, ein intermediäres Stoffwechselprod. ist. Wahrscheinlich gilt auch für die endogene Harnsäure der gleiche Integrativfaktor, wie für die exogene. Es ist deshalb nach dem oben angeführten anzunehmen, dafs sowohl von der aus den Nahrungspurinen im Körper gebildeten Harnsäure, als auch von der aus unbekannten endogenen Quellen stammenden Harnsäure die Carnivoren ca. $^1/_{20}$—$^1/_{30}$, das Kaninchen ca. $^1/_6$

und der Mensch ungefähr die Hälfte unzersetzt ausscheidet. (PFLÜGER's Arch. **87**. 239—345. 23/10. Leipzig. Physiolog. Inst.; Wien. Inst. f. exp. Pathol. und Wien. II. mediz. Klinik.) BURIAN.

Max Gruber, *Einige Bemerkungen über den Eiweifsstoffwechsel.* Vf. weist darauf hin, dafs im Organismus aus dem Nahrungseiweifs zunächst N-haltige Atomgruppen abgespalten werden, so dafs ein N-freier Rest zurückbleibt, der nur je nach Bedarf verbrannt wird. Für dies Verhalten führt Vf. mehrere Beweise an. Die teleologische Bedeutung des Vorgangs sieht er darin, dafs durch denselben der Körper vor einer Überladung mit Eiweifs, das er nicht zu organisieren vermag, geschützt wird, indem daraus aufstapelbare Stoffe (Glykogen, Fett) gebildet werden, welche dem Organismus im Bedarfsfalle zur Verfügung stehen. Durch diese vielleicht durch eine Enzymwirkung verursachte primäre Abspaltung des N aus dem Nahrungseiweifs erklärt es sich, dafs die N-Ausscheidung stets so vollständig der N-Zufuhr entspricht. — Den temporären „Eiweifsansatz" beim Übergang von eiweifsärmerer zu eiweifsreicherer Kost erklärt Vf. aus den zeitlichen Verhältnissen der N-Ausscheidung, worüber im Original das Nähere einzusehen ist. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 407—27. 6/11. Wien.) BURIAN.

W. Prausnitz, *Über das Verhalten von Fleisch u. Fleischpräparaten im menschlichen Organismus.* (Nach gemeinschaftlich mit **H. Poda** ausgeführten Unterss.) Während das aus Milch dargestellte Plasmon nach den Unterss. des Vf.'s u. seiner Schüler (Z. Biolog. **39**. 277; C. **1900**. I. 676) im menschlichen Darmkanal sehr gut ausgenutzt wird, schienen bisher aus Fleisch bereitete Eiweifspräparate eine viel schlechtere Ausnutzung zu finden, als Fleisch selbst (vgl. z. B. KAUPP, Wien. klin. Wchschr. **1899**). Die Verfasser haben nun mit einem neuen „*Muskeleiweifs*", welches von der Kompagnie LIEBIG hergestellt wird, Ausnutzungsverss. angestellt, welche ergaben, dafs die Menge des Kotes, wie auch sein Gehalt an organischer Substanz und an N bei Verfütterung von „Muskeleiweifs" nur wenig gröfser ist, als bei Fleischkost. Dafs sich das Fleisch im Darmkanal stets etwas günstiger verhält als die aus Fleisch dargestellten Dauerpräparate, beruht darauf, dafs, wie Vff. fanden, sich frisches Fleisch in Pepsin-HCl u. in alkal. Pankreatinlsg. viel leichter löst, als die Fleischtrockenpräparate. Zum Schlufs wenden sich Vff. gegen jene Reklame, welche Eiweifspräparate für „nahrhafter" als Fleisch erklärt. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 377—406. 6/11. Graz. Hygien. Inst. u. staatl. Unters.-Anst. für Lebensmittel.) BURIAN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Stroscher, *Konservierung und Keimzahlen des Hackfleisches.* Die gröfste Anzahl der Präservesalze besitzt als wirksame Bestandteile SO_2 oder Borsäure, letztere meist in Mischung mit Salpeter. Es besteht nach Vf. die Möglichkeit, dafs Hackfleisch, welches im Beginn der Zers. sich befindet, durch Zusatz von Präservesalzen eine frisch rote Färbung erhält, so dafs ein wichtiges, gerade dem Laien sofort erkenntliches Zeichen für die beginnende Verderbnis des Fleisches, das mifsfarbige, verdächtige Aussehen, dadurch verdeckt wird. Die Einw. der Präservesalze auf den Keimgehalt des Hackfleisches ist nur eine geringe. — Die Ursachen des hohen Keimgehaltes im Hackfleisch können mannigfacher Art sein. Hierbei kommt u. a. die Übertragung von Keimen durch Fliegen sehr in Betracht. Durch vorsichtige Behandlung u. Herst. des Hackfleisches mittels einer ganz reinen Fleischhackmaschine gelang es schon, den Keimgehalt sehr herabzumindern. Weiter wurde nachgewiesen, dafs der Zusatz von Konservesalzen günstig auf die Farbe keimreichen Fleisches

wirkte, aber den Fortschritt eingetretener Fäulnis nicht zu verhindern vermochte. (Arch. Hyg. **40**. 291—319. Leipzig. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Otto Krummacher, *Beiträge zur Frage nach dem Nährwert des Leims.* Durch Bestimmung der Verbrennungswärme von Leim einerseits und von dem bei Leimfütterung entleerten Harn und Kot andererseits findet Vf. unter Zuhilfenahme einer Berechnung, die hier nicht auseinandergesetzt werden kann, dafs von den Kalorien des Leims ca. 72,4% im Organismus ausgenutzt werden, während der physiologische Nutzeffekt von Fleisch, resp. Eiweifs nach RUBNER 74,9%, resp. 76,8% beträgt. — Die Eiweifszers. eines hungernden Hundes wurde durch Verfütterung von Leim herabgesetzt, u. zwar — nach einer auf einer Reihe von Voraussetzungen beruhenden Berechnung — etwa auf 62,6% der im Hunger zersetzten Eiweifsmenge. (Z. Biolog. **42**. [Jubelband für C. VOIT.] 242—60. 6/11. München. Physiol. Inst. der tierärzt. Hochschule.) BURIAN.

