

ignoriert, würden allein eigentlich genügen, eine Kritik seiner Ausführungen zu rechtfertigen.

3. Rohland hat allerdings ausdrücklich darauf hingewiesen, daß sich „Estrichgips mit allen Eigenschaften eines solchen“ gebildet hatte, bewiesen hat er nur, daß ein anhydrischer Gips mit einer ähnlichen Erhärtungsgeschwindigkeit wie die des Estrichgipses entstanden war. Auf diese Eigenschaften beschränken sich daher auch seine und meine Ausführungen. Während nun Rohland nach „besonderen Bedingungen“ suchte, um theoretisch die Bildung einer solchen Anhydritart zu erklären, hatte ich hervorgehoben, daß bei den in Betracht kommenden Temperaturen von 99—120°, nach den Ergebnissen der v. n't Hoff'schen Arbeiten deren Bildung ohne weiteres zu erklären sei. Dieser Punkt meiner „Bemerkungen“ wird nicht berichtigt.

4. Wenn Rohland<sup>5)</sup> zur Bildung des Estrichgipses beide anhydrischen Modifikationen des Gipses<sup>6)</sup> annimmt, so ist dies im Widerspruche mit seinem Satze<sup>7)</sup>: „daß das wasserfreie Calciumsulfat etwa von 130° an bis zur beginnenden Zersetzung eine chemische Verbindung darstellt, welche bei wachsender Temperatur eine stetige Veränderung

<sup>5)</sup> l. c. S. 1229 letzter Absatz.

<sup>6)</sup> Anhydrit und den „löslichen Anhydrit“ v. n't Hoff's.

<sup>7)</sup> Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, 2, S. 189; Der Stuck und Estrichgips, S. VII und 70. l. c. S. 1896.

ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften erfährt“<sup>8)</sup> und weiter mit den Angaben v. n't Hoff's<sup>9)</sup>: „diese Auffassung, daß der Estrichgips kein einheitliches Produkt sei, sondern eine Mischung der beiden Anhydritformen, fand sich jedoch nicht bestätigt; vielmehr scheinen die beiden Formen durch eine ununterbrochene Reihe von Zwischengliedern verbunden zu sein.“

5. Die eben erwähnte Annahme Rohland's, der Estrichgips bestehe aus einer Mischung der beiden verschiedenen Anhydritformen, die von v. n't Hoff genau untersucht und dargestellt worden sind, widerspricht, glaube ich, seinen Worten<sup>10)</sup>, daß im Kolonnenapparat „nicht irgend eine anhydrische Modifikation des Gipses, wie sie v. n't Hoff und seine Schüler in Laboratoriumsversuchen dargestellt haben, sondern Estrichgips mit allen Eigenschaften eines solchen“ entstanden sei.

Den vorliegenden Meinungsaustausch erachte ich nun für meine Person als beendet, da, solange von der einen oder anderen Seite nicht neues experimentelles Material beigebracht werden kann, die Polemik zu einem einfachen Wortwechsel zu verflachen droht.

<sup>8)</sup> Übereinstimmend dem Sinne nach mit 2), Absatz 2 der Rohland'schen „Berichtigung“; wörtlich in Abegg's Handbuch II, 2, S. 136 wiederzufinden.

<sup>9)</sup> Z. physikal. Chem. 45, 301 (1903).

<sup>10)</sup> l. c. S. 1228.

## Referate.

### I. I. Allgemeines.

**Nasini, Anderlini und Levit. Radioaktivität der Soffioni in Toscana.** (Gaz. chim. ital. 37, I, 218.)

Schon vor einigen Jahren haben Verff. gefunden, daß die aus den Soffioni in Toscana entwickelten Gase, vielleicht die reichsten Quellen für Helium in der Welt sind. Diese Gase müssen demnach stark radioaktiv sein, und in der Tat haben Verff. gefunden, daß sie unter allen von ihnen studierten gasförmigen Exhalationen der Mineralquellen Italiens (von denjenigen der Albanoschlämme abgesehen) die radioaktivsten sind. Da diese Gase für industrielle Zwecke in Röhren geleitet werden, ist ihr Studium leicht geworden, und Verff. haben sich einem näheren Studium dieser Gase zugewandt. Die gewonnenen Resultate werden bald veröffentlicht werden. *Bolis.*

**Franz Fischer. Einiges über den Verlauf chemischer Reaktionen bei hoher Temperatur.** (Chem.-Ztg. 30, 1291 [1906].)

Den äußerst zahlreichen Abhandlungen über die immer mehr an theoretischer und praktischer Bedeutung gewinnende Chemie der hohen Temperaturen reiht Verf. eine weitere an, in der er die Bildung des Stickoxyds, des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons an der Hand einiger sehr anschaulicher, z. T. noch nicht veröffentlichter Versuche behandelt. Bezüglich des näheren Inhaltes der leicht verständlich geschriebenen Abhandlung müssen wir auf das Original verweisen, in dem sich auch

zahlreiche, übersichtliche Skizzen der beschriebenen Versuchsanordnungen befinden. *Liesche.*

**A. Heiduschka. Über das Verhalten einiger Stoffe bei tiefen Temperaturen.** (Ar. d. Pharmacie 244, 569—571. 21./10. [22./12.] 1906. München.)

Verf. teilt eigene Beobachtungen über den Einfluß tiefer Temperaturen auf Farbstoffe und andere Körper mit. Es mögen hier beispielsweise nur folgende genannt werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft zeigten keine Veränderungen: die alkoholischen Lösungen der Azofarbstoffe Chrysoidin, Bismarckbraun und Biebricher Scharlach, ferner von anorganischen Farbstoffen die Ultramarine (blau, rot, grün, gelb, violett), Berliner Blau, Turnbulls Blau, Thenards Blau, Cadmiumsulfid und Kupfercarbonat; auch die kolloidalen Lösungen Liquor Ferri oxydati dialysati, Liquor Aluminiumi aceticum, 1%ige Protargollösung und Milch erlitten hierbei keine Zersetzung, sie wurden nach dem Abkühlen auf —186° wieder vollständig klar. Farbenveränderung trat bei den alkoholischen Lösungen von Aurin, Pikrinsäure, Jodeosin, manchen Schwefelfarbstoffen u. a. ein. *Fr.*

**R. Abegg. Über die Fähigkeit der Elemente, untereinander Verbindungen zu bilden.** (Z. anorg. Chem. 50, 309—314. 31./8. [22./7.] 1906. Breslau.)

Der Verf. schließt an die von Tammann über das gleiche Thema veröffentlichte Arbeit (Z. anorg. Chem. 49, 113 [1906], ref. diese Z. 20, 526 [1907]) an

und prüft an dem von Tammann gesammelten Material die Brauchbarkeit seiner Theorie. Er findet im wesentlichen bestätigt, daß die Verbindungsfähigkeit der Elemente mit ihrer polaren Verschiedenheit wächst, und daß die Formeltypen sich um so mehr dem einfachen Valenzgesetz unterordnen, je größer die polare Verschiedenheit ist. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden.

*Sieverts.*

**Henri Moissan. Über die Destillation des Titans und über die Temperatur der Sonne.** (Bll. Soc. chim. Paris 30—36, 950 [1906].)

Verf. erhitzte 300 g Titan während 7 Minuten mit einem Strom von 1000 Amp. und 55 Volt. Die Dämpfe erschienen nach drei Minuten und wurden nach fünf Minuten reichlich. 118 g Titan wurden bei diesem Versuche verdampft. Es gelingt also, auch das Titan, obwohl sein Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ebenso wie das Eisen, Uran, Wolfram und Molybdän zu verflüchtigen.

Die Summe dieser Erfahrungen über die Destillation der Metalle und Metalloide führt zu einem wichtigen Schluß auf die Temperatur der Sonne, über deren Höhe Astronomen und Physiker noch wenig einig sind. Violle gibt sie zu 3000°, Wilson zu 6570° an. Nun ist die Höchsttemperatur des elektrischen Bogens von Violle auf etwa 3500° geschätzt worden. Alle bekannten Körper sind aber, wie die Versuche des Verf. zeigen, bei dieser Temperatur gasförmig. Folglich brauchte sich auch die Temperatur der Sonne, die diese Körper gasförmig erkennen läßt, nicht über 3500° zu erheben. Allerdings muß man den höheren, dort herrschenden Druck berücksichtigen. Jedenfalls ist aber die Sonnentemperatur viel niedriger, als ehemals angenommen wurde, und wird sich wahrscheinlich mehr den Werten Violles als denen Wilsons nähern.

*Herrmann.*

**Henri Moissan. Über die Schmelzung und Destillation von Nickel, Eisen, Mangan, Brom, Molybdän, Wolfram und Uran.** (Bll. Soc. chim. Paris 35—36, 944 [1906].)

Die Verflüchtigung aller in der Überschrift genannten Metalle im elektrischen Ofen gelang. Das Mangan ist das flüchtigste von allen; dann kommt das Nickel, dann das Chrom, das unter der Einwirkung eines Stromes von 500 Amp. und 110 Volt ruhig siedet. Die Schmelzung des Eisens bereitet Schwierigkeiten wegen des stürmischen Entweichens gelöster Gase. Sind diese entwichen, so verläuft die Schmelzung und Destillation im übrigen ruhig und gleichmäßig. Von allen Metallen der Gruppe des Eisens liegt der Schmelzpunkt des Wolframs am höchsten. Eine Tabelle gibt eine Übersicht über die aufgewendeten Energien, die Zeitdauer der Versuche und die destillierten Mengen der Metalle.

*Herrmann.*

### 1. 3. Pharmazeutische Chemie.

**G. Frerichs. Vorschläge für die Neuausgabe des deutschen Arzneibuches.** (Apothekerztg. 21, 937—939. 3./11. u. 952—953. 7./11. 1906. Berlin.)

Die Anforderungen, welche das jetzige Arzneibuch an die Menge des Rückstandes, der beim Erhitzen, Verbrennen und Verdampfen von festen Körpern und Flüssigkeiten verbleiben darf, stellt, sind außer-

ordentlich verschieden. Dabei läßt die Ausdrucksweise über die Flüchtigkeit der Stoffe manches zu wünschen übrig. An Stelle der Bezeichnungen: „flüchtig, vollkommen flüchtig, in der Wärme flüchtig, beim Erhitzen flüchtig, bei starkem Erhitzen flüchtig“ dürfte besser für alle Stoffe, die leichter als Wasser flüchtig sind, der Ausdruck „leicht flüchtig“ und für alle übrigen „beim Erhitzen flüchtig“ zu setzen sein. Die Aschenmengen aber sind ratsam dahin auszudrücken: „100 Teile dürfen nicht mehr als x-Teile Rückstand hinterlassen“. Wünschenswert erscheint es Verf. außerdem, für Apotheken nach dem Vorbilde des Herzogtums Braunschweig die Benutzung der analytischen Waage vorzuschreiben, und mit einem „Mehr wägen und weniger messen!“ tritt er der bisherigen Bevorzugung der Maßanalyse<sup>1)</sup> vor der Gewichtsanalyse entgegen. Die letztere empfiehlt er vor allem bei Eisen- und Alkaloidbestimmungen.

*Fr.*

**E. Rupp. Über Gehaltsbestimmungen von galenischen Präparaten des Arzneibuches.** (Ar. d. Pharmacie 244. 15./11. [3./10.] 1906. Marburg.)

Verf. behandelt in ausführlicher Weise die offiziellen Zubereitungen des Quecksilbers. Er teilt Vorschriften mit, welche er zur quantitativen Ermittlung von metallischem Quecksilber in Emplastrum Hydrargyri und Unguentum Hydrargyri cinereum, von Quecksilberoxyd in Unguentum Hydrargyri rubrum, von weißem Präcipitat in Ung. Hydrargyri album und von Quecksilberchlorid in den Sublimatpastillen nebst Verbandstoffen als brauchbar empfiehlt. Die ersten drei Präparate werden vorteilhaft nach Verf. mit L. Krauß veröffentlichter Methode<sup>2)</sup> bestimmt, die auf der Titration chlorionenfrier Mercurinitratlösungen mit  $\frac{1}{10}$ -n. Rhodanlösung beruht. Für die letzteren Präparate kommt die Bestimmung des metallisch abgeschiedenen Quecksilbers mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in Betracht, eine Methode<sup>3)</sup>, die Verf. neuerdings noch weiter vereinfacht hat.

*Fr.*

**S. Werr. Einiges über Reperkolation.** (Pharm. Ztg. 54, 888. 6./10. 1906. München.)

Fluidextrakte werden auf dem Wege der Perkolation gewonnen. Dieser bisherigen Art der Gewinnung derselben haftet folgender Nachteil an: Gewöhnlich werden 80—85 p. c. als erstes Perkolat für sich aufgefangen, die bis zur völligen Erschöpfung der Droge sich ergebenden Nachläufe aber zu einen dicken Extrakt eingedampft und Perkolat und Extrakt vereinigt und mit Hilfe des vorgeschriebenen Lösungsmittels auf das Gewicht der in Arbeit genommenen Droge gebracht. Geschieht das Eindampfen nicht mit Hilfe eines Vakuumapparates, dann geht der in den Nachläufen enthaltene Extraktivstoff des Vorteils des Perkolierens verlustig. Diesen Übelstand will Verf. durch das Verfahren der Reperkolation heben. Er empfiehlt besonders für den Großbetrieb das sogenannte Batteriesystem, wobei man stets eine Batterie von drei gleich großen Perkolatoren zum Ausziehen der gleichen Droge verwendet und das Perkolat von Nr. 1 — nicht 80—85% wie früher, son-

<sup>1)</sup> D. A.-B. IV., S. 16.

<sup>2)</sup> Berl. Berichte 35, 2016 (1902).

<sup>3)</sup> Archiv d. Pharmacie 243, 300 (1905).

dern nur etwa 30—35% — auf die Droge im Perkolator Nr. 2 und das Perkolat von Nr. 2 auf die im Perkolator Nr. 3 befindliche Droge gibt. Die Perkulationsnachläufe werden also nicht durch Eindampfen konz., sondern zum erneuten Auszuge einer frischen Portion Droge verwendet. Somit ist dieses neue Verfahren auch zur Gewinnung von Fluidextrakten aus Drogen, die ätherische Öle und sonstige flüchtige Stoffe enthalten, geeignet. Reperkolate werden sich nach Verf. Ansicht dort Eingang verschaffen, wo es sich um Raumsparnis, wie bei Militär, Marine usw. oder um möglichst große Wirkung bei kleiner Gabe handelt. *Fr.*

**G. Magri. Radioaktivität im Schlamm der Warmquellen der Bagni di Lucca.** (Ann. Soc. chim. Milano 12, 207.)

Verf. hat gefunden, daß der aus diesen Warmquellen gewonnene Schlamm radioaktiv ist, und daß unzweifelhaft in ihnen Thor und Radium enthalten ist. Die Gegenwart eines dritten radioaktiven Bestandteiles wurde weiter konstatiert; ob aber dieser Polonium ist, bleibt noch fraglich. *Bolis.*

**A. Gawalowski. Zum Nachweis von Saccharose und Milchzucker.** (Z. anal. Chem. 45, 620. September [Jul.] 1906. Raitz b. Brunn.)

Verf. nimmt gegenüber einer Veröffentlichung von Henry Leffmann (Chem.-Ztg. 30, 638 [1906]; Apothekerztg. 52 und Z. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins 29, 386), betreffend den Nachweis einiger Zuckerarten mittels Salzsäure und Sesamöl, die Priorität bezüglich dieser Methode für sich in Anspruch, unter Hinweis auf seine sieben Jahre zurückliegenden Mitteilungen hierüber (Z. anal. Chem. 38, 20 [1899]). *Wr.*

**E. Schmiz. Über Pentosen.** (Pharm. Ztg. 52, 167 bis 168. 27./2. 1907. Wiesbaden.)

Verf. gibt einen Überblick über das wichtigste auf dem Gebiete der Pentosen. Er erwähnt ihr Vorkommen im Pflanzenreiche, so die Pentosane, die Methylpentosen und unter letzteren die Rhamnose. Ferner streift Verf. die Theorie der Pentosenbildung, einmal die nach Cross, Bevan und Smith, durch Umwandlung der Hexosen zu Methylenpentosan, zum anderen die nach Neuberg, durch Polymerisation von  $5\text{CH}_2\text{O}$  zu  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ , gestützt durch den Nachweis von Pentose in der Rohformose, dem Kondensationsprodukte des Formaldehyds. Weiter erinnert Verf. an das Vorkommen der Pentosen im Tierkörper, an die Harnpentose, eine optisch inaktive Arabinose, wie an die Pentose des Pankreassaftes und des Leberproteins, die l-Xylose, gleichzeitig erwähnt er die Bildung von l-Xylose aus d-Glucuronsäure nach Salkowski und C. Neuberg, wie ferner die Bildung von d-Galaktose aus dem Cerebrin und aus den Protagonen der Nebenniere und Milz nach Thierfelder, wie schließlich die Umwandlung der d-Galaktose durch Oxydation wie Reduktion in zwei optisch inaktive Systeme nach Emil Fischer. Zum Schluß führt Verf. einiges über Pentosurie auf und nennt ferner die wichtigsten Pentosereaktionen, so die von Tollens, Jolles, Maquenne, Bial und E. Kraft. Pentose im Harn ist zuerst von E. Salkowski im Jahre 1892 nachgewiesen worden. Pentosurie hat mit dem eigentlichen Diabetes und seinen Folgeerscheinungen nichts zu tun. Künstliche Pentosenausscheidung im Harn kann

durch Genuß von reiner Pentose oder pentosanhaltigen Früchten eintreten. *Blumenthal* wie auch Verf. selbst fanden nach reichlichem Heidelbeergenuß Pentose bis zu 0,3% im Harn. *Fr.*

**M. Lubowski. Bornyval und dessen therapeutische Bedeutung.** (Sonderabdr. aus Allg. Med. Zentral-Ztg. 1906, 1—24. Wilmersdorf-Berlin.)

