

## Referate.

## I. 3. Pharmazeutische Chemie.

**W. Gößling.** Zur Entwicklung der Arzneimittelsynthese. (Apothekerztg. 22, 737—741. 31./8. 1907. Berlin.)

Verf. erinnert zunächst an die Verbindungen, zu deren Darstellung das Verlangen nach synthetischem Chinin die indirekte Veranlassung war. Er erwähnt das Chinolin und dessen Salze, ferner das p-Methoxychinolin, Tetrahydrochinolin, p-Methoxytetrahydrochinolin = Thallin; Kairin M = Methyltetrahydrochinolin, Kairin A = Äthyltetrahydrochinolin, wie schließlich die Oxychinolinderivate. Kairin hat man zwar wieder verlassen, doch besitzt es als das erste synthetisch dargestellte Antipyreticum historisches Interesse; 1887 wurde das Phenacetin aufgefunden, 1891 das Analgin, ihm folgte später das Benzanalgin. Die Versuche mit den Chinolinderivaten, die als Anfänge der Arzneimittelsynthese bezeichnet werden müssen, fanden ihren glänzenden Abschluß durch die Auffindung des Antipyrins durch K n o r r. Darauf wurden Homologe des Antipyrins hergestellt: Tolypyrrin; p-Amidoantipyrin; Acetylamidoantipyrin; Oxyantipyrin; Bromopyrrin. F i l e h n e gab den Anstoß, den einen Bestandteil des Antipyrins, das Phenylhydrazin, genauer zu untersuchen. Es entstanden danach: Pyrodin = Acetylphenylhydrazin; Diacetylbenzoylphenylhydrazin; Antithermin = Phenylhydrazinlävulinsäure; Agathin und schließlich die K o b e r t s c h e o - Hydrazinparaoxybenzoesäure = Orthin. Die Phenylhydrazin- wie Chinolinverbindungen wirken zwar antiseptisch und antifebril, durch ihre Nebenwirkungen aber wurden sie nicht zu brauchbaren Heilmitteln. Bessere Resultate wurden durch die Vereinigung von Antipyrin mit an sich schon wirksamen Verbindungen erzielt, wie Salipyrrin, Tussol, Migränin, Ferripyrrin u. a. Können diese auch kaum als neue Arzneimittel gelten, so ist dies anders mit dem Pyramidon = Dimethylamidoantipyrin oder Dimethylphenyldimethylpyrazolon, das sich in manchen Punkten wesentlich vom Antipyrin unterscheidet. — Eine weitere Ausbildung der Arzneimittelsynthese ist durch die Erfindung des Antifebrins durch C a h n und H e p p eingetreten. Der Ersatz des Anilins durch Homologe hat sich als verfehlt erwiesen, bis man schließlich durch weitere Anregungen zum Phenacetin gelangte. Diesem folgten bald neue: Das Methacetin; Salicylphenetidin = Saliphen; Tartrophenon = Vinopyrrin, Methylphenacetin; Neurodin = Acetyloxyphenylurethan, vor allem aber das Lactophenin; Salophen, Phenokoll und Citrophen. Hauptvertreter der Fiebermittel sind das Antipyrin, Acetanilid und Phenacetin; ersteres in der Gruppe der Pyrazolone, das zweite Anilin- und das dritte Paraamidophenolabkömmling. Alle anderen Antipyretica sind nur Surrogate genannter drei Hauptvertreter dieser Gruppe. Fr.

**Ernst Beckmann.** Anwendung der Kryoskopie zur Beurteilung von Gewürzen und anderen Drogen. (Ar. d. Pharmacie 245, 211—234. [21./3.] 7./5. 1907. Leipzig.)