P. Süss, *Über Kindermehle, insbesondere Dr. Klopfer's Kindermehl.* Dieses Kindermehl wird aus feinem Weizenmehl durch Anrühren mit W. u. Zentrifugieren, wobei der nach der Mitte der Zentrifugiertrommel zu liegende, sogen. Kleberteig benutzt wird, hergestellt. Der Teig enthält neben Eiweifs 68% Stärke (auf Trockensubstanz bezogen). Er wird bei ca. 55° mit einem Grünmalzauszuge vermaischt, die M. im Vakuum eingetrocknet, die dabei sich bildenden Krusten gemahlen, gesiebt und das Pulver in Blechbüchsen verpackt. Nach HEFELMANN enthält das KLOPFER'sche Kindermehl:

				Kohlehydrate	
W.	Salze	Eiweifs	Fett	in k. W. l.	in k. W. unl.
2,41	2,37	18,91	3,36	70,30	2,65%.

Alles Eiweifs ist in verdaulicher Form vorhanden; von demselben sind 4,07% in k. W. l. Milchsäure war in dem Präparat nicht nachweisbar. (Pharm. Centr.-H. **42**. 663—65. 24/10.) PROSKAUER.

L. Graf, *Über Bestandteile der Kaffeesamen.* GRAHAM-STENHOUSE u. CAMPBELL haben in Kaffeebohnen Rohrzucker gefunden, was EWELL (Amer. Chem. J. **14**. 373; C. **92**. II. 1019) und E. SCHULZE (Chem.-Ztg. **97**. 1263; C. **91**. II. 714) bestätigt haben. BELL will dagegen im Kaffee eine besondere Zuckerart entdeckt haben, welche im Gegensatz zu Rohrzucker durch verd. Essigsäure nicht invertiert, durch verd. HCl nur in Traubenzucker gespalten wird. LEVISIE (Arch. d. Pharm. **1876**. 294), sowie HERFELDT u. STUTZER (Z. f. angew. Chem. **1895**. 470; C. **95**. II. 573) konnten in Kaffeesamen keinen freien Zucker nachweisen.

Vf. hat seine Unters. von ganz frischem Kaffeesamen von der Insel Réunion angestellt. Er findet, dafs die Kaffeesamen keine Glykose und auch sonst keinen reduzierenden Zucker im freien Zustand enthalten, dafs sich dagegen darin ein nicht reduzierendes rechtsdrehendes, durch längere Einw. von Hefe vollständig vergärbares Saccharid vorfindet. F., optisches Verhalten, Inversionsfähigkeit u. Reduktionskraft des invertierten Zuckers stimmen völlig mit den Eigenschaften des Rohrzuckers überein, so dafs mit aller Sicherheit das freie Saccharid des Kaffeesamens als Rohrzucker identifiziert ist. Bemerkenswert ist, dafs reine Saccharose, aus Methylalkohol umkrystallisiert, F. 169—170°, aus Äthylalkohol F. 179—180° hat, und seinen F. je nach dem zur Krystallisation benutzten A. wechselt.

Die Kaffeegerbsäure wird allgemein als ein Glucosid betrachtet, als eine Verb. der Kaffeesäure mit einem Zucker. Vf. stellte sie sich durch Ausziehen mittelfeingeraspelten Kaffees mit 75%ig. A. dar. Es gelang ihm aber nicht, weder durch verd. Säuren, noch durch Kali, Brom oder Salpetersäure, aus dem durch Zerlegung

der Bleiverb. gewonnenen Gerbstoff der Kaffeesamen auch nur die geringste Menge eines zuckerartigen Körpers abzuscheiden, obwohl diese Behandlungen ohne Zweifel wesentliche Veränderungen des Gerbstoffs im Gefolge hatten. Es entstehen bei den betreffenden Operationen wohl immer Substanzen, die FEHLING'sche Lsg. reduzieren, die aber durch Bleiessig fällbar sind. Auch mittels Phenylhydrazin war aus der Kaffeegerbsäure kein Zucker, bezw. kein Osazon zu erhalten. Vf. schliefst hieraus, dafs die fragliche Gerbsäure überhaupt keinen Zucker enthält, also kein Glucosid ist, wird jedoch die Unters. der Kaffeegerbsäure fortsetzen. (Z. f. angew. Chem. **14.** 1077—82. 22/10.) WOY.

Bernhard Fischer, *Fälschungen in Deutschland. Auszug aus dem Jahresbericht des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.* (Rev. intern. falsific. **14.** 110—17. September-Oktober. — C. **1901.** I. 1237.) WOY.