Verf. erstattet eine zusammenfassende Übersicht der Literatur über Bornyval der Jahre 1903/06. Er berichtet über die Geschichte, Darstellung, chemische, physikalische und pharmakologische Eigenschaften des Präparates, wie schließlich vorwiegend über dessen therapeutische Anwendung. Da bereits das Wesentlichste über Bornyval im Referatenteile dieser Z.<sup>1)</sup> erschienen ist, sei nur allen denjenigen, die sich für Bornyval näher interessieren, der Sammelbericht empfohlen. *Fr.*

**H. Emde. Zur Kenntnis der Kresole des Handels.** (Apoth.-Ztg. 22, 5. 2./1. 1907. Braunschweig. Mitgeteilt von H. Beckurts.)

Die Untersuchungen erstrecken sich zunächst auf Cresolum pur. liquifacuum Noerdlinger-Flörsheim, das nach Angabe des Fabrikanten durch ein Molekül Wasser verflüssigtes, reines, kristallisiertes Orthokresol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  ist. Verf. ermittelte den Kresolgehalt zu 88,60%. Das auf eine im Text näher beschriebene Art entwässerte Kresol Noerdlinger zeigte folgende Konstanten: Kp. 188—188,5° F. 30,4—30,6°, Erst.-Punkt 26,6—26,8°. Reines o-Kresol Kahlbaum besaß nach zweimaligem Destillieren den Kp. 188,5—190°, den F. 30,2° und den Erst.-Punkt 29—29,4°. Zur Unterscheidung des Phenols und der drei Kresole benutzte Verf. als Farbenreagens u. a. Natriumhypochlorit in Form von Liquor Natrii hypochlorosi. Kresol Noerdlinger nahm 2,085 Atome Brom auf und das Kresol Kahlbaum 1,997 Atome. Bei den Nitrierungsversuchen wurde m-Kresol nicht nachgewiesen. Die Untersuchung ergab keine Anhaltspunkte dafür, daß die betreffende Probe Cresolum pur. liquif. Noerdlinger außer o-Kresol und Wasser noch andere Bestandteile enthielt. *Fr.*

**H. Emde. Zur Kenntnis der Kresole des Handels.**

**H. Cresolum crudum.** Mitgeteilt von H. Beckurts. (Apothekerztg. 22, 104—106. 6./2. [24./1.] Braunschweig.)

Cresolum crudum des D. A.-B. wird durch fraktionierte Destillation aus dem Leicht- und Schweröl des Steinkohlenteers gewonnen. Es besteht meist zu mehr als 90% aus einem Gemenge der drei isomeren Kresole, und zwar nach K. E. Schulze schätzungsweise aus ca. 40% m-, 35% o- und 25% p-Kresol, den Rest bilden Wasser, Naphthalin, Pyridin und andere Stoffe. Die Kresole sind unter sich nicht gleichwertig. Von ihnen besitzt die m-Verbindung die größte Desinfektionskraft, die o-Verbindung die geringste; zudem ist die antiseptischste auch die am wenigsten giftigste. Schon aus diesem Grunde ist die m-Verbindung für den Gebrauch als Desinfektionsmittel wertvoller, als die p- und vor allem die o-Verbindung. Man muß also versuchen, ein möglichst o-kresolfreies und m-kresolreiches Präparat herzustellen. Das ist durch fraktionierte Destillation nach Raschig möglich;

<sup>1)</sup> Vgl. 17, 1378 [1904]; 18, 223, 1822 [1905], 20, 29 [1907].

es existiert bereits ein rohes m-Kresol im Handel, das zu ca. 60% aus m- und zu ca. 35% aus p-Kresol neben Feuchtigkeit, neutralen Ölen, Pyridin, Naphthalin usw. besteht. Ein solches Produkt hat vor dem bisherigen Cresolum crutum den weiteren großen Vorzug, daß sein wesentlicher Bestandteil, wie Verf. zeigt, hinreichend genau nach der Raschig'schen Methode bestimmt werden kann, so daß man ein Cresolum crutum von bestimmtem m-Kresolgehalt vorschreiben kann. Verf. schlägt sonach vor, den Artikel Cresolum crutum in der nächsten Ausgabe des D. A.-B. durch folgenden zu ersetzen: Cresolum crutum. — Rohes m-Kresol: Klare, gelbliche, beim Altern dunkelnde, brenzlich riechende, neutrale Flüssigkeit, in Wasser bis auf wenige Flocken, in Weingeist und Äther völlig löslich. Unterwirft man 50 g rohes m-Kresol aus einem Fraktionskölbchen von etwa 70 ccm Inhalt der Destillation, so sollen zwischen 199 und 204° mindestens 48 g übergehen. Zur Bestimmung des m-Kresolgehaltes . . . . . folgt Vorschrift. — 0,5 ccm rohes m-Kresol sollen sich beim Schütteln mit 300 ccm Wasser und 0,5 ccm Eisenchloridlösung hergerviolett färben. *Fr.*

**J. Herzog.** Vorschläge, betreffend die Aufnahme eines neuen „Cresolum crutum“ in das deutsche Arzneibuch. (Mitg. von H. Thoms. Apothekerztg. 22, 77—78. 26./1. 1907. Berlin.)

Das bisherige Cresolum crutum erwies sich in seiner Zusammensetzung und Wirkung als ungleichwertig. Geeigneter ist ein nach den Angaben der Verff. hergestelltes Kresolgemisch, das möglichst frei von o-Kresol und Verunreinigungen ist und folgende Beschaffenheit besitzt: Klare, rotgelbe Flüssigkeit, Kp. 198—202°, m-Kresolgehalt 56,89%, fast frei von Naphthalin und Kohlenwasserstoffen, klar löslich in Wasser im Verhältnis 1,8:100. Das neue Präparat besitzt eine hohe Desinfektionskraft und ist relativ ungiftig für Menschen. Es erfüllt die Anforderungen des D. A.-B. in jeder Weise und ist bei seinem billigen Preise geeignet, die teuren Kresolpräparate zu ersetzen. Die neue in Vorschlag gebrachte Fassung des Artikels „Cresolum crutum“ für das D. A.-B. ist im Text S. 78 ersichtlich. *Fr.*

**F. Zernik.** Jodofan. (Mitg. von H. Thoms. Apothekerztg. 22, 96—97. 2./2. 1907. Berlin.)

Das Wundantiseptikum Jodofan der Firma Horowitz-Berlin wird nach einem zum Patent angemeldeten Verfahren durch Einwirkung von Jod auf Dioxybenzol (Resorcin) gewonnen. Verf. untersuchte genanntes Präparat und ermittelte 15,46% Wasser, 0,25% Asche und 4,08% Jod. Berechnet für  $C_6H_8J(OH)_2 \cdot HCHO$ : 47,75% Jod und bei Annahme von  $C_6H_8J(OH)_2 \cdot HCHO + 2H_2O$ : 42,04% Jod und 11,93% Wasser. Nach Verfs. Untersuchungen kann Jodofan unmöglich die ihm zugeschriebene Zusammensetzung haben. Außerdem scheint Jodofan in ganz ungleichartiger Zusammensetzung in den Handel zu kommen. *Fr.*

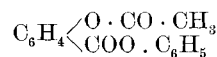
**F. Zernik.** Migrophen. Mitgeteilt von H. Thoms (Apothekerztg. 22, 134—135. 16./2. Berlin.)

Migrophen ist ein Migräninersatzmittel der Firma Siccio, G. m. b. H., Berlin. Es soll eine Verbindung von Chinin mit Lecithin darstellen und die Wirkung beider Substanzen vereinigen. Nach „Pharm. Ztg.“ 1906, 374“ enthält Migrophen 90% Chininsulfat und 10% Lecithin. Verf. bestätigt diesen

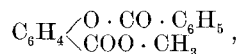
Befund, kann jedoch genanntes Präparat nicht als eine Verbindung im chemischen Sinne des Wortes bezeichnen. *Fr.*

**F. Zernik.** Vesipyrrin. Mitgeteilt von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 152—153. 23./2. 1907. Berlin.)

Vesipyrrin ist ein neues Antirheumaticum und Harn-desinfiziers der Chemischen Werke Reiherstieg, G. m. b. H., Hamburg. Das Präparat stellt ein acetyliertes Salol dar und wird durch Acetylierung von Phenylsalicylat gewonnen. Es besitzt die Formel



und ist dem Benzosalin, dem Benzoylsalicylsäuremethylester:



isomer. Verf. untersuchte das Vesipyrrin und ermittelte u. a. folgendes: Weißes Pulver von schwachem, an Essigsäure erinnernden Geruch; fast geschmacklos; F. 97°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. in Äther. Identitätsreaktionen usw. sind im Text ersichtlich. *Fr.*

**Novaspirin.** (Sammelbericht aus Pharm. Ztg. 52, 213. 13./3. 1907. Berlin.)

Novaspirin, der Disalicylsäureester der Methylen-citronensäure wird von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld hergestellt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylen-citronensäure entsteht das Dichlorid der letzteren, welches mit Salicylsäure unter Abspaltung von Salzsäure das Novaspirin gibt. Novaspirin ist ein weißes, geruchloses Pulver von schwach säuerlichem Geschmack, leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, nahezu unlöslich in Wasser. Es enthält 62% Salicylsäure. Beim Stehen mit Wasser, leichter durch Einwirkung von Alkalien, wird es in seine Komponenten gespalten. Es entwickelt beim Erhitzen im Reagensrohr Formaldehyd, das durch Phloroglucin oder mit ammoniakalischer Silberlösung befeuchtete Papierstreifen nachgewiesen werden kann. Wird Novaspirin mit etwas Natronlauge erwärmt und überschüssige Salzsäure zugegeben, so scheiden sich feine Krystallnadeln von Salicylsäure ab, die in bekannter Weise identifiziert werden. Über die Indicationen, die Pharmakologie, wie die Dosierung des beschriebenen Präparates, gibt der obenerwähnte Sammelbericht näheren Aufschluß. *Fr.*

**H. W. Wiley.** Allgemeine Ergebnisse der Untersuchungen über die Wirkung von Salicylsäure und Salicylaten auf die Verdauung und Gesundheit. (Bureau of Chemistry, U. S. Dept. of Agriculture, Zirkular Nr. 31, August 1906.)

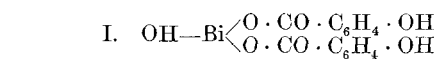
Wie mit Borsäure und Borax, so hat das chemische Bureau auch mit Salicylsäure und deren Salzen praktische Nährversuche angestellt. Von den dabei erhaltenen Ergebnissen sei folgendes mitgeteilt: Die Zuführung von Salicylsäure hat zunächst stimulierende Wirkung auf die Absorptionsvorgänge in bezug auf die Nahrungsstoffe. Auch eine Appetitzunahme ist bei der Mehrzahl der Personen zu verzeichnen. Die Entwicklung von Hunger könnte, allein in Betracht gezogen, zu dem Schluß führen, daß die Salicylsäure ein dauernd stimulierendes

Mittel sei; dies ist jedoch nicht der Fall. Das Hungergefühl ist in einzelnen Fällen von Schwere und Unbehagen in der epigastrischen Gegend begleitet, die jedoch keine großen Unbequemlichkeiten verursachen, und in der Mehrzahl der Fälle nimmt das gesteigerte Verlangen nach Nahrung bald ab. In fast allen Fällen war eine Gewichtsabnahme zu beobachten, welche beweist, daß die scheinbare Stimulierung nicht von entsprechendem Aufbau von Körpergeweben begleitet ist. Die Zerstörung der Körpergewebe geht vielmehr in stärkerer Weise vor sich als ihr Aufbau. Im ganzen sind die Wirkungen der Salicylsäure als ungünstig zu bezeichnen.

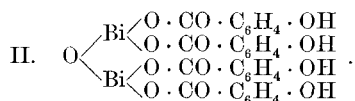
D.

**F. Zernik. Bismutum bisalicylicum.** Mitgeteilt von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 117 bis 118. 9./2. 1907. Berlin.)

Im D. A.-B. ist Bismut. subsalicylicum, das Monosalicylat, von der Formel  $O = Bi - COO \cdot C_6H_4OH$ ,  $Bi_2O_3 = 64,31\%$ , aufgenommen. Beckurts versuchte, das Trisalicylat von der Formel  $(C_6H_4 \cdot OH \cdot COO)_3 \cdot Bi$ ,  $Bi_2O_3 = 37,56\%$  herzustellen. Das Trisalicylat ist jedoch nach Angaben des D. R. P. Nr. 168 408, vom 1./7. 1905 der Chem. Fabrik von Heyden-Radebeul bei Dresden nicht existenzfähig, es stellt vielmehr ein Gemisch aus einem Disalicylat mit freier Salicylsäure vor. — Das Disalicylat — v. Heyden, Bismutum bisalicylicum, soll nach Angaben der Herstellerin folgende Zusammensetzung besitzen:



oder



Es berechnet sich für I.: 46,54%  $Bi_2O_3$  und 55,26% Salicylsäure, für II.: 47,39%  $Bi_2O_3$  und 56,28% Salicylsäure. Verf. fand dagegen: 50,70%  $Bi_2O_3$  und 50,86% Salicylsäure. Es stellt somit das Bismutum bisalicylicum noch kein reines Präparat dar, ist vielmehr noch mit etwas basischem Salz vermischt.

Fr.

**Pittylum. (Pix methylenata.)** (Sammelbericht aus Pharm. Ztg. 52, 213. 13./3. 1907. Berlin.)

Pittylum ist ein Kondensationsprodukt des officinellen Holzteers (Pix liquida) mit Formaldehyd. Es wird im Dresdener chemischen Laboratorium Lingner in Dresden hergestellt. Der officinelle Nadelholzteer wird bei möglichst niedriger Temperatur unter Zusatz von Kondensationsmitteln behandelt. Das Reaktionsprodukt löst man in Alkali und fällt es nach dem Filtrieren mit verd. Schwefelsäure aus. Das Präzipitat wird abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Die Ausbeuten schwanken je nach der Art des Teers zwischen 70 und 90% des angewendeten Teers (D. R. P. 161 939, Auslandspatente). Pittylen ist ein lockeres, amorphes Pulver von gelbbrauner Farbe und schwachem, kaum noch an Teer erinnernden Geruch, der in Salbengemischen usw. fast ganz verschwindet und durch geeignete Zusätze vollkommen verdeckt werden kann. F. 117—119°. Es ist in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, charakteristisch ist seine leichte Löslichkeit in verd. Laugen und Seifen-

lösungen. — Ferner gibt es eine wasserlösliche Verbindung des Pittylens, wodurch sein Anwendungsgebiet erweitert wird. Pittylen wird in Form von Streupulver, Pasten, Salben, Seifen, Pinselungen usw. verwendet. Es dient für sich allein und in Verbindung mit anderen Mitteln, wie Zinkoxyd, Schwefel, Salicylsäure usw. zur Heilung von chronischen Ekzemen usw.

Fr.

**II. Zikel. Hygiopon.** (Pharm. Ztg. 51, 1011. 10./11. 1906.)

Hygiopon ist eine goldbraune, dünnflüssige Substanz von gallapfelähnlichem, herzhaftem, nicht unangenehmem Geschmacke und chlorähnlichem Geruche. Es ist in chemischer Hinsicht ein auf elektrischem Wege hergestelltes Eisenpräparat, dessen feinst verteiltes Eisen durch sein besonderes Verhalten an die organische Bindungsform im menschlichen und tierischen Körper erinnert. Das Präparat ist chlorhaltig, es ist mit Wasser mischbar, dagegen nicht mit Alkohol und Milch. D. 1,205. Es wirkt appetitanregend und dient als allgemeines Kräftigungsmittel.

Fr.

**J. Kochs. Hesses Equirin.** Mitgeteilt von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 106—107. 6./2. 1907. Berlin.)