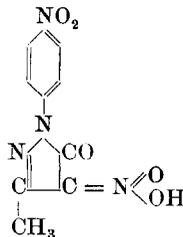
Verf. führt einen ganz neuen Wert in die Beurtei-

lung der Drogen ein, den der Depression, d. h. die Differenz der Gefrieretemperatur der Lösung der Extraktivstoffe einer Droge und der Gefrieretemperatur des Lösungsmittels. Der hierzu verwendete Gefrierapparat mit elektromagnetischem Rührer und Metronom ist in Abbildung im Text ersichtlich. Als Lösungsmittel eignet sich am besten wasserfreies Äthylenbromid; 30 g desselben genügen zur vollständigen Extraktion von 5 g gemahlenem Gewürz bzw. Droge, in 8—10 Stunden. Die durch Watte filtrierte, gelb bis grün gefärbte Lösung wird nach dem Versetzen mit ein paar Tropfen Wasser zum Gefrieren gebracht. Jedes Lösungsmittel hat seine besonderen charakteristischen Depressionswerte. Weiter ermittelte Verf. den Depressionswert ( $\Delta_2$ ) der flüchtigen Anteile (äth. Öle) der Drogen. Er benutzte hierzu wiederum einen besonderen, im Text wiedergegebenen Apparat. Mit Wasserdampf von Atmosphärendruck durchfeuchtet er die Droge und treibt damit die größte Menge ätherischen Öles über, zur Wegnahme der letzten Anteile wird die Temperatur des Dampfes auf etwa 130° gesteigert, was man mit Hilfe eines Paraffinbades von 140 bis 150° oder auch mit einem Beck'schen Dampfzerstäuber bequem erreichen kann. Nach der Destillation wird die trockene, an ätherischem Öl freie Droge mit Äthylenbromid weiter behandelt und die Depression dieser Extraktlösung ermittelt. Der Depressionswert der flüchtigen Anteile, der äth. Öle, ergibt sich als Differenz aus den Werten der Gesamtextraktlösung und der Extraktlösung nach Entfernung des ätherischen Öles. Um die Grundlagen für die Bestimmung ätherischer Öle in Drogen zu erhalten, wurden zunächst reine, durch Wasserdampfdestillation von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz gewonnene Öle auf den Depressionswert wie oben untersucht. Die erhaltenen Werte fielen proportional der Konzentration aus und wurden auf ein einheitliches Maß, diejenige Depression, welche 1 g des gelösten Stoffes in 100 g Lösungsmittel hervorbringen würde, umgerechnet. Es kamen stets 30 g Äthylenbromid in Anwendung, folglich ist die spezifische Depression  $C = \frac{0,3 \cdot \Delta}{s}$  ( $\Delta$  = die beobachtete Depression,  $s$  = Anzahl Gramme des in 30 g Äthylenbromid gelösten Stoffes). Das Molekulargewicht des letzteren ist dann  $M = \frac{K}{C}$ ; ( $K$  = molekulare Depression). Die spez. Depressionswerte der ätherischen Öle zeigen infolge der wenig voneinander abweichenden Molekulargewichte ihrer Einzelbestandteile eine ziemliche Übereinstimmung. Der durchschnittliche Erniedrigungskoeffizient aller Öle — abgesehen vom Kardomomen-, Nelken- und Pfefferöl — beträgt 0,774, entsprechend einem Molekulargewicht von 152. Mit Hilfe der Depressionswerte:  $\Delta_1$  vor der Destillation und  $\Delta_2$  nach derselben, läßt sich auch mit einer gewissen Annäherung der Prozentgehalt an ätherischem Öl in der betreffenden Droge berechnen. Interessant sind die Ausbeuten für: Banda-Macis 11,1% und 10,2 gegen Bombay-Macis 2,1%, ferner Nelken 16,2—17,6% gegen Nelkenstiele 6,1%. Deutliche Unterschiede beider Drogen zeigt ferner der Depres-