A. Lam, *Fälschungen in Holland. Auszug aus dem Bericht über Untersuchung von Nahrungsmitteln in Rotterdam für das Jahr 1900.* (Vgl. C. **99.** II. 488.) Untersucht wurden 7293 Proben, davon 8,6 % beanstandet. In 43 Fällen trat Bestrafung ein. 95 Milchproben waren zu beanstanden. Der durchschnittliche Fettgehalt der *Milch* ging von 2,80 % im Juli bis 3,21 % im November und war im Jahresmittel 3,075 %. Die Fettbestimmungen nach SMITHAM u. GERBER stimmten sehr gut überein. In einer Probe Milch konnte Bacterium coli cummune nachgewiesen werden, desgleichen in dem zum Ausspülen der Gefäfse benutzten W. Von 91 untersuchten Butterproben waren 84 gefälscht, drei weitere einer Verfälschung verdächtig. Eine Probe *Colzaöl* enthielt 0,34 % freie Schwefelsäure. *Hafermehl* hatte 10,06 % W., 1,27 % Asche, 5,57 % Fett, mit der Verseifungszahl 191 und der Refraktometeranzeige 74,4 bei 25° u. 65,9 bei 40°, 13,20 % Stickstoffsubstanz, 12,80 % verdauliches Eiweifs, 0,63 % Holzfaser nach KÖNIG, 4,33 % lösliche Kohlehydrate. Prodd. aus Hafermehl, welche als Hafermalze verkauft werden, hatten nahezu die gleiche Zus., zeigten namentlich in den löslichen Bestandteilen keine Erhöhung. Von vier *Kindermehlen* hatte, nach der Analyse zu urteilen, nur eine Probe wirklich eine Vorbehandlung erfahren, die anderen waren nicht weiter präpariertes Reismehl. Verschiedene Proben *Hefe* enthielten Maismehl. Getrocknete *Äpfelscheiben* hatten bis 0,45 mg Zink ca. 100 g. Ein als „Radise café" bezeichneter *Kaffee* enthielt nur Spuren Caffeïn, dagegen 20 % W. und bestand zur Hauptsache aus Cichorie. *Thee*proben gaben 19,8—37,9 % organisches Extrakt, 2,0—5,2 % lösliche Mineralbestandteile. Der Thee mit 19,8 % Extrakt hatte in der Asche nur den zehnten Teil derselben in löslicher Form, war daher bereits einmal gebraucht.

44 von 123 *Kakao*proben waren mit einem Eisenpräparat gefärbt. Die Alkalität der Asche ging von 11,9—30,7 ccm $^1/_{10}$ n. Eine Probe enthielt 4,62 % K_2CO_3. Eine „Schokoladencigarre" enthielt 51 mg ZnO = 0,61 % Zn, welches aus der zur Imitation der Cigarrenasche verwendeten Farbe herrührte. Eine Probe gemahlene *Muskatblüte* enthielt Kartoffelmehl, insgesamt 29,2 % Stärke. *Muskatnufspulver* wird häufig aus verschimmelten Nüssen hergestellt und ist alsdann, da es hauptsächlich zu Würsten etc. genommen wird, direkt als gefährlich zu bezeichnen. Die Prüfung *künstlicher Mineralwässer* auf giftige Metalle wurde in 5 l Fl. ausgeführt. Unter 59 Proben hatten 65 % 0,5—2 mg Kupfer, 15 % 0,1—0,3 mg Blei und 15 % 0,4 bis 1,2 mg Zink im Liter. In einem Falle waren 6,4 mg Kupfer vorhanden. Recht interessant war eine vergleichende bakteriologische Prüfung künstlicher Mineralwässer, welche einmal am Apparat direkt in sterilisierte Gefäfse abgefüllt wurden, dann aber in gewöhnlicher Weise auf Flaschen gefüllt zur Unters. kamen. Esteres W. hatte 19 Keime pro Kubikmeter, letzteres im Mittel 3099. Vorhanden waren zwei bis vier, im Höchstfalle sechs verschiedene Mikrobenarten. In einem Falle konnte Bacterium coli nachgewiesen werden. Ein als *Kochenille* verkaufter Farbstoff enthielt

viel Kartoffelmehl und 5% Bariumsulfat. (Rev. intern. falsific. **14**. 117—25. September-Oktober. Rotterdam.) Woy.

Analytische Chemie.

Eduard Spaeth, *Über Fruchtsäfte, besonders Himbeersaft, und deren Untersuchung. III. Der Nachweis der übrigen Bestandteile und Verfälschungsmittel* (vgl. Z. Unters. Nahr.-Genufsm. **4**. 97; C. **1900**. I. 640). 1. Die Polarisation und der Nachweis der Ersatzstoffe des Zuckers (Stärkesirup, Saccharin, Dulcin). Zur Polarisation verwendet Vf. 25 ccm der 20%igen Siruplsg., die man beinahe neutralisiert, giebt 5 ccm Bleiessig und etwas Thonerdehydrat zu, füllt auf 50 ccm auf, filtriert, versetzt 25 ccm des Filtrats mit 2,5 ccm gesättigter Natriumphosphatlsg. und polarisiert das Filtrat. Zur Inversion erwärmt Vf. 25 ccm der gleichen Siruplsg. mit 2,5 ccm einer 20%igen HCl 10—15 Minuten lang bei 62° im Wasserbade, giebt nach dem Abkühlen 2,5 ccm einer auf die HCl eingestellte KOH zu und verfährt weiter wie oben.