Equirin ist ein Schutzmittel für das Vieh gegen Stechfliegen usw., ein Ersatzmittel für das unangenehm riechende Franzosenöl. Es gelangt durch die Firma G. M. Hesse-Pausa (Sachsen) in den Handel. Nach Verf. Untersuchungen enthält Equirin eine konz. Abkochung bitterer Kräuter, vornehmlich von Absinth, ob noch andere Zusätze stattgefunden haben, konnte mit Sicherheit nicht festgestellt werden.

Fr.

**J. Kochs. Broyella nostra.** Mitgeteilt von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 106. 6./2. 1907. Berlin.)

Broyella nostra ist eine Salbe zur Heilung von Wunden, Linderung von Gicht usw. — Sie wird durch Dr. Schumann, Berlin SO., Rosen-Apotheke, zum Preise von 1 M pro 30 g-Kruke vertrieben. Nach Verf. Untersuchungen ist Broyella nostra eine Harzsalbe von der Art wie Unguentum basilicum.

Fr.

**Hans Telle. Über Kamala und Rottlerin.** (Ar. d. Pharmacie 244, 441—485. [27./10. [25./9.] 1906. Leipzig.)

Verf. gewann aus 1 kg Kamala, Pharmakopoeware, der Firma Caesar und Loretz, Halle, nach dem von ihm modifizierten Andersonschen Verfahren 100—120 g Rottlerin von folgenden Eigenschaften: lachsfarben, krystallisierbar aus Benzol — je nach der Konzentration der Lösung — in feinen Nadeln bzw. in Platten F. 203—204°, löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, Befund der Elementaranalyse:  $C_{11}H_{10}O_3$ , Formel vermutlich das Dreifache, Molekulargewicht 486; durch Einwirkung von Barythydrat auf Rottlerin entstehen 10—15% Methylphloroglucin neben  $\psi$ -Rottlerin (Telle). Durch Digestion des Rottlerins mit 15%iger NaOH und Zinkstaub traten folgende Spaltungsprodukte auf: Methyl-, Dimethylphloroglucin, eine Säure vom F. 185—185,5°, Hydrozimt- und Essigsäure. Bei Verwendung von nur 2% NaOH und Zinkstaub konnte außerdem Trimethylphloroglucin nachgewiesen werden. Das Rottlerin schließt sich sonach hinsichtlich des Aufbaues seines Moleküls

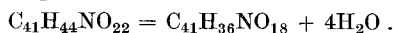
und seiner pharmakologischen Eigenschaften der Filixsäurereihe an. *Fr.*

**H. Thoms.** Über das Rottlerin. (Ar. d. Pharmacie **244**, 7./11. 1906. [22./12. 1906]. Berlin.)

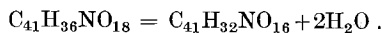
Verf. teilt mit, daß um dieselbe Zeit wie H. Telle<sup>1)</sup>, sein Schüler Hermann über Rottlerin gearbeitet hat<sup>2)</sup>. Auch letzterer hat bei der Aufspaltung des Rottlerins Methyl- und Dimethylphloroglucin sowie Zimtsäure gefunden. Hermann setzt seine Studie weiter fort. *Fr.*

**W. Wollenweber.** Über Filixgerbsäure. (II. Mitteilung.) (Ar. d. Pharmacie **244**, 466—480. 27./10. [25./9.] 1906 Leipzig.)

Die Gerbsäure des Filixrhizoms ist sehr zur Anhydridbildung befähigt. 1. Natürliche Filixgerbsäure = Protofilixgerbsäure, sehr leicht löslich in Wasser; lufttrocken  $C_{41}H_{48}NO_{24}$ , bei 100° in  $C_{41}H_{44}NO_{22} + 2H_2O$ . — 2. Filixgerbsäureanhydrid = Reichsche Filixgerbsäure, in kaltem Wasser sehr wenig löslich, entsteht aus der ersteren durch Erhitzen auf 125° oder durch Bleifällung, durch Abgabe von 4 Mol.  $H_2O$ :



3. Zweites Filixgerbsäureanhydrid, in  $H_2O$  unlöslich, entsteht aus dem vorhergehenden bei 148° durch Abgabe von 2 weiteren Molekülen  $H_2O$ :



Im ganzen gibt also reine lufttrockene Protofilixgerbsäure beim Erhitzen bis auf 148° acht Moleküle Wasser ab. *Fr.*

**A. R. L. Dohme und Hermann Engelhardt.** Sandelholzöl. (Transactions Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Die Verff. haben die Beobachtung gemacht, daß Öl, welches sie in ihren eigenen Laboratorien aus echtem Sandelholz destilliert hatten, der in der U. S. Pharmakopöe VIII enthaltenen Beschreibung nicht entsprach, und haben daraufhin die Destillationsprodukte von 13 von ihnen selbst importierten Arten Holz kritisch untersucht. Die dabei erhaltene Ausbeute stellte sich auf 3,95—6,18%, das Sägemehl ergab nur 2,26%. Diese Ausbeuten sind erheblich größer als die von Gildemeister und Hoffmann angegebenen, nämlich 3—5%. Verff. teilen ferner die bei den Untersuchungen für die verschiedenen Öle erhaltenen Konstanten mit und schließen mit dem Vorschlag, daß das Öl ein spez. Gew. von 0,965—0,980 bei 25° haben, 91—92% Santolöl enthalten und in höchstens der fünffachen Menge von 70%igem Alkohol bei 25° vollkommen löslich sein soll. *D.*

**Frank Rabah und Edward Kremers.** Einige neue Artemisiaöle. (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Verff. haben Proben von verschiedenen im vergangenen Sommer in South Dakota destillierten Artemisiaölen untersucht und teilen die dabei ermittelten physikalischen und chemischen Konstanten mit. *D.*

<sup>1)</sup> Ar. d. Pharmacie **244**, 441 ff. 1906; vgl. vorst. Referat.

<sup>2)</sup> Vgl. diese Z. **19**, 1653 (1906).

**Kurt Lewinsohn.** Über das Myrrhenöl. Mitgeteilt von H. Thoms. (Ar. d. Pharmacie **244**, 412 bis 435. 7./11. [27./10.] 1906. Berlin.)

Die wechselnde Zusammensetzung des Myrrhenöls ist abhängig von der Herkunft des Harzes und der Darstellungsweise und des Alters des Öles. Verf. ermittelte folgende Bestandteile des Myrrhenöls: Eugenol, Cuminaldehyd bis zu 1% und geringe Mengen m-Kresols. Durch fortgesetztes Fraktionieren über Natrium im Vakuum entstehen verschiedene Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C_{10}H_{16}$ : Pinen, Dipenten, Limonen wie noch ein anderer zur Limonengruppe gehöriger Kohlenwasserstoff vom Drehungsvermögen + 80°, vermutlich eine Übergangsstufe von Limonen zum Dipenten vorstellend. Ferner erhielt Verf. zwei Sesquiterpene der Formel  $C_{15}H_{24}$ , DD 0,926 bzw. 0,911 und dem Kp. 163° bei 12 mm bzw. 151° bei 15 mm Druck; eins davon scheint dem Cadinen sehr nahe zu stehen. Ältere Myrrhenöle reagieren infolge der Anwesenheit freier Essig- und Palmitinsäure sauer und enthalten ein Harz, das durch Reduktion in einen Kohlenwasserstoff übergeht, dessen Salzsäureanlagerungsprodukt mit Cadinendihydrochlorid identisch zu sein scheint. *Fr.*

**Kobert.** Die Giftigkeit der Ricinussamen. (Pharm. Ztg. **51**, 1062. 1./12. 1906. Rostock.)

Verf. hält Ricinussamen nicht für ungiftig. Es tritt allerdings bei einer allmählichen Steigerung der Dosis bei manchen Tieren wie auch Menschen eine gewisse Immunität ein. Weitere Bedenken bringt Verf. einer ev. direkten Verwendung der Preßkuchen von Ricinus spectabilis entgegen, weil das Spectabilis-Ricin dem aus Ricinus communis hergestellten an Giftigkeit nicht nachsteht. Es kann also nicht daran gedacht werden, Samen von Ricinus spectabilis als ungefährliches Ersatzmittel der gewöhnlichen Ricinussamen für Verseifungsprozesse von Fetten in Seifenfabriken oder als Viehfutter einzuführen. Durch strömenden Wasserdampf läßt sich dagegen das grobe Pulver aller Ricinussamen entgiften, ohne den Futterwert der darin enthaltenen Eiweißstoffe zu beeinträchtigen. *Fr.*

**Russell W. Moore.** Neue Analysen von Asa foetida. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 627 [1906].)

Im Verfolg einer früheren Mitteilung (J. Soc. Chem. Ind. **18**, 987 [1899]) werden diese neuen Resultate zur Ergänzung jener mitgeteilt. Bei einem Maximum von 65,15% und einem Minimum von 9,35% Harz wurde der Durchschnittsgehalt von 142 Mustern zu 31,45% ermittelt. Diese Differenzen zeigen zur Genüge die Notwendigkeit einer Gehaltsprüfung der Asa foetida. *Nh.*

**J. Kochs.** Anjuna-Balsam. Mitt. v. H. Thoms. (Apothekerztg. **22**, 266. 3./4. 1907. Berlin.)

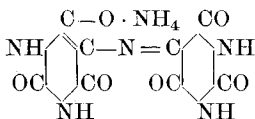
Anjunabalsam ist ein Hautpflagemittel. Der Fabrikant ist Albert Herzberg, Berlin SO. Nach Verfs. Untersuchungen ist genannter Balsam, der in Tuben in den Handel gelangt, eine parfümierte, schwach rosa gefärbte Mischung eines Seifencremes und einer mittels Traganth hergestellten Ölemulsion. *Fr.*

**Joseph L. Turner und Chas. E. Vanderkleed.** Die Bestimmung von Phosphor in phosphorhaltigem Harz und anderen pharmazeutischen Präparaten. (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. Sept. 1906; advance sheet.)

Verff. oxydieren die vorhandenen organischen Stoffe nach der Kjeldahlschen Methode, verwandeln den Phosphor mittels Salpetersäure in Phosphorsäure und bestimmen ihn als Magnesiumpyrophosphat. D.

**Hermann Führer. Beitrag zur Kenntnis der Thalleiochinreaktion.** (Ar. d. Pharmacie **244**, 602—622. 20./10. [22./12.] 1906. Wien.)

Fügt man zur wässrigen Lösung eines Chininsalzes Chlorwasser und nachher Ammoniak in bestimmtem Verhältnis, so erhält man eine smaragdgrüne Lösung oder einen dunkelgrünen Niederschlag. Den unter gewissen Bedingungen bei dieser Reaktion entstehenden Niederschlag studierte R. Brandes eingehender und nannte ihn Thalleiochin. Nicht nur das Chinin, sondern auch das Cuprein gibt genannte Reaktion. Die Thalleiochinreaktion des Chinins ist auf das p-Oxychinolin zurückzuführen. Verf. studierte das Wesen genannter Reaktion näher. Nach ihm entspricht am besten die nachstehende Formel der jetzigen Kenntnis der Eigenschaften des Thalleiochinolins:



Fr

**H. Matthes und Otto Rammstedt. Beiträge zur Kenntnis und Wertbestimmung der narkotischen Extrakte.** (Pharm. Ztg. **51**, 1031—1033. 21./11. 1906. Berlin.)

Verff. prüften die Thomssche Alkaloidbestimmungs-(Kaliumwismutjodid-)methode<sup>1</sup>) beim Cocaextrakte und die Thomssche Methode zur Bestimmung des Gerbstoffes und Säuregehaltes des Belladonnaextraktes<sup>2</sup>) unter gleichzeitiger Anwendung auf das Bilsenkrautextrakt nach. Die erste Methode genannten Autors lieferte gute, mit der Merckschen Methode übereinstimmende Resultate. Die Gerbstoffbestimmungsmethode beweist jedoch nach ihrer Meinung nicht viel. Sie gibt weder den wirklichen Gerbstoffgehalt an, noch wichtige Anhaltspunkte für die zweckmäßigste Bereitung der Extrakte. Die Untersuchung narkotischer Extrakte usw. wird sich sonach zurzeit hauptsächlich auf eine möglichst genaue Bestimmung des Alkaloidgehaltes und die E. Dieterichschen Identitätsreaktionen<sup>3</sup>) erstrecken müssen. Fr.

**H. M. Gordin. Einige Alkaloidbestimmungen.** (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Nach Ansicht des Verf. sind die meisten in der U. S. Pharmakopöe VIII angegebenen Bestimmungsmethoden zweckmäßig, einige sind aber entweder überhaupt ungeeignet oder so kompliziert, daß sie keine übereinstimmenden Resultate in der Hand verschiedener Chemiker liefern. Die für Aconit und Ipecacuanha angegebenen Methoden liefern Flüssigkeiten, welche nicht filtriert werden können. Die Methoden für die Untersuchung von Physostigma- und einigen anderen Extrakten sind zu kompliziert.

Verf. schlägt deshalb Methoden vor, die zwar nicht ganz neu sein mögen, aber in der von ihm beschriebenen Weise seiner Meinung nach nicht durchgeführt worden sind. Er vermeidet die Verdampfung ätherischer Lösungen zur Trockne und verwendet ein fixes Alkali an Stelle von Ammoniak, das sich von dem benutzten Äther nur mit Schwierigkeit ab scheiden läßt. Äther allein kann nicht als Lösungsmittel benutzt werden, da er etwas Wasser aufnimmt, welches seinerseits einen Teil des fixen Alkalis auflöst. Der Aufsatz enthält sodann eine ausführliche Beschreibung der Anwendung der Methoden des Verf. bei der Untersuchung von Aconitwurzel, Ipecacuanhawurzel, sowie von flüssigen Extrakten von Aconit, Kakao, Belladonnawurzel, Ipecacuanha, Pilocarpus, Cinchona und Physostigma. D.

**G. Barger und H. H. Dale. Die Mutterkornalkaloide.** (Ar. d. Pharmacie **244**, 550—555. 15./11 [16./10.] 1906. Herne Hill, London.)

Verff. haben sich, unabhängig von Kraft<sup>1</sup>), mit der Untersuchung des Mutterkorns beschäftigt. Die Resultate Krafts stimmen mit denen der Verff. dahin überein, daß im Mutterkorn zwei nahe verwandte Alkaloide vorkommen: 1. das Ergotin (nach Tanret-Sekalin, Jakobj); 2. das Ergotoxin (in dem amorphen Ergotin von Tanret enthalten) bzw. Hydroergotin (Kraft). Verff. haben nun den letzterwähnten Stoff um einen Monat früher beschrieben als Kraft und glauben, den Namen „Hydroergotin“ verwerfen zu müssen, weil Krafts Auffassung über die Beziehung des Ergotoxins zum Ergotin eine irrümliche sei. Verff. formulieren<sup>1</sup>) das Ergotin (als wahrscheinlich):  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$  und nicht  $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_6$  (Tanret), 2. das Ergotoxin:  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_3$ , event. auch  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_3$ . Fr.

**H. M. Gordin und W. H. Harrison. Die Ausscheidung von Morphin aus seiner Glycerinlösung.** (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Die Tatsache, daß Morphin aus Glycerinlösung durch alkalische Carbonate nicht ausgefällt wird, macht seine Ausscheidung schwierig. Selbst überhitzter Dampf entfernt das Glycerin nur bei Temperaturen, welche das Morphin zerstören. Die Anwendung von Bleioxyd hat keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. Die besten Resultate sind von Verf. erzielt worden, indem sie die Lösung mit einer normalen Jodlösung behandelten, mit Wasser auf ungefähr die dreifache Menge des ursprünglichen Volumens verdünnten und über Nacht stehen ließen. Es schieden sich dann ungefähr 80% des Morphins in Form der charakteristischen Krystalle von Morphintrijodid ab. Die Krystalle wurden mit Wasser, dem eine geringe Menge von Wagners Reagens zugesetzt war, gewaschen und durch Zusatz einiger Kubikzentimeter einer 10%igen Schwefelsäurelösung aufgelöst. Selbst wenn man mit einer großen Menge Glycerin zu arbeiten beginnt, erhält man das Alkaloid schließlich in nur einigen Kubikzentimetern einer vollkommen glycerinfreien Flüssigkeit. Setzt man darauf einen geringen Überschuß von Kaliumcarbonat zu und erhitzt auf ungefähr 100° ein oder

<sup>1</sup>) Ber. pharm. Ges. **15**, 85 (1905).

<sup>2</sup>) Dieselben **13**, 240 (1903).

<sup>3</sup>) Helfenb. Ann. **275**, 50 (1891).

<sup>1</sup>) Ar. d. Pharmacie **244**, 336 (1906).

zwei Minuten lang, so krystallisiert das Alkaloid innerhalb einer halben Stunde aus. D.

**Chas. E. Vanderkleed. Die Untersuchung von Salben, enthaltend Extrakte von Belladonna. Stramonium oder Henbane.** (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Der Verf. rührt die Salbe mit nach und nach zugesetztem Äther um, schüttelt den Äther mit verd. Schwefelsäure aus, setzt starkes Ammoniakwasser zu, schüttelt mit nach und nach zugesetztem Chloroform aus, verdampft die Chloroformlösung, löst in  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure auf und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. Pottaschelösung unter Benutzung eines Jodeosin-indicators. D.