sionswert  $A_1$ : Banda-M. 2,085, Bombay-M. 0,860; Nelken 2,070—2,115 und Nelkenstiele 0,817. Ferner bestimmte Verf. ätherische Öle in aromatischen Wässern durch Ausschütteln von 250 g des betreffenden Wassers mit 30 g Äthylenbromid und Ermittlung des Gefrierpunktes nach erfolgter Absecheidung. Für 250 g Wasser sind  $0,03^\circ$  Depression in Abzug zu bringen. Alkoholhaltige, aromatische Wässer verhalten sich etwas anders. Grundsätzlich kann die kryoskopische Methode auch für die Bestimmung von fetten Ölen und Fetten in Drogen und Nahrungsmitteln verwendet werden. Man erhält auf schnelle Weise vorzügliche (d. Ref.) Orientierungswerte. Für Oleum Cacao gibt Verf. eine Kurvenzeichnung an, welche direkt den Prozentgehalt der Äthylenbromidlösung aus dem erhaltenen Erniedrigungswerte — nach Multiplikation mit 10 — abzulesen gestattet. An Nahrungsmitteln werden Milch, Käse und Buttergebäck auf den Fettgehalt nach der oben beschriebenen Methode mit gleichem Erfolge untersucht. *Fr.*

**H. Matthes und O. Rammstedt. Die Verwendbarkeit der Pikrolonsäure. (Dinitrophenylmethylpyrazolon) zur Wertbestimmung narkotischer Drogen, Extrakte und Tinkturen.** (Ar. d. Pharmacie 245, 112—132. (15./2.—30./3. 1907. Jena.)

Nach Verff. Untersuchungen ist die Pikrolonsäure von Knorr, 1-p-Nitrophenyl-3-methyl-4-isonitro-5-pyrazolon, zur Wertbestimmung einiger narkotischer Drogen usw. sehr gut geeignet. Verff. benutzen die Pikrolonsäure zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes von sem. Strychni, Rhizoma Hydrastis, Folia Jaborandi und deren pharmazeutischen Zubereitungen. Die erhaltenen Resultate wurden mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten verglichen. Vor allem wurde die Methode des D. A.-B. IV vielfach zum Vergleich herangezogen. So fanden



Verff. beispielsweise bei Brechnußextrakt nach der Pikrolonsäuremethode durchschnittlich 18,9242% Alkaloide, während nach der Methode des Arzneibuches 19,8066%, also 0,88% mehr ermittelt wurden. Durch Versuche haben jedoch Verff. zuvor bewiesen, daß der Alkaloidgehalt mit Pikrolonsäure bis auf 0,05—0,08% genau bestimmt werden kann. Die Differenz von 0,88% ist somit der Methode des Arzneibuches zur Last zu legen. Erwähnte Wertbestimmungen mittels Pikrolonsäure sind verhältnismäßig einfach durchzuführen. *Fr.*

**M. Emm. Pozzi-Escot. Einige neue Ureometer.** (Ann. chim. anal. appl. 12, 135—138. 15./4. 1907. Lima.)

Das Ureometer von Garcia, dem Lungeschen Nitrometer ähnlich, ist kompliziert und mit Fehlern behaftet. Der Verf. beschreibt eine Modifikation dieses Apparates, die frei von Fehlern ist. Beide Apparate sind im Original durch Figuren erläutert. *V.*

**E. Merck. Hydrargyrum oxycyanatum und das Ergänzungsbuch.** (Pharm. Ztg. 52, 1001. 30./11. 1907. Berlin.)

Nach einer Abhandlung über „Hydrargyrum oxycyanatum und das Ergänzungsbuch“ in Nr. 92 der Pharm. Ztg. entsprechen die Präparate des Handels (Merck und Riedel) nicht den Angaben des Ergänzungsbuches. Das erklärt Verf. dahin, daß die Firma Merck aus im Text ersichtlichen Gründen 2 verschiedene Präparate führt: ein Hydrargyrum oxycyanatum nach Holdermann mit dem Zusatz „Ergänzungsbuch z. D. A. 1906“ und ein nach der älteren Fabrikationsmethode hergestelltes Präparat, welches nicht den Anforderungen des Ergänzungsbuches entspricht. Nur wenn das Präparat nach Holdermann oder Ergänzungsbuch ausdrücklich verlangt wird, wird dieses versandt, sonst das ältere. — Vermutlich ist im obigen Falle Quecksilberoxydcyanid ohne den Zusatz „Ergänzungsbuch“ bestellt worden, und somit das Präparat der älteren Fabrikationsmethode zur Versendung gelangt. *Fr.*

**F. Zernik. Lenicet und Eston, Subeston, Formeston.** Mitget. von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 769—770. 7./9. 1907. Berlin.)