Zur Prüfung auf Stärkezucker läfst Vf. 20 g Sirup mit etwa 150 ccm W. und einigen Grammen mit W. verriebener Prefshefe 48 Stdn. im Brütofen vergären, füllt auf 200 ccm, dampft 100 ccm Filtrat auf 40 ccm ein, welche wie oben weiter behandelt werden. Die Äpfelsäure mufs durch genügenden Bleiessigzusatz entfernt sein, da die Salze dieser S. je nach der Konzentration der Lsg. bald eine Linksdrehung, bald eine Rechtsdrehung zeigen. Freie Essigsäure ist, da äpfelsaures Blei in Essigsäure ebenfalls nicht ganz unl. ist, durch Eindampfen der vergorenen Lsg. oder auch durch Neutralisieren zu entfernen. Reine Himbeersiruplsgg. zeigen, in der angegebenen Weise vergoren, keinen Einflufs auf die Ebene des polarisierten Lichtes, so dafs Rechtsdrehung des vergorenen Fruchtsirups mit aller Sicherheit auf eine Verwendung von Stärkesirup schliefsen läfst. Das von Beckmann (Z. anal. Ch. **35**. 263; C. **96**. II. 401) für den Nachweis des Stärkesirups im Honig empfohlene Verf. kann als orientierende Probe u. auch zur quantitativen Bestimmung der zugesetzten Menge ebenfalls Verwendung finden, da dasselbe sehr brauchbare Ergebnisse liefert. Vf. spricht sich entschieden gegen die Zulässigkeit eines Stärkezuckerzusatzes aus.

Zum Nachweis des Saccharins schmeckt Vf. den mit w. W. aufgenommenen Destillationsrückstand der Ä.-PAe.-Ausschüttelung des Sirups u. ergänzt diese Prüfung durch Überführung des Saccharins in Salicylsäure, wenn solche im Sirup nicht vorhanden ist, oder in Schwefelsäure nach der Methode Hilger uud Spaeth. Die Rk. mit Resorcin u. Schwefelsäure zum Nachweis von Saccharin ist ganz unbrauchbar, da die organischen SS., auch die Ausschüttelungsrückstände aus reinen Säften, ebenfalls die Rk. geben.

Dulcin wird nach Morpurgo nachgewiesen. 200 ccm des 1 : 3 verd. Sirups werden mit Bleicarbonat und etwas groben Sand auf dem Wasserbade zur Extraktkonsistenz eingedampft, der Rückstand mehrmals mit A. ausgezogen, die alkoh. Lsg. eingetrocknet, mit A. erschöpft, dieser entfernt u. der Rest geschmeckt. Zur Identifizierung dient die bekannte Rk. mit Phenol und Schwefelsäure.

2. Der Nachweis von Konservierungsmitteln (Salicylsäure, Benzoësäure, Abrastol, Alkohol, Borsäure). Zur quantitativen Bestimmung der Salicylsäure empfiehlt Vf. das Verf. von Freyer (Chem.-Ztg. **20**. 820; C. **96**. II. 833), er schüttelt 50 g Sirup aus u. verwendet 60—70 ccm Bromsalzlsg. Um Salicylsäure in Substanz wägen zu können, hat sich ein Gemisch von 3 Tln. leicht sd., frisch destilliertem PAe. und 2 Tln. Chlf. als Ausschüttelungsfl. vorzüglich bewährt. Den Rückstand löst man in Chlf., filtriert durch ein kleines Filterchen, destilliert das Chlf. ab, verjagt die letzten Reste durch vorsichtiges Einblasen von Luft, erwärmt

den Kolben kurze Zeit auf dem Wassertrockenschranke u. wägt nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure.

Zum Nachweis von Benzoësäure benutzt Vf. das Verf. von MEISSL (Z. anal. Ch. 21. 531). Abrastol (α,β-naphtolsulfosaures Calcium) wird aus dem ammoniakalisch gemachten Sirup durch Amylalkohol ausgeschüttelt, der Amylalkohol wird zur Entfernung des Ammoniaks erwärmt und nach dem Erkalten mit Eisenchloridlsg. geschüttelt; eine schieferblaue Färbung, auch des Amylalkohols, weist auf Anwesenheit von Abrastol hin. Gegen A. als Konservierungsmittel des Saftes hat Vf. nichts einzuwenden. Für die Bestimmung der Borsäure empfiehlt sich das Verf. von JÖRGENSEN (Z. f. angew. Ch. 1897. 5; C. 97. I. 334).

3. Die natürlichen und künstlichen Fruchtäther. Die Säuren. Das Aroma eines Himbeersaftes kann durch den natürlichen Fruchtäther des Saftes, ganz oder teilweise durch Zusatz der aus den Himbeeren gewonnenen Fruchtessenz, oder schliefslich durch künstliche Fruchtäther hervorgerufen sein. In letzten beiden Fällen ist ein geübter Geruchssinn zur Beurteilung zuverlässiger als die chemische Analyse. Meist wird aber eine Verfälschung des Saftes mit der künstlichen Aromatisierung Hand in Hand gehen. Die in den Himbeeren vorhandenen SS. bestehen vorwiegend aus Äpfelsäure; vorhanden sind noch geringe Mengen Citronensäure und in Spuren die sonstigen beim Gärungsprozefs entstehenden organischen SS. Die flüchtigen SS. bestehen zur Hauptsache aus Essigsäure. Die Äpfelsäure ist zum gröfsten Teil frei, zum geringeren an Basen gebunden vorhanden, wie aus der Alkalität der Asche hervorgeht. Zum Schlufs fafst Vf. seine bisherigen Ausführungen in 5 Thesen zusammen. (Z. Unters. Nahr.-Genufsm. 4. 920—30. 15/10. Lab. d. kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs- u. Genufsmittel in Erlangen.) WOY.