**Frank R. Eldred und W. C. Bartholemew. Eine einfache Untersuchungsmethode für Pepsin.** (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Die von den Verff. vorgeschlagene Methode beruht auf der Bildung von Pepton und Albumosen in Lösungen und Suspensionen von Eialbumin während bestimmter Zeit. Des weiteren enthält der Aufsatz vergleichende Analysenresultate von Pepsinen des Handels, zu welchen Verff. nach ihrer Methode und den in der U. S. Pharmakopöe VII und VIII angegebenen Methoden gekommen sind. D.

**C. Reichard. Über den Nachweis und die Reaktionen des Santonins.** (Pharm. Ztg. 52, 88—89. 30./1. 1907. Berlin.)

Der Santoninnachweis ist mit reinem Santonin auszuführen. Aus Gemengen würde sonach das Santonin zunächst zu isolieren sein. Eine alkoholische Santoninlösung, mit Ätzkali unter Schütteln erwärmt, zeigt deutliche aber unbeständige Carminrotfärbung; Ammoniak erzeugt im gleichen Falle eine rötliche Färbung, die beim Entfernen der Wärmequelle in Farblos übergeht, aber, entgegen der ersteren, noch nach tagelanger Einwirkung beim Erhitzen wieder eintritt. Santonin färbt sich mit Schwefelsäure in der Kälte nach 12—15 Stunden schwach blau, in der Wärme sofort stark blau. Das Blau geht später, wie bei der Färbung durch Ätzkali, in Gelb über. Salpetersäure erzeugt mit Santonin keine Farbenreaktion. Verreibungen von Santonin und Quecksilberverbindungen ergeben folgendes: Ein Gemisch des ersteren mit Quecksilberchlorid färbt sich mit Schwefelsäure erst beim Erwärmen gelblich-schwarzlich, während das Oxydulnitrat bereits mit kalter konz. Schwefelsäure sofort eine intensive Schwärzung erzeugt. Erwärmt man ein Gemenge von Santonin, Quecksilberchlorid und starker Kalilauge, so geht das bekannte Oxydgelb in die orangefarbene Färbung über, beim Erkalten wechselt das Farbenspiel. Beim Erhitzen einer Verreibung von Santonin mit Quecksilberchlorid und konz. Ammoniak tritt erst beim Erwärmen schwache Gelbfärbung ein. — Fügt man ferner zu kleinen, durchsichtigen Kupfervitriolkrystallen etwas Santonin und einige Tropfen konz. Schwefelsäure Ia, so tritt eine lebhafte Bläue der Kupfervitriolkrystalle ein. Kupferchlorür verhält sich ähnlich. Eine innige Verreibung von Santonin und Wismutsubnitrat färbt sich nach dem Zufügen eines

Tropfens kalter Schwefelsäure fast augenblicklich tiefblau. Ein Gemisch von Santonin und Diphenylamin reagiert mit Santonin und Schwefelsäure in der Kälte nicht, beim Erwärmen jedoch nimmt die Masse eine intensiv rotbraune Färbung an. Fr.

**A. Brüning. Über Protargol und seine Lösungen.** (Pharm.-Ztg. 52, 126—127. 13./2. Düsseldorf.)

Die bei Protargol wahrgenommene Reizwirkung wurde bisher auf die wechselnde chemische Zusammensetzung (Silbergehalt) zurückgeführt. Verf. prüfte diese Annahme auf ihre Richtigkeit an zehn Protargolproben verschiedenster Bezugsquellen. Er ermittelte den Wasser-, Silber- und Chlorgehalt. Der Silbergehalt, ca. 8,20% im Mittel, wies praktisch belanglose Schwankungen, bis zu 0,22%, auf. Größeren, jedoch auf Grund klinischer Versuche unächtigen Schwankungen unterlag der Feuchtigkeitsgehalt. Den geringen therapeutisch ebenfalls bedeutungslosen Chlorgehalt führt Verf. auf die Anwesenheit von NaCl zurück. An denselben Präparaten wurde außerdem von medizinischer Seite die klinische Prüfung vorgenommen. Diese zeigte, daß Reizerscheinungen, die sich bei der Anwendung des Protargols in einigen wenigen Fällen zeigten, nicht auf eine Verschiedenheit der Präparate, sondern auf eine übergroße Empfindlichkeit des betreffenden Individuums zurückzuführen waren, die auch bei Anwendung anderer Heilmittel zutage traten. Die haltbarste Protargollösung erhält man nach Verf., indem man 1 g Protargol auf 100 ccm ausgekochten, erkalteten Wassers, das sich in einem mit verd. Salpetersäure gereinigten Kolben befand, aufschüttet und dann bei verschlossenem Kolben bis zur völligen Lösung sich selbst überläßt. Eine solche Lösung ist kühl und im Dunkeln aufzubewahren und hält sich nach Verf. vermutlich fast ebenso gut wie andere Silberlösungen. Die Zersetzlichkeit von Protargollösungen glaubt Verf. auf die Bildung kolloidalen Silbers zurückführen zu müssen. Fr.

**Verfahren zur Überführung von Wasserstoffsuperoxydlösungen in eine haltbare feste Form.**

(Nr. 185 597. Kl. 12i. Vom 8./6. 1906 ab. Dr. C. Richard Böhm in Berlin und Dr. Haas Leyden in Wilmersdorf.)

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Überführung von Wasserstoffsuperoxydlösungen in eine haltbare feste Form, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Wasserstoffsuperoxydlösung mit Gelatine unter Zusatz von Glycerin mäßig erwärmt und das Gemisch erstarren läßt, worauf man das erhaltene Produkt ev. noch mit einem das Wasserstoffsuperoxyd schützenden Überzug versieht.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Überzugsmaterial Gelatine oder eine andere, bei mäßiger Wärme schmelzende Substanz verwendet.

Die Produkte haben den Vorzug, daß die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds nicht plötzlich eintritt, sondern längere Zeit hindurch in einem mäßigen Grade erfolgt. Der Glycerinzusatz vermindert die Zersetzlichkeit des Wasserstoffsuperoxydes und verändert gleichzeitig die Konsistenz der Gelatine. Ferner erleichtert er die Verteilung der Gelatine auf die Fläche des zu behandelnden Körpers und verbessert die Tiefenwirkung. Karsten.



**Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen.**

(Nr. 185 599. Kl. 12p. Vom 20./5. 1905 ab.

Dr. M. K. Hoffmann in Leipzig.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Quecksilberoxydul in kolloidaler Form enthaltenden Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf eine Lösung der Quecksilberoxydulsalze in Wasser Alkalisalze der Lysalbin- oder Protalbinsäure oder analoge Salze anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder deren Abbauprodukte in Gegenwart von Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten einwirken läßt und die so erhaltene Lösung von kolloidalem Quecksilberoxydul durch Dialyse reinigt. —

Aus den Lösungen läßt sich im Gegensatz zu Lösungen von kolloidalem Quecksilberoxyd leicht und ohne Verluste kolloidales Quecksilbermetall abscheiden. Die Lösungen sind haltbar und können unmittelbar für subcutane Einspritzungen und andere therapeutische Zwecke verwendet werden, um so mehr, als sie frei von anderen Metallen sind, und die darin enthaltenen Eiweißspaltungsprodukte dem menschlichen Körper zuträglich sind.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten.**

(Nr. 185 600. Kl. 12p. Vom 20./5. 1905 ab. Dr.

M. K. Hoffmann in Leipzig.)

*Patentansprüche:* 1. Verfahren zur Darstellung von Quecksilber in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung von kolloidalem Quecksilberoxydul, wie man sie beispielsweise nach dem Verfahren des Patentes 185 599 (s. vorstehendes Referat) erhält, durch gelindes Erhitzen bei Gegenwart von wenig Ätzalkali oder Alkalicarbonaten oder unter Zusatz von bekannten Reduktionsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur reduziert und die so erhaltene Lösung von kolloidalem Quecksilber dialysiert.

2. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß man eine Lösung von lysalbinsaurem oder protalbinsaurem Alkali bzw. analogen Salzen anderer Eiweißkörper, eiweißähnlicher Substanzen oder von deren Abkömmlingen mit Reduktionsmitteln und Ätzalkali oder Alkalicarbonaten bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, alsdann eine wässrige Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes in kleinen Mengen hinzufügt und die entstandene Lösung von kolloidalem Quecksilber dialysiert. —

Die erhaltenen Präparate enthalten das Quecksilber in wasserlöslicher Form und frei von anderen Metallen, während nach Pat. 153 995 (s. diese Z. 17, 1793 [1904]) das Quecksilber durch Zerstäuben in Fetten nur emulgiert wird, und das kolloidale Quecksilber nach Patent 102 958 (s. diese Z. 12, 405 [1899]) Zinnsäure enthält und deshalb für viele medizinische Zwecke nicht verwendbar ist.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung einer stets gebrauchsfertigen Paste für provisorischen Zahnverschluß und ähnliche Zwecke.**

(Nr. 182 312. Kl. 30h. Vom 26./11. 1905 ab. Dr. Josef Kieffer

in Straßburg i. E.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung einer stets gebrauchsfertigen Paste für provisorischen

Zahnverschluß und ähnliche Zwecke, dadurch gekennzeichnet, daß man einen durch Mischung von 10 g fein gepulvertem Zinkoxyd und 10 g Eugenol erhaltenen Brei erhärten läßt, die Masse fein pulvert und das nach Beimischung von 8 g 95%igem Spiritus und 2 Tropfen Lavendelöl erhaltene dickflüssige Präparat in fest verschließbare Tuben füllt.

Die bisher benutzten Pasten mußten, weil sie erhärteten, jedesmal frisch bereitete werden. Das ist bei genauer Einhaltung der Bedingungen des vorliegenden Verfahrens nicht erforderlich. Die Herstellung einer Paste aus Zinkoxyd und Eugenol an sich ist bekannt. Das unter aseptischen Vorsichtsmaßregeln in die Tube gebrachte Präparat bleibt steril.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von zusammengesetzten Amalgamen für Zahnfüllungen.**

(Nr. 186 945. Kl. 30h. Vom 29./12. 1905 ab. Georg

Hasse in Koblenz.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von zusammengesetzten Amalgamen für Zahnfüllungen, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Verreiben von Metallspänen mit Quecksilber entstandene plastische Amalgam vor der Verwendung auf seinen Verflüssigungspunkt erhitzt wird. —

Das Verfahren wirkt auf eine vollkommene Lösung aller Krystalle des plastischen Amalgams hin und ermöglicht, eine gleichmäßige kristallinische Struktur zu erzielen, wodurch Unvollkommenheiten, wie Farbenveränderung, Expansion oder Kontraktion im Munde vermieden werden.

Sch.

**Verfahren zur Herstellung von Feilicht für Zahn-amalgam.**

(Nr. 187 046. Kl. 30h. Vom 8./11. 1905 ab. Dr. Adolf Fenchel in Ham-

burg.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Feilicht für Zahn-amalgam, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Feilichte gewonnene Amalgam eingeschmolzen wird, wobei ihm das Quecksilber zum größten Teile entzogen wird, worauf aus dem so erhaltenen Schmelzbarren durch Feilen, Raspeln ein gegenüber dem ersten in seinen physikalischen Eigenschaften für die zweite Amalgamation vorbereitetes Feilicht gewonnen wird. —

Das nach diesem Verfahren hergestellte Feilicht eignet sich für Zahnfüllungen weit besser als das bisher benutzte Feilicht bzw. Amalgam, aus dem es gewonnen wird, da es farbe-, formbeständiger und härter ist.

Sch.

**Verfahren zum Isolieren von luft- und feuchtigkeits-empfindlichen medizinischen Substanzen oder Nährstoffen.**

(Nr. 184 774. Kl. 30h. Vom 25./1. 1906 ab. Eugène Donard und

Henri Labbé in Paris. Priorität vom 25./1. 1905 auf Grund der Anmeldung in Frankreich.)

*Patentanspruch:* Verfahren zum Isolieren von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen medizinischen Substanzen oder Nährstoffen, gekennzeichnet durch die Verwendung des unter dem Namen Maisin bekannten Eiweißstoffes. —

Das Maisin wird nach Pat. 144 217<sup>1)</sup> dargestellt. Es ist als Umhüllungsmittel deswegen besonders wertvoll, weil es dem sauren Magensaft widersteht,

<sup>1)</sup> S. diese Z. 16, 925 (1903).

sich dagegen leicht im alkalischen Darmsaft löst und infolge seiner Proteidnatur leicht assimiliert wird. Es ist neutral und unempfindlich gegen Wassergehalt der eingehüllten Substanz und gegen Luftfeuchtigkeit, sowie auch gegen Sonnenlicht. Allen bisher vorgeschlagenen Einhüllungsmitteln fehlt die eine oder die andere dieser Eigenschaften. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole.** (Nr. 184 968. Kl. 12q. Vom 15./9. 1906 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Aminoäthern primärer Alkohole der allgemeinen Formel  $Y : N - (CH_2)_x - O \cdot R$  (worin Y ein zweiwertiges oder zwei einwertige Radikale, R Aryl oder substituiertes Aryl, x eine beliebige Zahl bedeutet), darin bestehend, daß man Halogenkohlenwasserstoffalkyläther der allgemeinen Formel:  $Halog. - (CH_2)_x - O \cdot R$  mit sekundären Aminen in Wechselwirkung bringt.

Die erhaltenen Verbindungen sollen für medizinische Zwecke, z. B. als Anästhetica, benutzt werden. Es ist eine große Anzahl von Derivaten beschrieben, insbesondere solche, die aus Dimethylamin, Piperidin und Camphidin einerseits und aus verschiedenen Guajacyl-, Phenyl-, Menthyl- und Thymylalkyläthern erhalten werden. Wegen der Einzelheiten muß auf die ausführlichen näheren Angaben der Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogeniden.** (Nr. 186 659. Kl. 12o. Vom 23./3. 1906 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Methylencitronensäuredihalogeniden, darin bestehend, daß man Fünffachhalogenphosphor auf Methylencitronensäure oder ihre Salze einwirken läßt.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Methylencitronensäure war die Herstellbarkeit des Dichlorids nicht vorauszusehen, um so mehr, als die Reaktion mittels Phosphordichlorid oder Phosphoroxychlorid nicht gelingt. Die Produkte sollen zur Darstellung von Arzneimitteln dienen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer.** (Nr. 184 269. Kl. 12q. Vom 1./11. 1903. ab. Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering], Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man gewöhnlichen oder polymeren Formaldehyd auf Holzteer unter Ausschluß von Kondensationsmitteln einwirken läßt. —

Bisher waren Kondensationsmittel für erforderlich gehalten worden. Die Kondensation ohne solche Mittel ist nicht nur einfach, sondern ergibt auch reinere Produkte, und man erhält fast quantitativ die ganze Masse des Holzteers als festen Körper. Das Produkt unterscheidet sich daher wesentlich von demjenigen aus Formaldehyd und Kreosot und Guajacol (engl. Pat. 5650/1899). Diese sollen außerdem lediglich als innerliche Antiseptica verwendet werden, während das neue Produkt für dermatologische Zwecke bestimmt ist. Eine vorherige Reinigung des Holzteers ist nicht erforderlich. *Karsten.*

**Besgleichen.** (Nr. 186 263. Kl. 12q. Vom 3./1. 1906 ab. Dieselbe. Zusatz zum Patent 184 269 vom 1./11. 1903; s. vorstehendes Referat.)

**Patentanspruch:** Eine Ausführungsform des durch Patent 184 269 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Holzteer, darin bestehend, daß man ein Gemenge von Holzteer und polymerem bzw. gewöhnlichem Formaldehyd unter vermindertem Druck ohne Anwendung von Kondensationsmitteln erhitzt. —

Die Arbeit bei vermindertem Druck erhöht die Ausbeute. Außerdem wird die bei dem Verfahren des Hauptpatentes notwendige Ätherbehandlung erspart. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer.** (Nr. 186 885. Kl. 12q. Vom 1./11. 1903 ab. Chemische Fabrik auf Aktien [vorm. E. Schering] in Berlin.)

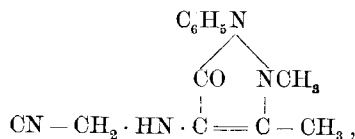
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines trockenen, fast geruchlosen Produktes aus Holzteer, dadurch gekennzeichnet, daß man Chlormethylalkohol oder dessen höhere aus Oxymethylchloriden bestehenden Fraktionen auf Holzteer einwirken läßt. —

Das Kondensationsprodukt unterscheidet sich von dem nach Patent 184 269 (siehe das obige Referat), sowie von dem nach Patent 161 939 (s. diese Z. 18, 1452 [1905]) mittels Formaldehyd und Salzsäure aus Holzteer gewonnenen durch seine Unlöslichkeit in Alkali. *Karsten.*

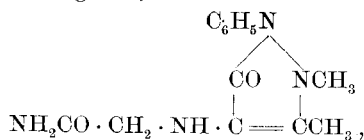
**Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyrildimethylamin.** (Nr. 184 850. Kl. 12p. Vom 31./5. 1906 ab. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von 4-Antipyrildimethylamin, darin bestehend, daß man Antipyrilcyanmethylamin oder dessen durch Aufnahme von Wasser entstehende Umwandlungsprodukte methyliert und aus den Methylderivaten durch Erhitzen mit Säuren Kohlensäure abspaltet.