Als Ersatz für Liquor Aluminiumi aceticum wurden von der Firma Dr. R. Reiß-Berlin Lenicet, schwerlösliches basisches Aluminiumacetat, und von der Firma Fritz Friedländer-Berlin, Eston =  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , Subeston =  $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$  und Formeston  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{HCOO})$  in den Handel gebracht. Nach Verf. stellt Lenicet ein Gemisch von verschiedenen basischen Acetaten des Aluminiums dar, unter denen ein wasserhaltiges  $\frac{2}{3}$ -Acetat von der Formel  $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2 + aq$  vorwiegen dürfte. Eston, Subeston und Formeston sind stark sulfathaltig, ersteres enthält auf  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  berechnet 11,65%, das zweite 10,70% und das dritte 11,21%. Keins dieser drei Präparate entspricht den von den Darstellern angegebenen Formeln. *Fr.*

**R. Reiß. Lenicet, Eston, Subeston, Formeston.** (Apothekerztg. 22, 840. 28./9. 1907. Berlin.)

Verf. greift auf die Mitteilung der Untersuchungsergebnisse von Zernik<sup>1)</sup> über die unlöslichen basischen Aluminiumacetate, Lenicet und dessen Imitationen, der Chemischen Werke Fritz Friedländer zurück. Eston, Subeston und Formeston enthielten nach Zernik etwa 10% wasserfreies Sulfat, eine andere Handelsprobe Eston etwa 4,5% Sulfat. Nach Angabe der Fabrikanten handelt es sich hierbei um einen absichtlichen Sulfatzusatz, während Verf., gleich Zernik, hervorhebt, daß für erwähnte Lenicetimitationen technische stark basische Aluminiumsulfate verarbeitet werden. *Fr.*

**Guido Goldschmidt. Über den Nachweis von Arsen in Glycerin nach der Vorschrift der Ph. G. VIII. und der Ph. G. IV.** (Sonderabdr. a. d. Z. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins 1907, Nr. 26.)

Beide Arzneibücher, das deutsche — 4. Ausgabe — wie das österreichische — 8. Ausgabe — führen den Arsennachweis in Glycerin nach Bettendorff. Das Vorkommen von As in Glycerin ist nicht selten. Die Arsenbefunde in demselben sind so verschieden, daß außer einer ungleichen subjektiven Beurteilung der Farbenintensität, sicher noch die Empfindlichkeit des Reagenses und die Art der Ausführung der Reaktion zu verschiedenen Werten geführt haben

<sup>1)</sup> Apothekerztg. 22, 72 (1907).

dürften. Nach Verf. ist für eine Arsenlösung in konz. Salzsäure die Empfindlichkeitsgrenze 0,006 mg  $As_2O_3$  in 1 ccm = 6,0 mg im l, für eine solche in Glycerin nur 0,02 mg  $As_2O_3$  in 1 ccm = 20 mg im l. Glycerin setzt also die Empfindlichkeit bzw. die Geschwindigkeit der Bettendorffschen Reaktion um ein Drittel bis ein Viertel herab. Vermutlich liegt der Grund hierfür in der Veresterung der arsenigen Säure mit Glycerin, begünstigt durch die Anwesenheit der konz. HCl. Pharmakologen und Ärzte haben aber noch festzustellen, ob die eben noch nachweisbare, jedoch nicht unbedeutende Arsenmenge von 20 mg  $As_2O_3$  im Liter zulässig ist oder nicht. Vor dem Inkrafttreten einer empfindlicheren Reaktion als die zurzeit vorgeschriebene, ist die offizielle Probe unter allen Umständen mit größter Sorgfalt unter Anwendung eines einwandfreien Reagens auszuführen. Eine Glycerinsorte ist dann unbedingt zu verwerfen, wenn dieselbe nach einer Stunde auch nur die geringste noch wahrnehmbare dunklere Färbung als die gleiche Menge des zum Vergleich dienenden verd. reinen Reagens aufweist. Fr.