Fernand Ranwez, *Zum Nachweis des Sesamöls.* Vf. glaubt, dafs die von SOLTSIEN beobachtete Rötung von Ölen oder Fetten ohne Sesamölzusatz bei Behandlung von konz. HCl und Furfurol durch Curcuma verursacht sein kann. Die Rötung bei Curcuma kommt in der Kälte u. verschwindet in der Wärme, während die Sesamölrötung nur in der Wärme kommt und beim Verdünnen mit W. verschwindet.

Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Sesamölrk. versetzte Vf. zunächst 10 ccm konz. HCl je mit 10, 5 u. 2 Tropfen einer 2%ig. alkoh. Furfurollsg. Nach 3 Stunden liefs sich eine Färbung nicht wahrnehmen, nach 24 Stunden eine ganz schwache Gelbfärbung der stärkeren Lsg., welche nach 4 Tagen bräunlich gelb wurde, aber nicht den geringsten Stich ins Rötliche zeigte. In gleicher Weise wurden Proben von Olivenöl mit Sesamölbeisatz geprüft. Bei 10% und 1% Sesamölgehalt trat sofort sehr deutliche Rötung ein, bei $^1/_{500}$% zeigte sich noch eine schwache Rosafärbung, bei $^1/_{1000}$ und $^1/_{10000}$ liefs sich Rosafärbung nicht mehr wahrnehmen. Diese beiden Proben nahmen bei viertägigem Stehen einen rötlichen Schimmer an, während die anderen Proben sich ins Braune veränderten. Sesamölfreie Butter gab auch nach fünftägigem Stehen mit HCl u. Furfurol keine Verfärbung. Vf. schliefst aus seinen Verss., dafs bei Beobachtung der Furfurolrk. unmittelbar nach dem Schütteln oder selbst mehrere Stunden hinterher ein Irrtum durch Nebenrkk. ausgeschlossen ist. (Rev. intern. falsific. 14. 125—27. September-Oktober.) WOY.

P. Soltsien, *Nachweis von Fälschungen mit Margarine durch die Sesamölreaktion.* Vf. weist in Beantwortung der Entgegnung von BREMER (S. 1098) auf die Vorteile der Zuckersalzsäurerk. hin. Die mehrfach bestätigte Thatsache, dafs auch reines Furfurol eine Rötung allein geben kann, wird zwar keineswegs einer richtig ausgeführten Furfurolsalzsäurerk. ihren Wert nehmen, doch wäre eine andere Rk., beiwelcher jede Täuschung ausgeschlossen ist, zu bevorzugen. Die Zinnchlorürrk. ist, richtig ausgeführt, ebenso empfindlich wie die Furfurolrk. Zu vermeiden ist aber bei dieser Rk.

längere Berührung von Zinnchlorür u. geschmolzenem Fette, die durch ganz kurzes Schütteln gebildete Emulsion mufs durch sofortiges Einsenken des Glases in W. von 60° C. so schnell wie möglich zur Trennung gebracht werden, ein zweites Schütteln darf auf keinen Fall mehr stattfinden. Hat sich die Zinnchlorürlsg. abgeschieden, so taucht man den unteren Teil des Reagensglases, in dem sie sich befindet, in sd. W. Meist beginnt die Rk. aber schon bei 60° C. unmittelbar nach der Abscheidung. Es ist geradezu charakteristisch für die Zinnrk., dafs sie bei erneutem Schütteln mit dem überstehenden Öle schwächer wird oder gar verschwindet. Nimmt man gröfsere Ölmengen, um die Empfindlichkeit der Zinnrk. zu steigern, so ist noch mehr auf ein schnelles Abscheiden des Zinnchlorürs zu achten.

Nach neuesten Unterss. Vf.'s an Arachisölen tritt die Zinnrk. auch mit Fettsäuren ein, wenn auch nur ganz schwach und nach längerer Einw. des Zinnchlorürs. Derartige schwache, allmählich mit Zinnchlorür in sauren Ölen eintretende Färbungen sind für die Brauchbarkeit der Rk. bei Butter und Margarineunterss. ohne Nachteil. (Pharm. Ztg. **46**. 850. 23/10. Görlitz.) Woy.

Em. Bourquelot, *Nachweis von Rohrzucker in den Pflanzen mittels Invertin und der Glucoside mittels Emulsin.* Zum Nachweis von Rohrzucker in Pflanzenteilen benutzt Vf. Hefeinvertin und ermittelt den Gehalt durch Feststellung der bei Einw. des Invertins entstandenen Menge reduzierenden Zuckers mittels Polarisation und Fehling'scher Lsg. Durch das Invertin werden allerdings auch Gentianose und Raffinose gespalten. Aber diese Zuckerarten sind selten, und gestattet auch die Analyse der aus ihnen entstehenden Spaltungsprodd. die Unterscheidung vom Rohrzucker. In den Wurzeln von Scrophularia nodosa konnte auf diesem Wege ein Gehalt von 4,054 g Rohrzucker pro Kilogramm nachgewiesen werden. Nach der Zerstörung des Invertins durch Erhitzen der Lsg. auf 100° und Zusatz von Emulsin wurde eine weitere B. reduzierenden Zuckers festgestellt. Daraus ergiebt sich die Ggw. eines Glucosids in diesen Wurzeln. — In anderen Pflanzenteilen wurden durch diese Methoden Rohrzucker, aber kein Glucosid nachgewiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **133**. 690—92. [28/10.*].) Hesse.