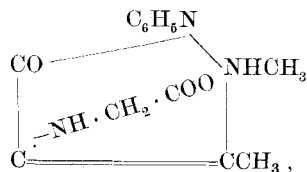
Während aus dem durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure auf 4-Antipyrilamin erhaltenen 4-Antipyrilcyanmethylamin,



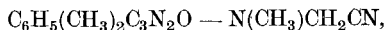
durch Einwirkung von Säuren das Amid der Antipyrilaminoessigsäure,



und aus diesem eine als Betain aufzufassende Verbindung,



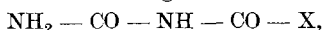
entsteht, welche letztere sehr beständig ist, so daß man keine Kohlensäure aus ihr abspalten und demgemäß kein methyliertes Antipyrilamin darstellen kann, entstehen bei vorhergehender Methylierung die Verbindungen Antipyrileyandimethylamin,



Antipyrilmethylaminoacetamid und Antipyrilmethylaminoessigsäure, welche beim Erhitzen mit verd. Säuren leicht Kohlensäure abspalten und das bekannte, als Medikament verwertbare Antipyrildimethylamin liefern. Die Darstellung der Ausgangsmaterialien ist näher beschrieben. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 183 857. Kl. 12p. Vom 20./10. 1904 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß Harnstoffderivate der allgemeinen Formel

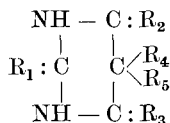


worin X bedeutet  $\text{NH}_2$  oder O. Alkyl, mit Dialkylderivaten der Malonester kondensiert werden. —

Das Verfahren ist mit dem des Patentes 162 220<sup>1)</sup> (Erhitzen von Diäthylmalonylchlorid mit Biuret) verwandt und eröffnet neue Wege zur Darstellung der technisch wertvollen Dialkylbarbitursäuren. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten.** (Nr. 185 963. Kl. 12p. Vom 6./7. 1905 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Pyrimidinderivaten der allgemeinen Formel:

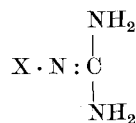


durch Kondensation von Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin oder deren Derivaten bzw. Substitutionsprodukten mit Malonsäureestern, Malonaminsäureestern, Cyanessigestern, Malonitrilen oder den Mono- und Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen des Acetylens verwendet. —

Je nach der Art der verwendeten Komponenten können die Reaktionsbedingungen ziemlich erheblich geändert werden. Die Verwendung von Metallcarbiden als Kondensationsmittel ist zwar schon bei der Darstellung von Indoxyl aus Phenylglycin bekannt (engl. Pat. 26 061/1901). Aus einer solchen inneren Kondensation war indessen für die vorliegende Reaktion kein Schluß zu ziehen, um so mehr als Metallcarbide auf organische Verbindungen im allgemeinen heftig einwirken und die vorliegenden benutzten Körper empfindlich sind. Die erhaltenen Produkte können gegebenenfalls in Dialkylbarbitursäuren übergeführt werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinen.** (Nr. 186 456. Kl. 12p. Vom 27./8. 1905 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von 2-Alkyliminopyrimidinen, darin bestehend, daß man Guanidinderivate der allgemeinen Formel:



(X = Alkyl [Alphyl oder Aryl]) mit oder ohne Zusatz alkalischer Kondensationsmittel mit Malonylhaloiden, Malonaminsäureestern, Cyanessigsäure oder den Mono- und Dialkylderivaten dieser Malonsäureabkömmlinge kondensiert. —

Die erhaltenen Produkte geben bei Einwirkung hydrolysierender Mittel, z. B. durch Erhitzen mit Säuren, Barbitursäuren. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidinen.** (Nr. 182 764. Kl. 12p. Vom 13./5. 1905 ab. Firma E. Merck in Darmstadt. Zusatz zum Patente 146 949 vom 27./2. 1903; s. diese Z. 16, 1210 (1903).

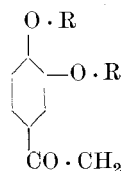
*Patentspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 146 949 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren aus Dialkylmalonylchloriden und Harnstoff, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von 5-Dialkyl-2-thio-4,6-dioxypyrimidinen den Harnstoff durch Thioharnstoff ersetzt. —

Die Übertragbarkeit des Verfahrens auf den Thioharnstoff war nicht ohne weiteres vorauszusehen, weil die Pyrimidinbildung unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäure vor sich geht, von der man hätte erwarten können, daß sie eine Entschwefelung herbeiführen würde, da Thiobarbitursäuren nach Patent 165 649 (siehe diese Z. 19, 394 [1906]) durch Mineralsäuren leicht entschwefelt werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzcatechinäthern.** (Nr. 185 598. Kl. 12o. Vom 17./11. 1905 ab. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

*Patentspruch:* Verfahren zur Darstellung von Benzoylaminoacetobrenzcatechinäthern, darin bestehend, daß man Hippursäurechlorid auf die Brenzcatechinäther in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken läßt. —

Während bei der Einwirkung von Hippursäurechlorid auf freies Brenzcatechin der Säurerest in eine Hydroxylgruppe eintritt, erhält man bei vorliegendem Verfahren Produkte der Konstitution



Die neuen Körper sind wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung therapeutisch wirksamer Substanzen. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung die Zähne nicht färbender Kaupräparate.** (Nr. 184 576. Kl. 30h. Vom 20./5. 1906 ab. Ludwig Sensburg in München.)

*Patentspruch:* Verfahren zur Herstellung die Zähne nicht färbender Kaupräparate, dadurch gekennzeichnet, daß Catechu oder seine Zubereitungen, z. B. Extractum Catechu aquosum siccum oder Catechin, Catechugerbssäure oder Gambir, in

<sup>1)</sup> S. diese Z. 1891, 1635.

eine im Mundspeichel unlösliche Masse eingebettet werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester.** (Nr. 186 111. Kl. 12q. Vom 16./1. 1906 ab. Dr. Carl Sorger in Frankfurt am Main.)

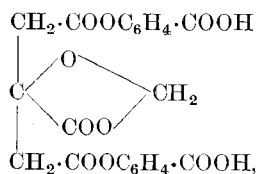
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester, darin bestehend, daß man Salicylsäuremethylester oder -äthylester mit Glycerin mit oder ohne Zusatz einer geringen Menge Ätznatron oder eines Natriumsalzes auf höhere Temperaturen erhitzt. —

Der Austausch von Alkoholresten in Estern ist zwar bei Säuren der Fettreihe in einzelnen Fällen derart durchgeführt worden, daß Reste mehrwertiger oder höher molekularer einwertiger Alkohole durch diejenigen niedrig molekularer Alkohole ersetzt werden. Die Reaktion ist aber nicht allgemein. Bei aromatischen Säuren ist der Austausch bisher nicht bekannt geworden. Er verläuft bei vorliegendem Verfahren in umgekehrter Weise wie bei den Fettsäuren. Gegenüber den älteren Verfahren zur Darstellung von Salicylsäureglycerinester (Pat. 126 311<sup>1)</sup> und 127 139<sup>2)</sup>) hat das Verfahren den Vorzug der größeren Billigkeit, weil zwar der teurere Ester statt der freien Salicylsäure verwendet, dafür aber der große Glycerinüberschuß erspart wird, und den weiteren, daß das Reaktionsprodukt keiner Aufarbeitung bedarf. Die Möglichkeit der Durchführung war auch wegen der Zersetzlichkeit des Glycerins und der Salicylsäure bei höheren Temperaturen nicht ohne weiteres vorauszusehen.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylsalicylsäure.** (Nr. 185 800. Kl. 12q. Vom 23./3. 1906 ab. Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylsalicylsäure der Formel



darin bestehend, daß man auf Salicylsäure oder deren Salze Methylencitronensäuredihalogenide einwirken läßt. —

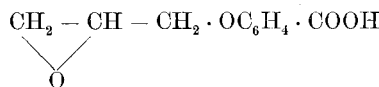
Das Produkt ist geschmacklos und übt keine Reizwirkung aus. Es ist sogar der Acetylsalicylsäure in dieser Beziehung überlegen und stellt ein wertvolles Antirheumaticum dar. Von Bedeutung ist auch, daß im alkalischen Darmsaft auch der Formaldehyd zur Abspaltung gelangt. Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen bzw. Epichlorhydrin.** (Nr. 184 382. Kl. 12q. Vom 7./3. 1906 ab. Dr. Martin Lange und Dr. Carl Sorger in Frankfurt a. M.)

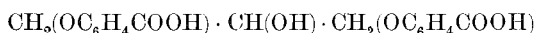
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Salicylsäure und den Glycerindichlorhydrinen bzw. Epichlorhydrin, darin

bestehend, daß man auf die zweibasischen Metallsalicylate  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glycerindichlorhydrin bzw. Epichlorhydrin, zweckmäßig in Gegenwart von überschüssigem Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. —

Das Kondensationsprodukt hat den F. 167°. Es kommt ihm wahrscheinlich eine der Formeln



oder



zu. Es soll zu pharmazeutischen Zwecken verwendet werden. Die Reaktion war nicht ohne weiteres vorauszusehen, weil die Carboxylgruppe häufig ein Hindernis für den Eintritt gewisser Substituenten bildet.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Methylimidazol.**

(Nr. 183 588. Kl. 12p. Vom 21./2. 1905 ab.

Dr. Franz Knoop und Dr. Adolf Windaus in Freiburg i. B.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Methylimidazol, darin bestehend, daß man Ammoniak auf Hexosen in Gegenwart von Metallhydroxyden bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt. —

Als Hydroxyde können z. B. die des Zinks, Kaliums, Natriums und Cadmiums verwendet werden. Wahrscheinlich bilden sich als Zwischenprodukte Methylglyoxal und Formaldehyd, die bereits in der Kälte mit Ammoniak unter Bildung von  $\alpha$ -Methylimidazol reagieren, während bei den bisherigen Versuchen zur Herstellung stickstoffhaltiger Produkte durch Einwirkung von Ammoniak auf Glucose bei höherer Temperatur lediglich kleine Mengen von Pyrazinen entstanden. Die Base soll zu synthetischen und pharmakologischen Zwecken Verwendung finden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen.**

(Nr. 183 328. Kl. 12o. Vom 12./8. 1904 ab.

Dr. Herman Endemann in Brooklyn, N.-Y. [V. St. A.] )

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von harzsäureartigen Säuren neben Malonsäure aus Abietinsäure und deren Mutterharzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abietinsäure in Form einer Harzseifenlösung mit der sauren Lösung eines Oxydationsmittels (beispielsweise Übermangansäure) unter Kühlung bei etwa 0° behandelt, die Mischung nach einiger Zeit alkalisch gemacht und erhitzt wird, bis eine klare Lösung entsteht, zu dem Zwecke, aus dieser Lösung neben Malonsäure ein antiseptisch wirkendes Gemisch von Harzsäuren zu gewinnen. —

Die Herstellung organischer Säuren aus Abietinsäure durch Oxydation ist an sich bekannt, ebenso auch die antiseptische Wirkung von aus Harzen durch Oxydation gewonnenen Säuren. Bei vorliegendem Verfahren bilden sich neben Malonsäure zwei neue Säuren von den Formeln  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3$  und  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$ , von denen die erstere eine Aldehydsäure, die zweite eine zweibasische Säure ist. Die Eigenschaften beider Produkte sind in der Patentschrift

<sup>1)</sup> S. diese Z. 14, 1212 (1901).

<sup>2)</sup> S. diese Z. 15, 16 (1902).

näher beschrieben. Das Säuregemisch kann als Antisepticum sowohl für medizinische als für industrielle Zwecke verwendet werden, ebenso auch die einzelnen Bestandteile. Die Alkalisalze der Säuren sind leicht in Wasser löslich und können ebenfalls als Antiseptica benutzt werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine.** (Nr. 185 601. Kl. 12p. Vom 3./5. 1906 ab. K n o l l & C o. in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 175 068 vom 24./5. 1905.)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 175 068 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Sulfosäuren acetylierter Morphine, Morphin, dessen Monoalkyl-, Mono- bzw. Diacyl- oder Alkylacylderivate mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bei so niedrigen Temperaturen behandelt, daß noch keine Sulfoessigsäure gebildet wird.

Während nach dem Verfahren des Hauptpatentes bei höherer Temperatur Triacetylmorphin bzw. dessen Derivate entstehen, findet bei vorliegendem Verfahren ein Eintritt der Sulfogruppe statt, wodurch das Molekül in seiner Giftigkeit stark herabgesetzt wird, was für die therapeutische Verwendung wertvoll ist.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten.** (Nr. 183 589. Kl. 12p. Vom 20./5. 1905 ab. K n o l l & C o. in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 174 380 vom 8./2. 1905; siehe diese Z. 20, 31 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 174 380 geschützten Verfahrens zur Darstellung von Narcein- und Homonarceinderivaten, darin bestehend, daß man hier an Stelle der Dialkylsulfate andere neutrale Alkylierungsmittel, wie Jodalkyle, Trimethylphosphat oder Methylnitrat, und zwar in molekularen Mengen zu den Narcein- bzw. Homonarceinalkalien, anwendet.

Bei der vorliegenden Anwendung molekularer Mengen wird lediglich das eine Wasserstoffatom der Methylengruppe des Narceins durch Alkyl ersetzt, während bei den bisherigen Versuchen (F r e u n d, Liebigs Ann. 277, 40 [1893]), bei denen mit überschüssigem Halogenalkyl gearbeitet wurde, der als Lösungsmittel dienende Alkohol sich an der Reaktion beteiligte und außerdem Halogenalkyl an den Stickstoff addiert wurde.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Alkylnarcein- oder -homonarcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern.** (Nr. 186 884. Kl. 12p. Vom 20./4. 1906 ab. K n o l l & C o. in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 174 380 vom 8./2. 1905<sup>1)</sup>; s. diese Z. 20, 31 [1907].)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 174 380 und dessen Zusatz 183 589 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung von Alkylnarcein- oder -homonarcein-Additionsprodukten und deren Alkylestern entweder Alkylnarceine bzw. Alkylhomonarceine oder Narceinalkalien bzw. Homonarceinalkalien für sich oder in alkoholischer Lösung mit Halogenalkylen, Dialkylsulfaten, Trialkylphosphaten, Al-

kylnitraten oder Benzolsulfosäureestern in der Wärme oder in der Kälte behandelt und die so erhältlichen quaternären Verbindungen esterifiziert oder zunächst die Alkylnarceine und Alkylhomonarceine esterifiziert und dann erst in die zugehörigen quaternären Verbindungen überführt.

Das Verfahren ist an einer Anzahl von Beispielen erläutert. Die Produkte sollen zu therapeutischen Zwecken benutzt werden.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains.** (Nr. 181 510. Kl. 12p. Vom 7./10. 1905 ab. Dr. M. F r e u n d, Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Derivaten des Thebains, darin bestehend, daß man auf Thebain magnesiummetallorganische Verbindungen in ätherischer Lösung einwirken läßt und die so erhältlichen Zwischenprodukte mit Wasser zersetzt.

Um eine möglichst quantitative Umsetzung des Alkaloids zu erzielen, arbeitet man zweckmäßig mit einem Überschuß der magnesiummetallorganischen Verbindung. — Die neuen Verbindungen, welche gleichzeitig basische und saure Eigenschaften besitzen, sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

Oettinger.

**Verfahren zur Herstellung gegen die Magenverdauung widerstandsfähiger Organpräparate u. dgl.** (Nr. 183 713. Kl. 30h. Vom 18./8. 1905 ab. Chemische Fabrik Rhenania in Aachen. Zusatz zum Patente 128 419 vom 22./4. 1900.)

*Patentanspruch:* Die Anwendung des durch Patent 128 419 geschützten Verfahrens auf die Trockensubstanzen von Pankreas und anderen tierischen Organen, von Sekreten und Körperflüssigkeiten, mit der Änderung, daß diese Trockensubstanzen mit nur so viel einer Lösung von Tannin in Wasser oder in einem anderen geeigneten Lösungsmittel oder auch, wenn das Tannin in Pulverform verwendet wird, mit nur so viel Tanninlösungsmittel durchgeknetet werden, daß eine eben formbare Masse entsteht, die hierauf rasch bei milder Wärme getrocknet wird.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copaivabalsam klar mischbarer Kawawurzel-extrakte.** (Nr. 185 330. Kl. 30h. Vom 24./2. 1906 ab. J. D. R i e d e l, A.-G. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung mit Sandelholzöl und mit Copaivabalsam klar mischbarer Kawawurzel-extrakte, welche Gelatine nicht angreifen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kawawurzel mit hochprozentigem Alkohol auszieht.