**Conrad Stich. Krystallformen des Schwefels in Salben.** (Pharm. Ztg. 52, 789—790. 18./9. [18./8.] Leipzig.)

Eine Lösung von 3% Schwefel in Lanolin, die bis zum Erkalten geschüttelt wird und im halbflüssigen Zustande noch einen Zusatz von 30% Öl oder ebensoviel Wasser erfährt, scheidet den gelösten Schwefel bis auf etwa 0,16% nach und nach wieder ab. Das veranlaßte Verf., verschieden hergestellte Schwefelsalben auf die Krystallgröße und -form des abgeschiedenen Schwefels zu untersuchen. Er fand, daß die Krystallgröße des Schwefels in zähen Fettmassen um das 10- und 15fache zuzunehmen vermag. Das mikroskopische Bild war je nach der Art der Behandlung der Masse ein verschiedenes. Es zeigten sich truppweise vereinte größere Schwefelkrystalle in Form rhombischer Oktaeder und monokliner Prismen neben krystallfreien Stellen. Der weitere Zweck der Versuche Verf. war der, ein Schwefelpräparat darzustellen, das den Schwefel in weitgehendster Kornfeinheit dauernd zu erhalten vermag, um dadurch die Wirkung eines solchen Medikamentes möglichst zu erhöhen. Dieser Zweck scheint erreicht zu sein: 1. Für Pasten durch Verreiben von noch feuchtem, ausgewaschenem Schwefel aus Calciumpolysulfidlösung — mit Eiswasser gefällt — zu einer 30%igen Salbenmasse. 2. Für Salben durch Lösen von zwei Teilen Schwefel in 70 Teilen wasserfreiem Lanolin, unter Zusatz von 30 Teilen kaltem Wasser bis zum Erkalten gerührt. Je kälter das zugegebene Wasser (Eiswasser), um so feiner die Ausscheidung. Fr.

**O. Kuhn. Dr. Rays Nervol und Dr. Rays Darm- und Leberpillen.** Mitget. von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 978. 13./11. 1907. Berlin.)

Dr. Rays Nervol und Darm- und Leberpillen wurden von Dr. Rays Remedy Co., London, hergestellt. Nach Verf. ist das untersuchte Nervol im wesentlichen ein mit etwa je 3% Alkohol und Glycerin versetzter wässriger Auszug indifferenten vegetabilischer Stoffe, insbesondere von Baldrian, welcher nur 6% Bromkalium gelöst enthält. Die chemische Untersuchung der dragierten und versilberten Darm- und Leberpillen konnte

nur mit Bestimmtheit neben Natronseife die Bestandteile des Aloes nachweisen, während ein exakter Nachweis der anderen in den Pillen angeblich enthaltenen Stoffe nicht geführt werden konnte. Bereits im Jahre 1904 wurde vom Ortsgesundheitsrate zu Karlsruhe vor den Mitteln Dr. Rays gewarnt. Fr.

**W. Lenz und R. Lucius. Weiße Jodtinktur.** Mitgeteilt von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 432—433. 29./5. 1907. Berlin.)

Weiße Jodtinktur (Jod-Menthol-Campher), Einreibung nach Dr. Hinz, wird durch die chemische Fabrik Novavita G. m. b. H. Berlin 24 hergestellt. Besagte Tinktur bestand aus einer gelben, leicht brennbaren, nach Campher und etwas nach Menthol riechenden Flüssigkeit vom spez. Gew. (15°) 0,8976, dem Alkoholgehalte von 58,5 Gew.-% und dem Verdunstungsrückstände bei 100° von 0,0083 g. Nach Verf. ist diese weiße Jodtinktur eine Spuren Jod enthaltende Lösung von Campher und Menthol (15,76% i. Sa.) in Spiritus. Das Jod ist zum Teil in organischer Bindung, zum kleineren Teile als Ion — nicht im Molekularzustande — vorhanden. Fr.