Patente.

Bearbeitet von Ulrich Sachse.

Kl. 22b. Nr. 125581 vom 1/3. 1901. [9/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen der Anthrachrysonreihe.* Das in der Patentschrift 97287 (vergl. C. **98**. II. 689) beschriebene *Dinitroanthrachrysondibromid* läfst sich durch Kondensation mit primären Aminen der Benzolreihe durch Erhitzen in wss. Lsg. mit oder ohne Druck in Beizenfarbstoffe überführen, welche die wertvolle Eigenschaft besitzen, durch nachträgliche Oxydation ihrer sauren Färbungen mit Bichromat tiefgrüne Farbtöne von grofser Echtheit zu erzeugen. Anthrachrysonderivat und aromatisches Amin verbinden sich hier in molekularen Verhältnissen miteinander, doch ist es zweckmäfsig, zur Erreichung besserer Ausbeuten das Amin im Überschufs anzuwenden.

Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Kondensationsprodukte aus Anilin, o- und p-Toluidin und Benzidin.

Kl. 22b. Nr. 125697 vom 8/3. 98. [9/11. 1901].
(Zus.-Pat. zu 118075 vom 13/2. 98.; vgl. C. **1901**. I. 602.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Akridinfarbstoffen mittels Benzaldehyd.* Gemäfs vorliegender Erfindung werden die gleichen Farbstoffe, wie die des Hauptpatents, u. welche als *Monoamido-*

akridine erkannt worden sind, erhalten, wenn man die in dem Verf. des Hauptpatents verwendeten, aus einem Molekül Benzaldehyd und einem Molekül m-Diamin dargestellten Benzylidenverbb. durch die in der Patentschrift 43714 (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **21**. R. 556) beschriebenen, aus einem Molekül Benzaldehyd und zwei Molekülen m-Diamin entstehenden *Tetraamidotriphenyl-*, bezw. *Tetramidoditolylphenylmethane* ersetzt.

Beim Erhitzen dieser Prodd. mit dem salzsauren Salz eines in Parastellung substituierten Amins, z. B. *p-Toluidin*, zweckmäfsig bei Ggw. der entsprechenden freien Base, wird zunächst einer der beiden im Ausgangsmaterial enthaltenen m-Diaminreste durch den Monoaminrest ersetzt, worauf dann Ringschlufs und B. des Akridinfarbstoffs stattfindet.

Kl. 22b. Nr. 126015 vom 14/10. 99. [9/11. 1901].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld; *Verfahren zur Darstellung von Bromverbindungen aus Amidooxyanthrachinonen.* Läfst man auf Amidoanthrachinone oder Oxyanthrachinone Brom einwirken, so erhält man die Bromverbb. des entsprechenden Ausgangsprod. Behandelt man jedoch gewisse Amidooxyanthrachinone, wie z. B. *β-Amidoalizarin*, *β-Amidoanthrapurpurin*, *β-Amidoflavopurpurin* etc., in geeigneter Weise mit Brom, so wird die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt, während aufserdem Brom in den Kern tritt. Diese Bromierungsprodd. sind kräftige Farbstoffe, sie sind aufserdem noch deshalb von grofsem Interesse, weil sie durch Behandeln mit Bisulfit in technisch sehr wichtige, ll. Sulfosäuren übergehen. Man verfährt am zweckmäfsigsten in der Weise, dafs man das Amidooxyanthrachinon in Pastenform mit Brom durchschüttelt. Man erhält so gut krystallisierende Körper, welche chromgebeizte Wolle in echten, gelbbraunen bis rotbraunen Nüancen anfärben.

So erhält man durch Behandeln des β-Amidoalizarins das Bromierungsprod. aus verd. Eg. in feinen, gelbbraunen Nädelchen, F. 217°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist braunrot, wird durch Borsäurezusatz blauer u. zeigt ein Spektrum, welches aus zwei Linien im Grün besteht. In Eg. löst sich der Körper mit gelber, in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe. Der so erhaltene Körper ist identisch mit dem durch Bromieren von *Anthragallol* erhältlichen *Bromanthragallol.* Ganz analog verläuft der Prozefs, wenn man in obigem Beispiel das β-Amidoalizarin durch die oben erwähnten anderen Amidooxyanthrachinone ersetzt, wodurch die entsprechenden *Oxybromanthragallole* erhalten werden.

So entsteht z. B. aus β-Amidoanthrapurpurin ein Prod., welches sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löst. Diese Lsg. zeigt kein charakteristisches Spektrum. Zusatz von Borsäure bewirkt die B. eines Spektrums, welches aus zwei verwaschenen Linien im Gelb u. Grün besteht. In Eg., A. etc. löst sich das Prod. mit gelber Farbe. Chromgebeizte Wolle wird in kräftigen braunen Tönen angefärbt. Das entsprechende Prod. aus β-Amidoflavopurpurin löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe ohne chrakteristisches Spektrum, die Lsg. in Eg., A. etc. ist gelb. Chromgebeizte Wolle wird in sehr echten, kräftigen braunen Tönen angefärbt.