Die bisherigen wässerigen Kawaextrakte gaben entweder keine klaren Mischungen mit den anderen Bestandteilen, oder die Wand der Kapsel wurde angegriffen. Außerdem wurde das in erster Linie wirksame Harz der Kawawurzel nicht vom Extrakt aufgenommen. Diese Übelstände fallen bei vorliegendem Verfahren weg. Die Mischung mit den anderen Bestandteilen erfolgt um so besser, je konzentrierter das Extrakt ist, so daß man wirksamere Präparate erhält als bisher.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von Santalolestern.** (Nr. 182 627. Kl. 12o. Vom 13./2. 1906 ab. Chemische Fabrik von Heyden A.-G. in Radebeul bei Dresden.)

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent 183 589; s. vorst. Referat.

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Santalolestern, dadurch gekennzeichnet, daß man Santalol in der für die Darstellung von Estern üblichen Weise in die Ester der höheren Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  und  $C_nH_{2n}-2O_2$ , worin „n“ 5 oder eine höhere Zahl bedeutet, überführt. —

Die neuen Produkte haben, ebenso wie die mittels Kohlensäureester u. dgl. hergestellten, und im Gegensatz zu den Estern der niederen Fettsäuren nicht mehr den unangenehmen Geschmack und die Reizwirkung des Sandelholzöles. Als Beispiele sind genannt die Ester der Stearinsäure, Isovaleriansäure und Ölsäure. Die Ester sind infolge ihrer Verwandtschaft mit den Fetten bei der Verwendung als Arzneimittel der Resorption besonders zugänglich. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaivabalsam.** (Nr. 183 185. Kl. 12o. Vom 3./4. 1904 ab. R. A. L i n g n e r in Dresden.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung fester Kondensationsprodukte aus Copaivabalsam, dadurch gekennzeichnet, daß man Formaldehyd auf Copaivabalsam oder die aus dem Balsam gewonnenen Harze bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt. —

Durch das Verfahren werden aus dem Copaivabalsam die ätherischen Öle entfernt, die zwar seine antiseptische Wirkung bedingen, aber auch Reizerscheinungen hervorrufen. Es wird ein Produkt erhalten, das infolge der Einwirkung des Formaldehyds neben den spezifischen Eigenschaften des Copaivaharzes auch antiseptische Eigenschaften besitzt, ohne Reizwirkungen zu zeigen, und das dabei weniger wechselnd zusammengesetzt ist. Auch hat das Verfahren den Vorteil, daß der Balsam in feste Pulverform übergeführt wird. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines in der Rinde von Rhamnus frangula oder Cascara sagrada enthaltenen Abführmittels.** (Nr. 183 465. Kl. 30h. Vom 19./6. 1906 ab. Dr. H e r m a n n E m a n u e l K n o p f in Frankfurt a. M. Zusatz zum Patente 175 862 vom 27./4. 1905; siehe diese Z. 20, 838 [1907].)

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des Verfahrens gemäß Patent 175 862, darin bestehend, daß man die alkoholischen Auszüge des zur Trockne verdampften wässerigen Extraktes der Rinden bis zur beendigten Ausfällung mit alkoholischer Kalilauge versetzt. —

Das erhaltene Produkt besitzt die gleichen Eigenschaften wie dasjenige des Hauptpatentes und dürfte mit diesem identisch sein. Das Verfahren hat gegenüber dem des Hauptpatentes den Vorzug, daß man aus der gleichen Menge Rindenpulver die doppelte Menge Kaliumsalz erhält. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung schwefelartiger Teerprodukte aus Getreidekörnern.** (Nr. 180 113. Kl. 30h. Vom 2./12. 1905 ab. E d u a r d M e y e r in Friedrichswerth [Thür.])

**Patentansprüche:** 1. Verfahren zur Herstellung schwefelhaltiger Teerprodukte aus Getreidekörnern, bestehend in dem Verschwelen von Getreidekörnern bis zur Teerbildung.

2. Eine Ausführung des Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Verschwelen der Ge-

treidekörner etwa 10% Schwefel mitverwendet werden. —

An Stelle der aus Teer irgend welcher unkontrollierbarer Herkunft und Zusammensetzung gewonnenen, zu medizinischem Gebrauche bestimmten Mittel sollen nach dem Verfahren Getreidekörner, z. B. entspelzter Hafer oder Weizen für sich oder noch besser unter Zusatz von Schwefel (10 T. Getreide, 1 T. Schwefel) verschwelt werden. *Wiegand.*  
**Verfahren zur Herstellung von zu Immunisierungszwecken geeigneten Lösungen von Bakteriengiften.** (Nr. 185 031. Kl. 30h. Vom 18./2. 1905 ab. Dr. P e t e r B e r g e l l und Dr. F r i t z M e y e r in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung von zu Immunisierungszwecken geeigneten Lösungen von Bakteriengiften, dadurch gekennzeichnet, daß trockene virulente Bakterienleiber oder nach den bisherigen Methoden erhaltliche trockene Toxine mit wasserfreier, mit Hilfe von flüssiger Luft verflüssigter Salzsäure behandelt und daraufhin extrahiert werden. —

Durch die Einwirkung der flüssigen Salzsäure werden Bakterienleiber, aus denen nach den bisherigen Methoden keine wirksamen Lösungen erhalten werden konnten, aufgeschlossen, so daß sie das spezifische Gift an physiologische Kochsalzlösung abgeben. Gleichzeitig wird ein Teil der schädlichen, bei der Immunisierung hindernden Giftstoffe abgebaut, dabei aber die Immunisierungsfähigkeit erhalten. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines gegen Tuberkulose von Warmblütern wirksamen Serums.** (Nr. 183 712. Kl. 30h. Vom 24./11. 1903 ab. Dr. F r i e d r i c h F r a n z F r i e d m a n n in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung eines gegen Tuberkulose von Warmblütern wirksamen Serums, darin bestehend, daß man Warmblüter mit Kaltblütertuberkelbazillen als für sie avirulenten Tuberkelbazillen oder Kaltblüter mit den für sie avirulenten Warmblütertuberkelbazillen behandelt und das Blut so behandelte Tiere weiter verarbeitet. —

Das Verfahren beruht auf der Feststellung, daß Warmblütertuberkelbazillen im Organismus von Kaltblütern und Kaltblütertuberkelbazillen im Organismus von Warmblütern unter Bildung von Antikörpern schnell zerfallen. *Karsten.*

## I. 5. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Wasserversorgung und Hygiene.

**S. Amberg und A. S. Loevenhart. Eine biologische Methode zur Entdeckung von Fluoriden in Nahrungsmitteln.** (Transact. Amer. Chem. Soc., New York. 27.—29. Dez. 1906; nach Science 25, 458.)

Loevenhart und Peirce haben kürzlich gezeigt, daß Fluornatrium auch in verschwindend kleinen Mengen in weitem Umfange die Hydrolyse der Ester der niederen Fettsäuren durch Extrakte verschiedener tierischer Gewebe verhindert. Die Einwirkung einer großen Zahl anderer Substanzen von sehr verschiedenem Ursprung auf die Hydro-

lyse solcher Ester wurde untersucht und gefunden, daß keine von ihnen in ihrem verzögernden Einfluß sich mit den Fluoriden vergleichen kann. Fluor- ammonium und Flußsäure verhalten sich ganz ähnlich dem Fluornatrium, und es lag nahe, hierauf eine einfache und empfindliche Prüfung auf die Gegenwart von Fluoriden zu gründen. Reine Leber- extrakte wurden nach der Methode von Loeven- hart und Peirce hergestellt und die Wirksamkeit von ca. 1 ccm derselben durch Verdünnung mit 40 ccm Wasser und Zugabe von 0,26 ccm Essig- säurebutylester und etwas Toluol geprüft. Nach einer Einwirkung von 16—24 Stunden bei 35—40° wurde die Zunahme der Säure durch Titrieren mit  $\frac{1}{20}$ -n. Natronlauge bestimmt. Gleichzeitig wurden Versuche angestellt, bei welchen die Filtrate von verschiedenen Nahrungsmitteln (neutralisiert, wenn noch nicht neutral) an Stelle des Wassers zur Ver- dünnung dienten, und wobei 1 ccm Extrakt auf 5 ccm verdünnt wurde. Ebenso wurden gleich- zeitig noch andere Versuche angestellt, wobei den Filtraten von Nahrungsmitteln Fluornatrium in verschiedenen Mengen zugesetzt war. Auf diesem Wege wurde festgestellt, daß Fluornatrium in einer Verdünnung von 1 : 5000 in Milch eine verhindernde Einwirkung von 89,5%, in 1 : 100 000 eine solche von 87,8% und in 1 : 1 000 000 von 66,5% auf die Bildung von Säure ausübte. Geringe Schwankungen ergaben sich bei der Anwendung verschiedenartiger Extrakte. In ähnlicher Weise wurde gefunden, daß die Gegenwart von 6 mg Fluornatrium in 1 kg Fleisch leicht nachgewiesen werden kann, wenn man die wässrige Abkochung desselben zur Ver- dünnung des Extraktes verwendet. In manchen Fällen, wie z. B. bei Getreide und Bier, ist es nötig, die Produkte vorher zu veraschen, um die Fluoride zu konzentrieren und gewisse organische Substanzen zu zerstören, welche, wenn in größerer Menge vor- handen, die Wirkung der Enzyme verhindern. Nähere Einzelheiten sollen bald folgen. D.

**W. Bremer.** Über eine zweckmäßige Abänderung des Autoklaveneinsatzes bei der Rohfaserbe- stimmung nach J. König. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 488—490. 15./4. 1907. Dresden- Plauen.)

An Hand einer Abbildung wird eine Vorrichtung be- schrieben, die gestattet, gleichzeitig 8 Porzellan- becher an Stelle der sonst üblichen Schalen für die Rohfaserbestimmung nach J. König in den Auto- klaven einzusetzen. C. Mai.

**J. Kochs.** Visvit. Mitt. v. H. Thom s. (Apothe- kerztg. **22**, 266—267. 3./4. 1907. Berlin.)

Visvit ist ein Nährpräparat der Firma „Chem. In- stitut Dr. Horowitz - Berlin N.“ Das Präparat, stellt ein mittelfeines Pulver von graugelber Farbe dar, in dem mit bloßem Auge einzelne dunkle Partikelchen erkennbar sind. Verf. ermittelte folgende Werte für wasserfreies Visvit: Stickstoffsubstanz 77,82%, Ätherextrakt 2,25%, stickstofffreie Sub- stanzen 19,03%, Asche 0,90%; freies Lecithin im Ätherextrakte 0,0449%, gebundenes im Alkohol- extrakte 0,3856%, Gesamtlecithin 0,4305%, Ge- samtphosphorsäure 0,287%  $P_2O_5$ . Der Gehalt an wasserlöslichen Stickstoffsubstanzen in einer Lö- sung erhalten durch Ausschütteln von 5 g Visvit mit physiologischer Kochsalzlösung bis zum Ver- schwinden der braunen Hämoglobinteilchen, betrug

nur 0,0231 g N entsprechend 0,462% Stickstoff im Visvit (Gesamtstickstoff 11,52%). Die Stärke des beschriebenen Präparates war nur unvollkommen in Dextrin und Zucker übergeführt. In der Haupt- sache besteht also die Stickstoffsubstanz im Visvit aus Weizenkleber. Derartige Nährmittel aus Pflanzeneiweiß gibt es bereits verschiedene. Fr.

**Wilh. Thörner.** Über einen photographischen Uni- versalapparat für Untersuchungsanstalten. (Mit- teilung aus dem städtischen Untersuchungs- amte und der behördlichen Versuchsstation Osnabrück. Z. f. chem. Appar.-Kunde **2**, 113. 1./3. 1907. Osnabrück.)

**H. Droop Richmond.** Die Temperaturkorrektur des Zeißschen Butterrefraktometers. (Analyst **32**, 44—46. Februar 1907.)

Es ist besser, eine Korrektur der Skalenablesung anzubringen, als eine solche der Brechungsindices. Die Aufstellung eines allgemein gültigen Kor- rekturfaktors ist nicht angängig, doch gibt der Faktor 0,000 38 innerhalb der Fehlergrenzen lie- gende Werte. Es wird die Herstellung einer beson- deren Korrekturtafel beschrieben, die für alle Tem- peraturen genaue Refraktionswerte ergibt. C. Mai.

**A. Froehner.** Butterfettbestimmung. (Chem.-Ztg. **30**, 1250—1251. 15./12. 1906.)

0,5—1 g Butter werden in einem beiderseits offenen Stück Glasrohr abgewogen, in einer Medizinflasche von 100 ccm mit 10 ccm Wasser bei mäßiger Wärme ausgeschmolzen, 10 ccm Alkohol zugefügt und dar- auf mit 25 ccm Äther und schließlich mit 25 ccm Benzin durchgeschüttelt. 25 ccm der abgeheberten Ätherschicht wurden verdunstet und der Rück- stand gewogen. Die nach der Fettextraktion zu- rückbleibende wässrige Schicht enthält das Koch- salz, das direkt titriert werden kann. C. Mai.

**G. E. Patrick.** Die rasche Bestimmung von Wasser in Butter. (J. Am. Chem. Soc. **28**, 1611—1616. November [11./8.] 1906.)

Die Bestimmung wird durch vorsichtiges Erhitzen der in einer Proberöhre von 190 mm Länge und 35 mm Lichtweite abgewogenen 10—18 g Butter über der direkten Flamme ausgeführt. Sie ist ein- schließlich der beiden Wägungen in 15 Minuten beendet und gibt bis auf 0,3—0,1% genaue Werte. C. Mai.

**Lucien Robin.** Nachweis der Butterverfälschungen mit Kokosfett und Oleomargarin. (Ann. Chim. anal. **11**, 454—462. 15./12. 1906. Paris.)

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß Alkohol von 56,5% fast die Gesamtmenge der Ko- kosfettsäuren aber viel weniger diejenigen der Butter löst. C. Mai.

**H. Svoboda.** Die Silberzahlmethode von Wijsman und Reijst. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 15—18. 1./1. 1907. Klagenfurt.)

Die Nachprüfung des Verfahrens von Wijsman und Reijst (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 267 [1906]; vgl. diese Z. **19**, 1007 [1906]) ergab, daß in den meisten Fällen schon bei reiner Butter die 2. Silberzahl höher ist als die 1. Silberzahl, daß also das Verfahren zum Nachweise eines Zusatzes von Kokosfett zum Butterfett unbrauchbar ist. Es ist auch nicht anzunehmen, daß die absolute Höhe und das Verhältnis der Silberzahlen in nennenswerter Weise durch Rasse, Fütterung, Lactationsperiode, Jahreszeit usw. beeinflußt werden wird. C. Mai.

**Josef Manus.** Ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal des Kokosfettes von Butter und anderen Fetten und Ölen. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 18—24. 1./1. 1907. Prag.)

Das Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß sich die Fette in alkoholischer Lösung durch kleine Mengen Kalium- oder Natriumhydroxyd verestern lassen. 5 g des geschmolzenen Fettes werden 15 Minuten lang in einen Thermostaten von 50° gestellt, dann 30 ccm alkoholischer  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge zugefügt, bis zur Klärung geschüttelt, nochmals 8 Minuten in den Thermostaten gestellt, mit verd. Schwefelsäure, von der 2 ccm genau 30 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge sättigen, abgestumpft, auf 145 ccm aufgefüllt und in 45 Minuten destilliert. Die 30 ccm des alkoholischen Destillates fängt man besonders in einem graduierten Zylinder, die wässrige Fraktion in einem Kolben von 100 ccm auf. Beide Fraktionen spült man in zwei Erlenmeyerkolben, die wässrige unter Zugabe von Alkohol, bis alle Ester gelöst sind, neutralisiert die freien Säuren und verseift dann mit 40 ccm  $\frac{1}{5}$ -n. Kalilauge  $\frac{3}{4}$  Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zurücktitriert. Die Differenz ergibt die Anzahl Kubikzentimeter  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, die zur Verseifung der aus 5 g Fett entstandenen Ester erforderlich sind. C. Mai.

**H. Lührig.** Zum Nachweis von Kokosfett in Butter. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 588—592. 15./11. 1906. Breslau.)

Das von Wijsman und Reijst (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **11**, 267 [1906]) beschriebene, auf der Bestimmung der „ersten und zweiten Silberzahl“ beruhende Verfahren zum Nachweis von Kokosfett in der Butter wurde nachgeprüft. Verf. hält das Verfahren, weil nicht auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebaut, für verfehlt und vermag der „Silberzahl“ keinerlei Bedeutung beizumessen.

C. Mai.

**F. v. Morgenstern und W. Wolbring.** Zum Nachweis von Kokosfett in Butter. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **13**, 184—185. 15./2. 1907. Rostock.)

Das Verfahren nach Wijsman und Reijst (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **11**, 267. 1906, Ref. diese Z. **19**, 1007 [1906]) wurde nachgeprüft und festgestellt, daß das Verhältnis der beiden Silberzahlen zueinander kein sicheres Kennzeichen für die An- oder Abwesenheit von Cocosfett in der Butter sein kann. Die Annahmen, auf die Wijsman und Reijst ihr Verfahren gründen, dürfte demnach wohl kaum den Tatsachen entsprechen.

C. Mai.

**Ern. Bemelmans.** Ein interessanter Fall von Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl von Margarine durch Konservierungsmittel. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 15./4. 1907. Brüssel.)

Eine Margarine, deren Untersuchung eine Reichert-Meißlsche Zahl von 2,6 ergab, erwies sich als mit Benzoesäure versetzt. Es ist also möglich, durch Zusatz von Benzoesäure zu Fett dessen Reichert-Meißlsche Zahl wesentlich zu erhöhen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß künftig die Fälscher eine Erhöhung der Reichert-Meißlschen Zahl bei Butter durch Zusatz einer organischen Säure versuchen werden. C. Mai.

**A. Trillat und Sauton.** Über ein neues Verfahren der

Caseinbestimmung im Käse. (Bll. Soc. chim. [3] **35—36**, 1207—1210. 5./12. 1906.)

2 g Käse werden in einem Becherglase von 500 ccm, das 10 ccm heißes Wasser enthält, allmählich mit weiteren 50 ccm Wasser verrührt (bei Hartkäsen mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser), 5 Minuten gekocht, nach Zusatz von 0,5 ccm Handels-Formol nochmals 3 Minuten gekocht und 5 Minuten der Ruhe überlassen, wobei sich das Fett an der Oberfläche ansammelt. Darauf wird das Casein mit 5 Tropfen reiner Essigsäure gefällt, auf gewogenem Filter gesammelt, durch Erschöpfen mit Aceton entfettet, bei 75—80° getrocknet und gewogen.

C. Mai.

**R. J. Dons.** Über die Refraktion der Fette und Fettsäuren. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **13**, 257 bis 261. 1./3. 1907. Kopenhagen.)

Gegenüber der Mitteilung von Ludwig und Haupt (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **12**, 521 [1906]) ist Verf. auf Grund der angeführten Untersuchungsergebnisse der Ansicht, daß die Refraktion der unlöslichen Fettsäuren des Butterfettes nicht enger begrenzt ist als die des Butterfettes selbst; es ist vielmehr eine konstante Differenz zwischen den beiden Refraktionen vorhanden. Die Gegenwart von Cocosfett in der Butter läßt sich ebenso gut aus der Refraktion der unlöslichen Fettsäuren erkennen, als aus der des Fettes. Bei den großen Schwankungen in der Refraktion der unlöslichen Butterfettsäuren selbst ist diese aber kein zuverlässiges Merkmal für die Gegenwart von Cocosfett. Schweinefett läßt sich mit Hilfe der Refraktion der unlöslichen Fettsäuren in der Butter nicht nachweisen.

C. Mai.

**H. Dunlop.** Die Erkennung von Rindsfett in Schweineschmalz. (J. Soc. Chem. Ind. **25**, 458—461. 31./5. 1906.)

Die Mitteilungen beziehen sich hauptsächlich auf die Mikroskopie der aus ätherischer Lösung erhaltenen Kristallisationen. Es wurde festgestellt, daß bei der mikroskopischen Untersuchung der Kristalle aus einer verdächtigen Schweineschmalzprobe eine viel stärkere Vergrößerung als 100fach linear angewendet werden muß. Das Erscheinen federartiger Gruppen bei dieser Vergrößerung, ohne Rücksicht auf die Form der Einzelkristalle bei stärkerer Vergrößerung, ist kein Beweis für die Gegenwart von Rindstearin. Da das durch eine einzelne Kristallisation aus Rindsfett erhaltene Stearin leichter in Äther löslich ist, als das in gleicher Weise erhaltene Schweinefettstearin, ist es nutzlos, durch Umkristallisieren die Entfernung des letzteren aus einer Mischung beider Fette zu versuchen. Da das Gewicht des Ätherunlöslichen aus reinem Schweineschmalz nach Keating Shock von 5—200 mg schwankt, können aus dessen Bestimmung weder qualitative, noch quantitative Schlüsse gezogen werden. Der Arbeit ist eine Tafel mit sechs Mikrophotogrammen beigegeben.

C. Mai.

**Lucien Robin.** Nachweis der Verfälschung des Schweineschmalzes mit Cocosfett. (Ann. Chim. anal. **12**, 87—89. 15./3. 1907. Paris.)

Das vom Verf. (Ann. Chim. anal. **11**, 454. [1906]; vgl. diese Z. **19**, 1007 [1906].) angegebene Verfahren zum Nachweise von Cocosfett in der Butter ist auch für Schweinefett anwendbar. Der Untersuchungsgang ist eingehend beschrieben.



Schweineschmalz, das Cocosfett enthält, zeigt im Mittel den Wert 3 für das Alkohollösliche. Das Verhältnis vom Wasserunlöslichen zum Wasserlöslichen mal 10 ist kleiner als 200. Das Verhältnis Verseifungszahl zu Alkohollöslichem ist unter 65. Man bestimmt die Menge des Cocosfettzusatzes durch das Verhältnis Verseifungszahl zu Alkohollöslichem; ein Verhältnis von 50—65 entspricht 5—10%, von 40—50 = 10—15%, von 30—40 = 15—20% Cocosfett. *C. Mai.*

**G. Fendler.** Über Zusammensetzung und Beurteilung der im Handel befindlichen Kokosfettpräparate. (Chem. Revue **13**, 244—246, 271—274 und 305—307. 1906. Berlin.)

Es wurden 26 weiße Kokosfette, 15 gelbe, nicht emulgierte und 10 gelbe emulgierte Kokosfette eingehend untersucht und die Ergebnisse in drei Tabellen zusammengestellt. Wie daraus hervorgeht, genügte zu Anfang des Jahres nur ein geringer Teil der im Handel befindlichen Kokosfettpräparate den gesetzlichen Anforderungen. *C. Mai.*

**Nicola Petkow.** Über den Nachweis von Cottonöl. (Z. öff. Chem. **13**, 21—25. 30./1. 1907. [14/12. 1906.] Sofia.)

Die Reaktionen nach Halphen und nach Bechi werden nicht von ein und derselben aktiven Substanz verursacht. Beide Reaktionen sind nicht durch eine gewöhnliche ungesättigte Fettsäure, sondern wahrscheinlich durch eine in ganz minimalen Mengen in dem Öle enthaltene seltene, ungesättigte, nicht leicht ohne weiteres reduzierbare Fettsäure verursacht. Die Empfindlichkeit der Reaktion nach Bechi hängt von der relativen Menge der angewandten Silberlösung ab. Es gibt Baumwollsamöle, die nicht gleichartig beide Reaktionen geben, so daß es nötig ist, zur Kontrolle beide Reaktionen auszuführen. Die aktive Substanz des Cottonöles wird gegen die Reaktion nach Bechi durch Filtrieren des Öles geschwächt. Die colorimetrische Bestimmung des Cottonöles in Gemischen mit anderen Ölen ist unsicher, weil es Öle gibt, die sich verschieden gegen die Reaktion nach Halphen verhalten. *C. Mai.*

**E. Rupp.** Über die Halphensche Reaktion. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 74—76. 15./1. 1907. Marburg.)

Es wird vorgeschlagen, 5 g Öl mit 5 ccm Amylalkohol und 5 ccm 1%iger Schwefel-Schwefelkohlenstofflösung in einer Stöpselflasche von etwa 50 ccm, deren Stopfen zugebunden ist, ins siedende Wasserbad zu setzen. Die Reaktion ist so weit empfindlicher, als beim Erhitzen des Gemisches im Reagensrohr mit oder ohne Rückflußkühlung. *C. Mai.*

**E. Gerber.** Beiträge zur Sesamölreaktion. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 65—68. 15./1. 1907. Leipzig.)

Bei Kakaofett kann die Sesamölreaktion nach Baudouin und nach Soltsien auch bei Abwesenheit von Sesamöl eintreten. Die mitgeteilten Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß diese Reaktionen nicht, wie andererseits angenommen wurde, durch das Kakaorot, sondern durch gewisse Gewürzstoffe, insbesondere Benzoë und Vanillin verursacht werden. Jedenfalls ist das Eintreten der Sesamölreaktion, insbesondere der mit Zinnchlorür, bei Kakaofett mit großer Vorsicht

aufzunehmen, ehe ein Sesamölzusatz zu Schokoladenwaren auf Grund dieser Reaktion behauptet werden kann. *C. Mai.*

**Emil Baur und Eduard Polenske.** Über ein Verfahren zur Trennung von Stärke und Glykogen. (Arb. Kais. Ges. Amt **24**, 576—580 [1906].)

Man löst einige Dezigramm des Stärkeglykogen-gemenges in 30 ccm Wasser und setzt 11 g feingepulvertes Ammoniumsulfat zu, wobei die Stärke, die vorher durch Behandeln mit Kalilauge wasserlöslich gemacht wurde, abgeschieden wird, während Glykogen in Lösung bleibt. Die Stärke wird abfiltriert, mit Ammoniumsulfatlösung (11 g in 30 ccm Wasser) und dann mit 50%igem Alkohol gewaschen. Vor dem Waschen mit letzterem wird das Filtrat mit der fünffachen Menge Wasser verdünnt und daraus mit 500 ccm Alkohol das Glykogen gefällt. Beide Niederschläge werden im Dampftrockenschrank getrocknet und gewogen. *C. Mai.*

**Gunner Jörgensen.** Über die Bestimmung einiger der in den Pflanzen vorkommenden organischen Säuren. (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **13**, 241—257. 1./3. [Januar] 1907. Kopenhagen.)

Zur Trennung der Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure und Apfelsäure in Wein, Fruchtsäften usw. wird die neutralisierte Lösung mit Bleiacetat und Alkohol versetzt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das eingeeengte Filtrat mit Kalilauge neutralisiert und mit Alkohol gefällt. Aus dem Filtrat wird die Weinsäure mit Eisessig gefällt, worauf die Bernsteinsäure aus dem entgeisteten, mit Salzsäure versetzten Filtrat mit Äther ausgeschüttelt wird. Der neutralisierte wässrige Rückstand wird mit Baryumchlorid von Schwefel-, Phosphor- und Gerbsäure befreit. Aus dem Filtrat wird durch wenig Alkohol Baryumnitrat und durch mehr Alkohol die Apfelsäure gefällt. Aus den Ergebnissen der Untersuchung von Weinen, Fruchtsäften usw. scheint hervorzugehen, daß die Weinsäure ein normaler Bestandteil aller Traubenweine, und zwar auch der stark weingeisthaltigen ist, weshalb ihr völliges Fehlen Grund zu Zweifeln über das Vorhandensein von Traubenwein gibt. Citronensäure kommt in reifen Trauben nicht vor, und ein beträchtlicher Citronensäuregehalt würde daher auf einen Zusatz von z. B. Holunderbeeren oder Heidelbeeren hindeuten. *C. Mai.*

**G. Gastine.** Anwendung des polarisierten Lichtes zum mikroskopischen Nachweis von Reis- und Maisstärke im Getreidemehl. (Ann. Chim. anal. **12**, 85—87. 15./3. 1907.)

Das zu untersuchende Mehl wird mit einem Tropfen Wasser bei 100—130° auf dem Objektträger getrocknet und nach Einbettung in Kanadabalsam unter Anwendung von einfach polarisiertem, sowie durch eine Gipsplatte modifiziertem polarisiertem Licht mikroskopiert. Die einzelnen Stärkekörner zeigen dabei charakteristische Unterschiede. *C. Mai.*

**E. Bertarelli.** Verfälschung von Mehlen mit Stein-  
nuß. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 484 bis 488. 15./4. 1907. Turin.)

Man läßt das zu prüfende Mehl mit 3%iger Soda-lösung eine halbe Stunde lang stehen und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Das Mehl wird aufgelöst, während das Steinnußmehl zurückbleibt. Durch mikroskopische Prüfung läßt sich dann unter-

scheiden, ob Steinnuß, Holzmehl oder dgl. vorliegt. Der chemische Nachweis des Steinnußmehles erfolgt durch Phloroglucin und Salzsäure; während sich Holzteile damit typisch amaranthrot färben, nehmen die Steinnußteile im ersten Augenblicke eine charakteristische Orangefärbung an. *C. Mai.*

**Eug. Collin.** Über das Maisbrot. (J. Pharm. Chim. 24, 481—488. 1./12. 1906.)

Seit einiger Zeit wird aus Nordamerika über Belgien Maismehl in Frankreich eingeführt, das sich durch besondere Weiße auszeichnet und zum Verfälschen des Getreidemehles bzw. Brotes dient. Es wird durch Einwirkung von Wasserdampf auf Mais gewonnen und besteht zum größten Teile nur aus Stärke. Sein Preis beträgt nur 22 Fr. gegen 32 Fr. für 100 kg Getreidemehl. Brot, das mit einem Zusatz von 20% dieses minderwertigen Mehles hergestellt ist, enthält 10% Wasser mehr als gewöhnliches Brot. An Hand von zwei mikroskopischen Abbildungen wird ein Verfahren zur Erkennung dieses Zusatzes zum Brot angegeben. *C. Mai.*

**Ferdinand Fresenius.** Die Untersuchung der Teigwaren auf Farbzusatz. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 132—137. 1./2. 1907. München.)

Als Vorprobe auf die Stärke der Färbung werden 10 g der gepulverten Teigware so oft im Reagensglas mit Äther geschüttelt und dieser abgegossen, bis der Äther farblos bleibt. Das auf Filtrierpapier getrocknete Pulver wird dann mit 15 cem 60%igem Aceton oder 70%igem Alkohol geschüttelt; nach dem Absitzen können aus der Färbung der Flüssigkeit annähernd Schlüsse auf Stärke und Art der Färbung gezogen werden. Zur Vorprobe auf Azo- und ähnliche Farbstoffe werden geringe Mengen zerbröckelter Teigware mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, wobei nach höchstens 5 Minuten deutlicher Farbenwechsel eintritt. Zur Hauptprobe werden 20—30 g gepulverter Teigware so lange mit Äther ausgezogen, bis dieser farblos bleibt, die getrocknete Masse mit 120 cem 60%igem Aceton eine Viertelstunde geschüttelt; nach 12 Stunden wird abfiltriert. Von 10—15 cem des Filtrates wird das Aceton verdampft, die wässrige Flüssigkeit mit gleichen Teilen Alkohol erwärmt und in vier Reagensgläser verteilt. Der natürliche Griesfarbstoff wird durch Salzsäure entfärbt, durch Ammoniak verstärkt, durch Zinnchlorür und beim Erhitzen nicht verändert. Die Hauptmenge des Filtrates wird ebenfalls vom Aceton befreit, der wässrige Rückstand mit verdünnter Essigsäure versetzt und mit einem Wollfaden im Wasserbade erhitzt. Der natürliche Griesfarbstoff färbt Wolle nicht echt. *C. Mai.*

**A. R. Chiappella.** Über einen wenig bekannten eßbaren Pilz. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 384—389. 1./4. [Januar] 1907. Florenz.)

Der im mittleren und südlichen Italien häufige *Boletus Bellini* wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen, deren Ergebnisse tabellarisch angeführt sind. In der lufttrockenen Substanz fanden sich im Durchschnitt: Wasser 14,04, Stickstoffsubstanz 16,62, Fett 5,03, Glykose 5,85, sonstige stickstofffreie Extraktivstoffe 51,39, Asche 7,07%. *C. Mai.*

**H. Matthes und O. Rohdich.** Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung der Rohfaser;

**Versuche mit Cellulose und Kakao.** (Pharm. Centralh. 47, 1025—1028. 13./12. 1906. Jena.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen ziehen Verf. folgende Schlüsse: Das Verfahren nach J. König liefert bei Kakao zu hohe Werte; die Abänderung nach Matthes und Müller ist unbedingt notwendig. Das Verfahren nach Ludwig gibt zu niedrige Werte, da die Rohfaser zu stark angegriffen wird; es führt außerdem einen neuen unbestimmten Begriff für die Rohfaser in den verschiedenen pflanzlichen Stoffen ein. Bei Angabe der Werte für „Rohfaser“ ist stets das angewandte Verfahren zu nennen. *C. Mai.*

**R. O. Neumann.** Zur Kakaofrage. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 599—606. 15./11. 1906. Heidelberg.)