Kl. 22d. Nr. 125583 vom 23/10. 1900. [9/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines braunen, direkt ziehenden Schwefelfarbstoffs aus α_1-α_4-Dinitronaphtalin.* Aus dem mit schwefligsauren Salzen erhaltenen l. Umwandlungsprodukt des *α_1-α_4-Dinitronaphtalins* (vgl. Patent 79577, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**. R. 490) entsteht durch Schmelzen mit Natriumpolysulfid unter Zusatz von Zinkverbb. überraschender Weise ein sehr farbkräftiges Blauschwarz von hervorragender Klarheit der Nüance. Aus dem vorerwähnten Umwandlungsprod. entsteht nun durch Schmelzen mit Natriumpolysulfid allein, ohne Zusatz von Zinkverbindungen, ein von dem vorgenannten Produkt durchaus verschiedenes brauchbares Braun.

Kl. 22d. Nr. 125586 vom 18/12. 1900. [9/11. 1901].

Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung eines braunen, schwefel-*

haltigen Farbstoffs aus m-Toluylendiamin und Oxalsäure. Wird das Kondensationsprod. aus *m-Tolylendiamin* u. *Oxalsäure*, welches SCHIFF u. VANNI (LIEBIG's Ann. **268.** 313) beschrieben u. als *Toluylenoxamid* bezeichnet haben, am besten bei Ggw. eines weiteren Moleküls m-Toluylendiamin mit Alkalipolysulfiden bei Temperaturen bis gegen 300° verschmolzen, so entsteht ein wertvoller brauner Schwefelfarbstoff; er färbt ungebeizte Baumwolle in verhältnismäfsig reinen gelbbraunen Tönen an. Man verfährt zweckmäfsig so, dafs man 1 Mol. Oxalsäure mit 2 Mol. m-Toluylendiamin bei etwa 200° zusammenschmilzt und den SCHIFF'schen Körper nicht zuerst isoliert, sondern direkt weiter verarbeitet.

Kl. 22d. Nr. 125587 vom 10/1. 1901. [11/11. 1901].

Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von braunen, schwefelhaltigen Baumwollfarbstoffen aus m-Toluylendiamin und Thiodiglykolsäure, bezw. Bernsteinsäure.* Intensiv gelbbraune Schwefelfarbstoffe von verhältnismäfsig reinen Tönen werden erhalten, wenn *m-Toluylendiamin* mit *Thiodiglykolsäure* oder *Bernsteinsäure* unter dem Einflufs von Alkalipolysulfiden bei höherer Temperatur (250 bis 300°) in Rk. gebracht wird. Die Farbstoffb. findet am besten statt, wenn auf 1 Mol. eine dieser Dicarbonsäuren 2 Mol. des Metadiamins zur Verwendung gelangen. Die Thiodiglykolsäure läfst sich bekanntlich nach LOVÉN (Ber. Dtsch. chem. Ges. **17.** 2818) sehr leicht gewinnen, indem monochloressigsaures Natrium mit Schwefelnatrium behandelt wird. Giebt man daher das monochloressigsaure Natrium zu der Mischung von Schwefelnatrium u. m-Toluylendiamin, so wird, wie vorauszusehen, unter gleichzeitiger B. von Thiodiglykolsäure dasselbe Resultat erzielt. Ebenso kann mit demselben Endresultat die Thiodiglykolsäure zunächst mit dem Diamin zusammengeschmolzen werden, wobei ein Acidylderivat entsteht, und alsdann die Erhitzung mit Alkalipolysulfiden folgen. An Stelle des m-Toluylendiamins lassen sich auch die beiden *Nitrotoluidine* verwenden, welche Amido- u. Nitrogruppe in Metallstellung enthalten: o-Nitro-p-toluidin, ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 2$) und p-Nitro-o-toluidin, ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Die Farbstoffe aus diesen Prodd. sind mit dem obigen identisch.

Kl. 22d. Nr. 125588 vom 13/1. 1901. [12/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe.* Durch Erhitzen von *o¹-p¹-Dinitro-p-oxydiphenylamin* mit neutralen schwefligsauren Salzen erhält man ein sll. Rk.-Prod. (Sulfosäure?), dessen Abscheidung in festem Zustande nicht gelingt. Weder SS. noch Alkalien, noch Kochsalz etc. bewirken in der Lsg. eine Fällung. Das eingedampfte Rk.-Prod. ist braunschwarz; es löst sich sl. in W. mit braunroter Farbe, ferner in Lsgg. von Alkalihydraten, kohlensauren Alkalien u. Essigsäure. Durch Verschmelzen des Rk.-Prod. mit Natriumpolysulfid, bei ca. 150—190°, wird ein direkt ziehender Schwefelfarbstoff erhalten, der ein volles und sehr lebhaftes Braun von guter Waschechtheit liefert. Durch Kupfer ändert sich die Nüance nur wenig. Das gleiche Resultat wird erhalten, wenn man anstatt vom o¹-p¹-Dinitro-p-oxydiphenylamin von dem hieraus durch partielle Reduktion entstehenden *Nitroamido-p-oxydiphenylamin* ausgeht, nur färbt der Farbstoff ein Braun mit einem Stich etwas mehr ins Schwärzliche.

Kl. 22d. Nr. 125668 vom 28/9. 1900. [9/11. 1901].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Körpern vom Typus des p-Amidophenols und Bisulfiten.* Erhitzt man *p-Amidophenol* mit Natriumbisulfitlsg. unter Druck auf ca. 180°, so erhält man in glatter Rk. ein grauschwarzes Kondensationsprod., das sich in Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien mit rein indigoblauer Farbe auflöst. Das Prod. besitzt ausgesprochenen Farbstoffcharakter und erzeugt im soda- und kochsalzhaltigen Bad kräftige blaue Färbungen. Schwefelnatrium löst das Kondensationsprod. zunächst mit grünlich blauer Farbe auf, beim Kochen tritt fast vollständige Entfärbung, bezw. Umschlag in hellgrün ein; an der Luft kehrt die Farbe wieder. Dieses Kondensationsprod. dient als Ausgangsprod. zur Darst. von Schwefelfarbstoffen.

In derselben Weise wie p-Amidophenol reagiert auch *p-Amidokresol*, ($NH_2 : OH : CH_3 = 1 : 4 : 3$), ferner auch das *2,4-Diamidophenol;* die Rk. ist somit für Körper von der Konstitution des p-Amidophenols eine typische.

Kl. 22e. Nr. 125589 vom 28/9. 1900. [13/11. 1901].
(Zus.-Pat. zu Nr. 122570 vom 11/9. 1900; vgl. S. 670.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von β-Naphtylaminderivaten.* Wendet man die durch das Hauptpatent bekannt gewordene Rk. auf das *Fuchsin* an, indem man Derivate des β-Oxy- oder β-Amidonaphtalins gleichzeitig oder nacheinander mit Sulfiten u. Fuchsin behandelt, so erhält man neue Farbstoffe, welche Wolle in blauen Tönen anfärben. Nach der Patentschrift wurden der Rk. die folgenden der genannten Naphtalinderivate unterworfen: *2,6-Naphtolsulfosäure, 2-Amido-6-naphtalinsulfosäure, 2,6,8-Naphtoldisulfosäure, 2,7-Dioxynaphtalin und 2,5,7-Amidonaphtolsulfosäure.*

Kl. 22g. Nr. 125991 vom 26/10. 1900. [12/11. 1901].

Carl Herm. Voigt, Leipzig-Plagwitz, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Farbstoffen aus den Abwässern der Chromopapier-, Buntpapier-, Tapetenfabrikation u. dgl.* Die Farbstoffe werden in den Abwässern durch die den Farbstoffen zwecks ihrer genannten Verwendung zugesetzten Bindemittel, wie tierischen *Leim, Caseïn, Laktorin, Pflanzenleim*, in Suspension erhalten. Werden nun diese Bindemittel in den Abwässern durch Beigabe von Fällungsmitteln, wie *Thonerdesalze, Aluminate, Chromsalze, Aldehyde, Alkohole, Erdchloride* u. dgl., zum Koagulieren oder Gerinnen gebracht, so fallen die Farbstoffe nieder und können durch Dekantieren gewonnen werden.

Kl. 22h. Nr. 125139 vom 2/4. 1901. [11/11. 1901].

Elmer Ambrose Sperry, Cleveland, *Verfahren, nicht trocknenden Ölen trocknende Eigenschaften zu verleihen.* Das Verf. besteht darin, dafs die nicht trocknenden Öle (animalische oder vegetabilische) in Ggw. von *Platinschwamm* oder eines anderen, Sauerstoff verdichtenden Körpers mit ozonisierten Gasen *(Oxon)* oder Luft bei beliebiger Temperatur behandelt werden.

Kl. 80b. Nr. 126178 vom 18/7. 1900. [14/11. 1901].

Ludwig Preufsner, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Magnesiacement.* Die zur Herstellung von Magnesia-(Sorel-)cement dienenden Rohprodukte: Salzsäure, Chlormagnesiumlsg. und auch das hierbei als Zusatz dienende Superphosphat werden entweder vor ihrer Verwendung zur Sorelcementfabrikation (Mischen mit Magnesiumoxyd) durch Vermischung mit Barythydrat oder Witherit von den in ihnen vorkommenden schädlichen schwefelsauren Verbb. befreit, oder letztere werden während der Sorelcementfabrikation durch Beigabe der genannten Körper gebunden.

Kl. 89c. Nr. 124430 vom 27/10. 1900. [12/11. 1901].

Botho Schwerin, Wildenhoff, *Verfahren der Extraktion von Zucker mittels Elektrizität.* Ein Kasten aus nicht leitendem Material, dessen eine senkrechte Wand aus Drahtgaze besteht, ist durch ein in senkrechter Richtung, parallel zur Drahtgazewand ausgespanntes Filtertuch in zwei Abteilungen getrennt. Die zwischen Filtertuch und Drahtgaze befindliche Abteilung wird mit dem zu extrahierenden zuckerhaltigen Gute, z. B. Zuckerrübenschnitzel, die andere mit W. gefüllt. In letztere wird die positive Elektrode eingestellt, während die Drahtgaze des Schnitzelbehälters durch Anschlufs an den negativen Pol der Stromquelle zur negativen Elektrode gemacht wird. Bei Stromschlufs tropft durch die negative durchlässige Elektrode eine alkalische (ammoniak- und natronhaltige) Eiweifs- u. Zuckerlsg. ab, während an der Anode Abscheidung der Säurereste stattfindet, welche durch Anwendung l. Metallanoden in Form unl. Metallsalze gebunden werden können, infolgedessen auch eine Invertierung des Zuckers vermieden wird.

Schlufs der Redaktion: den 18. November 1901.