Gegenüber den von interessierter Seite gegen seine Ausführungen über die Bewertung des Kakaos als Nahrungs- und Genußmittel (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 101—112 [1906]) erhobenen Einwänden beharrt Verf. auf den in der genannten Arbeit niedergelegten Schlußfolgerungen. Er stellt fest, daß ein stark abgepreßter Kakao objektiv ein minderes Präparat darstellt, als ein solcher mit höherem Fettgehalt. Bei der Kakaobeurteilung ist nicht der wichtigste Punkt, ob er etwas besser oder schlechter ausgenützt wird, entscheidend ist vielmehr die Forderung, daß ein Lebensmittel so vollwertig wie möglich dem Volke geboten wird; dies ist ein Kakao mit hohem Fettgehalt. *C. Mai.*

**Wilbur L. Scoville.** Handelskakaos. (Transact. Amer. Pharmaceutical Association, Indianapolis. 3./8. Sept. 1906; advance sheet.)

Der Aufsatz enthält die Untersuchungsergebnisse von zehn Proben von im Handel vorkommendem Kakao, welche zeigen, daß diejenigen Proben, welche die größten Aschemengen enthielten, das stärkste Aroma besaßen. Dies hat den Verf. auf den Gedanken gebracht, das Aroma von Kakao durch Zusatz von Alkali zu erhöhen. Tatsächlich hat er dabei gefunden, daß durch den Zusatz von 1% Natrium- oder Kaliumbicarbonat zu den amerikanischen Kakaos, ihr Aroma bedeutend verstärkt, und die Farbe ihrer Lösung verdunkelt wurde, ohne daß man die Anwesenheit des Alkalis zu schmecken vermochte. Ausländische Kakaos vertragen den Zusatz einer derartigen großen Menge Alkali nicht, da ihnen bereits etwas Alkali zugesetzt ist. *C. Mai.*

**A. D. Maurenbrecher und B. Tollens.** Untersuchungen über die Kohlenhydrate des Kakaos. (Z. Ver. d. Rübenzucker-Ind. 56, 1035—1043. Nov. 1906. Göttingen.)

Verf. haben die hydrolytischen Spaltungsprodukte der vom Fett befreiten Kakaobohnen und Kakao-fruchthüllen untersucht und folgende Kohlenhydrate nachgewiesen: in den Kakaobohnen d-Arabinose, d-Galaktose und d-Glukose, in den Kakao-schalen l-Arabinose, d-Galaktose, d-Glukose und vielleicht Xylose, in den Kakaofrüchten l-Arabinose und d-Galaktose. Aus der Kakaobutter wurde Phytostearin gewonnen. *pr.*

**R. Stecher.** Beiträge zur Kenntnis des Dörrobstes. (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 645—652. 1./12. 1906. Proskau.)

Es wurden 42 Sorten Dörrobst eingehend untersucht und die Ergebnisse tabellarisch zusammen-

gestellt. Die Untersuchung bezog sich auf die äußere Beschaffenheit und den Marktwert, die chemische Zusammensetzung, sowie die Versandfähigkeit über See und die Haltbarkeit. Im allgemeinen war der Wassergehalt bei allen Sorten 1905er Ernte ziemlich hoch. Borsäure und Salicylsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Saccharose wurde in Pflaumen nie, in Birnen nur in geringen Mengen gefunden.

C. Mai.

**Haupt. Bemerkung über schweflige Säure in Rosinen.** (Pharm. Centralh. 48, 125. 14./2. 1907. Bautzen.)

In zehn Proben gewöhnlicher Traubenrosinen und in 20 Proben kernloser Sultaninen (Cibeben) wurde die gesamte Menge Schwefeldioxyd bestimmt; sie schwankte von kaum wägbaren Spuren bis 0,0042 g freien und gebundenen Schwefeldioxydes in 100 g lufttrockener Substanz.

C. Mai.

**W. L. Dubois. Bestimmung von Salicylsäure in Tomatenkonserven usw.** (J. Am. Chem. Soc. 28, 1616—1619. November [6./9.] 1906.)

50 g Tomatenmark usw. werden mit 50 ccm Wasser in eine 200 g Flasche gebracht, mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit 15 ccm Kalkmilch (1:10) versetzt, auf 200 ccm aufgefüllt, ein aliquoter Teil (150—160 ccm) des Filtrates mit Salzsäure angesäuert und viermal mit je 75—100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen werden zweimal mit 25 ccm Wasser gewaschen, die Hauptmenge des Äthers abdestilliert, die letzten 20—25 ccm freiwillig verdunstet, der Rückstand in warmem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen gebracht und die Färbung der Lösung mit Eisensalz colorimetrisch mit einer Normallösung verglichen.

C. Mai.

**Paul Lehmann und Hermann Stadlinger. Polarimetrische Bestimmung der Zuckerarten im Honig.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 397—419. 1./4. 1907. Erlangen.)

Verff. kommen auf Grund ihrer Untersuchungen zu dem Schlusse, daß eine einwandfreie polarimetrische Saccharosenbestimmung im Honig nur auf dem Wege des Inversionsverfahrens möglich ist; sie stellen dafür die Formeln auf:  $y = 5,725 \cdot A$  für 10%ige Honiglösungen, und  $y = [a]A \cdot 1,1448$  für Honiglösungen beliebiger Konzentration. Die danach gefundenen Saccharosenwerte decken sich befriedigend mit den auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten. Die von H a e n l e aufgestellten Stärkesirup-Saccharosenformeln gehen von falschen Voraussetzungen aus und sind geeignet, zu Trugschlüssen zu führen.

C. Mai.

**W. Ludwig. Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Marmeladen.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 13, 5—15. 1./1. 1907 Leipzig.)

Aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen selbstbereiteter Marmeladen geht hervor, daß zur Erkennung fremder Stoffe in den Marmeladen, insbesondere von Himbeerkernen, Himbeerrückständen und Apfelmarmelade die in Wasser unlöslichen Stoffe, die Aschenalkalität, die Säure, die Abnahme der wasserlöslichen Asche und deren Alkalität gegenüber der Gesamtasche und Gesamtalkalität brauchbare Werte liefert.

C. Mai.

**A. Bömer. Fruchtsaft-Statistik 1906.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 721—722. 15./12. 1906.) Für die Fruchtsaft-Statistik 1906 liegen Unter-

suchungen vor von 59 Himbeersäften, 20 Himbeersirupen, 27 Johannisbeersäften, 4 Johannisbeersirupen, 18 Kirschsäften, 3 Kirschsirupen, 11 Heidelbeer-, 10 Brombeer-, 8 Apfel-, 7 Erdbeer-, 6 Stachelbeer-, 5 Citronensäften und 5 Erdbeersirupen. Für die Himbeersäfte wurden folgende Werte gefunden: Extrakt direkt 2,79—5,95, indirekt 3,38—6,64, Asche 0,33—0,7, Alkalitätszahl 8,5—14,4. C. Mai.

**E. Baier und P. Hasse. Beitrag zur Fruchtsaft-Statistik für 1906.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 741—742. 15./12. 1906. Berlin.)

Untersucht wurden die Säfte von Himbeeren (4), Kirschen (6), Johannisbeeren (5), Heidelbeeren (5), Erdbeeren (2). Es wurden folgende Werte erhalten: H i m b e e r e n : Extrakt direkt 3,17—4,20, Säure (Äpfelsäure) 1,85—2,28, Asche 0,480—0,513, Alkalität 4,94—5,3; K i r s c h e n : Extrakt 7,08—22,49, Säure 1,13—1,67, Asche 0,555—0,669, Alkalität 6,8—8,56; J o h a n n i s b e e r e n : Extrakt 2,12 bis 6,85, Säure 2,53—4,09, Asche 0,495—0,666, Alkalität 4,84—7,25; H e i d e l b e e r e n : Extrakt 4,08—8,72, Säure 1,39—3,26, Asche 0,265 bis 0,321, Alkalität 2,8—3,7; E r d b e e r e n : Extrakt 6,71—7,81, Säure 1,25—1,86, Asche 0,41 bis 0,449, Alkalität 5,1—5,7.

C. Mai.

**R. Thamm und A. Segin. Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik 1906.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 729—734. 15./12. [Oktober] 1906. Chemnitz.)

Untersucht wurden die Säfte von Heidelbeeren (6), Kirschen (9), schwarzen (10) und roten Johannisbeeren (8), Stachelbeeren (6), Himbeeren (7) u. Brombeeren (10). Es ergaben sich folgende Mittelwerte. H e i d e l b e e r e n : Extrakt indirekt 5,98, direkt 5,78, Säure 20,65, Asche 0,294, Alkalitätszahl 10,9; K i r s c h e n : Extrakt indirekt 16,6, direkt 16,34, Säure 9,0, Asche 0,574, Alkalitätszahl 10,45; S c h w a r z e J o h a n n i s b e e r e n : Extrakt indirekt 7,48, direkt 6,61, Säure 56,47, Asche 0,669, Alkalitätszahl 12,3; R o t e J o h a n n i s b e e r e n : Extrakt indirekt 4,88, direkt 4,26, Säure 37,3, Asche 0,509, Alkalitätszahl 12,3; S t a c h e l b e e r e n : Extrakt indirekt 3,71, direkt 3,37, Säure 27,2, Asche 0,367, Alkalitätszahl 11,8; H i m b e e r e n : Extrakt indirekt 5,46, direkt 4,72, Säure 30,9, Asche 0,552, Alkalitätszahl 12,6; B r o m b e e r e n : Extrakt indirekt 4,30, direkt 3,58, Säure 17,35, Asche 0,507, Alkalitätszahl 12,8.

C. Mai.

**H. Lührig. Beiträge zur Fruchtsaft-Statistik für 1906.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 735. 15./12. 1906. Breslau.)

Die Untersuchung von 9 Säften schlesischer und böhmischer Himbeeren ergab als Mittelwerte für: Extrakt indirekt 5,16, direkt 4,63, Säure 29,7, Asche 0,481, Alkalitätszahl 13,3.

C. Mai.

**A. Juckenack, G. Büttner und H. Prause. Beiträge zur Kenntnis der 1906er Fruchtsäfte.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 12, 735—741. 15./12. 1906. Berlin.)

Untersucht wurden die Säfte und die daraus hergestellten Sirupe von Himbeeren (12), Erdbeeren (5), Johannisbeeren (4), Kirschen (3), Citronen (5), sowie Äpfelsäfte bzw. Dörräpfelauszüge (13). Bei den Rohsäften ergaben sich folgende Mittelwerte: H i m b e e r e n : Extrakt indirekt 4,60, direkt 3,94, Säure 24,03, Asche 0,521, Alkalität 5,35; E r d b e e r e n : Extrakt indirekt 4,52, direkt 3,59,

Säure 20,36, Asche 0,442, Alkalität 5,53; Johannisbeeren: Extrakt indirekt 4,97, direkt 4,24, Säure 32,4, Asche 0,517, Alkalität 5,61; Kirschen: Säure 22,91, Asche 0,528, Alkalität 5,49; Citronen: Freie Gesamtsäure (wasserfreie Citronensäure) 6,57, freie Citronensäure 6,54, Citronensäure als Ester 0,11, Asche 0,357, Alkalität 4,23, Phosphorsäure 0,017, Stickstoff 0,044, Glycerin 0,123, Extrakt 9,24. *C. Mai.*

**F. Schwarz und O. Weber. Beitrag zur Fruchtsaft-Statistik für das Jahr 1906.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 345—349. 15./3. 1907. Hannover.)

Bei der Untersuchung von 20 Proben selbstbereiteter Himbeerrohsäfte wurden folgende Mittelwerte erhalten: Extrakt (direkt) 4,11, Invertzucker 0,23, Asche 0,445, freie Säure 31,2, Phosphorsäure 0,027, Alkalitätszahl 12,6, Verhältniszahl nach Ludwig 0,69. — Die Verf. befürworten die direkte Extraktbestimmung, sowie die Tüpfelung mit Lackmuspapier bei der Ermittlung der Aschenalkalität und der freien Säuren. Beim Titrieren mit Phenolphthalein werden etwas niedrigere Werte erhalten. Sie halten ferner die Rückberechnung der Sirupe auf Rohsaft für angängig. Die Verhältniszahl nach Ludwig verdient Beachtung. *C. Mai.*

**H. Hempel und A. Friedrich. Beiträge zur Kenntnis der 1906er Himbeersäfte.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 725—729. 15./12. [Oktober] 1906. Dresden.)

Die Untersuchung von 9 selbstbereiteten Himbeersäften ergab als Mittelwerte für Extrakt indirekt 4,51, direkt 3,89, Asche 0,463, Alkalitätszahl 11,55, Säure 26,43. Ein regelmäßiges Überwiegen der Citronensäure über die Äpfelsäure konnte nicht beobachtet werden; der Citronensäuregehalt kann vielmehr von geringen Spuren bis zum weitaus wesentlichsten Teil der organischen, nicht flüchtigen Säuren ansteigen. *C. Mai.*

**F. Buttenberg. Weitere Untersuchungen von Himbeersäften und -sirupen.** (Z. Unters. Nahr. u. Genußm. **12**, 722—725. 15./12. 1906. Hamburg.)

Die Untersuchung von 10 Himbeersäften 1906er Ernte ergab als Mittelwerte für: Extrakt 4,25, Asche 0,547, Alkalitätszahl 11,4, Säure 26,6. Ein Himbeersirup des Handels enthielt 0,205 g Zink in 100 g. *C. Mai.*

**Wilhelm Plahl. Über Heidelbeersäfte und eine darin unter bestimmten Verhältnissen auftretende Reaktion.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **13**, 1—5. 1./1. 1907. Prag.)

Bei der Untersuchung von sieben Proben selbstbereiteter Heidelbeersäfte wurden folgende Werte erhalten: Extrakt 3,94—9,51, Asche 0,247—0,313, Gesamtsäure 15,92—19,64, Alkalitätszahl 10,6 bis 13,5. Beim Invertieren der mit Bleiessig vom Farbstoff befreiten Flüssigkeit mit Salzsäure bei 67—70° entstand eine Blaufärbung. Auch die Säfte anderer Früchte aus der Familie der Vacciniaceen zeigten diese Reaktion, während sie bei den Säften von Kirschen, Holunderbeeren, Weintrauben und Johannisbeeren nicht eintrat. *C. Mai.*

**Ergebnisse der Moststatistik für 1905.** (Arb. Keie, Ges. Amte **24**, 440—551. [1906].)

Die tabellarisch angeführten Untersuchungsergebnisse beziehen sich auf 289 preußische, 228 bayrische, 8 sächsische, 98 württembergische, 199 badische, 467 hessische und 386 elsäß-lothringische, zusammen 1675 Moste 1905er Ernte. *C. Mai.*

**Ergebnisse der Weinstatistik für 1904.** Einleitung von Adolf Günther. (Arb. Kais. Gesundheitsamt **24**, 347—449 [1906].)

Die in der üblichen Tabellenform mitgeteilten Angaben beziehen sich auf die Untersuchungsergebnisse von 722 Weinen, von denen auf Preußen 147, Bayern 109, Württemberg 75, Baden 47, Hessen 158, Elsaß-Lothringen 159 entfallen. Für den Jahrgang 1904 sind aschenarme Weine charakteristisch. *C. Mai.*

**Ernst Fischer. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes im Wein mit Rücksicht auf die Anforderungen des neuen Zolltarifs.** (Chem.-Ztg. **31**, 2 3. 2./1. 1907.)

Mit Hilfe eines „Nomogramm“ genannten Linienbildes läßt sich der Alkoholgehalt eines Weines in Gewichtsprozenten mit hinreichender Genauigkeit ermitteln. Es ist nur nötig, das spezifische Gewicht des Weines und das des Destillates wie gewöhnlich mit dem Pyknometer zu bestimmen. Alkoholtafel, sowie irgend welche Rechnungen fallen fort. *C. Mai.*

**Theodor Roettgen. Bestimmung des Alkoholgehaltes bei essigstichigen Weinen.** (Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **12**, 598—599. 15./11. 1906. Mainz.)

Wie aus den mitgeteilten Untersuchungsergebnissen hervorgeht, stört die in die alkoholischen Destillate mit übergehende flüchtige Säure die Genauigkeit der Alkoholbestimmung bei stichigen Weinen nicht. Immerhin wäre eine Absättigung der Säure vor der Destillation zu fordern, da nur Alkohol und nicht eine Lösung von flüchtiger Säure in Alkohol nur Wägung gebracht werden soll. *C. Mai.*

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

### Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau.

**Camphererzeugung in den Vereinigten Staaten.** Mr. James G. Wilson von dem Ackerbauministerium zu Washington berichtet, daß Samen für Campherbäume in den letzten Jahren verteilt wurde, und daß Campherbäume in den südlichen und westlichen Staaten in großer Zahl zu finden sind. Eine amerikanische Firma, die selbst Campher für

500 000 Doll. jährlich konsumiert, baut eine Campheranlage von 2000 acres in Florida. Die Versuche sollen sehr zufriedenstellend ausgefallen und der erzeugte Campher von guter Qualität sein.

**Vorkommen von Zinn im Staat Washington.** Am südlichen Abhang des Hilver Hill bei Spokane befindet sich eine Zinnmine, deren Erz sich als das reichste bisher in den Vereinigten Staaten entdeckte erwiesen hat. Es besteht aus Cassiterit und ist frei von solchen Verunreinigungen, wie sie in anderen