**F. Zernik. Levathin.** Mitget. von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 1042—1043. 30./11. 1907. Berlin.)

Das Entfettungsmittel Levathin der Firma Erhard-Berlin stellt nach Verf. ein gelbgefärbtes Gemisch aus rund 75% Tartarus depuratus mit 15% Tartarus natronatus und 10% Rohrzucker dar. Fr.

**F. Zernik. Epileptol.** Mitget. von H. Thoms. (Apothekerztg. 22, 750—751. 4./9. 1907. Berlin.)

Epileptol-Rosenberg, das angebliche „Acidum amidofornicium condensatum“, ist nach Verf. ein geringe Mengen Hexamethylentetramin enthaltendes Gemisch aus Formamid mit einer Verbindung von Formamid und Formaldehyd, das rund 4% leicht abspaltbares Formaldehyd enthält. Fr.

**E. Rupp und F. Lehmann. Über eine einfache Totalanalyse des Quecksilbercyanids.** (Pharm. Ztg. 52, 1020. 7./12. 1907. Berlin.)

Zur Bewertung von Quecksilbercyanidpräparaten wird es unter Umständen wesentlich sein, ebensowohl das Quecksilberion wie das Cyanion quantitativ zu bestimmen. Beide Bestimmungen lassen sich wie folgt titrimetrisch durchführen: Das Cyanion kann mittels alkalischer Jodlösung quantitativ in das Cyansäureion übergeführt werden:  $Cy' + NaJO = CyO' + NaJ$ , es ist somit aus dem Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung ermittelbar. Das Quecksilber wird als Quecksilberjodidjodkalium in alkalische Lösung gebracht, mit Formaldehyd zu Metall reduziert, und dieses mit  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung in Quecksilberjodid zurückverwandelt. Fr.

**Hugo Köhl. Die alkalische Gärung des Harnes.** (Apothekerztg. 22, 519—520. 22./6. 1907. Berlin.)

Bei der ammoniakalischen Harn gärung wird kohlensaures Ammonium bzw. ( $CO_2 + NH_3$ ) gebildet, dieses wirkt teils fördernd, teils schädigend auf das Wachstum verschiedener Bakterien. So fand z. B. Verf. in einer mit gefäultem Harn geimpften sterilisierten Harnnährlösung mittelgroße Stäbchen-

bakterien, die Gelatine verflüssigten und Harnstoff zersetzen (Urobacillus Schützenbergii). Später ging diese Art am Alkaliüberschuß zugrunde. Sehr widerstandsfähig dagegen war der Mikrokokkus ureae liquefaciens Flügge. Besondere Gärbarkeit entwickelte das Bacterium ureae Leube und starke Alkalität verursachte der Urobacillus Pasteurii. So gebrauchten beispielsweise 5 ccm einer Harnstoffbouillon, die mit der Leube'schen Bakterienart geimpft waren nach einem Tage 2,9 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. Schwefelsäure, die mit dem Urobacillus Pasteurii geimpften 5,5 ccm, also mehr als das Doppelte. — Ferner beobachtete Verf. in den Harnkulturen und in den 2% Harnstoff haltenden Bouillonkulturen eine relativ große Abscheidung von prismatischen Krystallen, deren Analyse noch bevorsteht. *Fr. J. Bang. Der Nachweis von Zucker im Harn.* (Pharm. Ztg. 52, 301. 10./4. 1907. Berl. Klin. Wochenschr. 1907, Nr. 8, Berlin.)

Zur Zuckerbestimmung im Harn verwendet man 10 ccm Harn, bzw. eine Verdünnung desselben, und 50 ccm einer unten angegebenen Kupferlösung, diese Mischung erhitzt man 3 Minuten zum Sieden, kühlt schnell ab und titriert mit einer Hydroxylaminlösung (6,55 g Hydroxylamin. sulf., 200 g Kaliumrhodanid: 2 l H<sub>2</sub>O) bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Kupferlösung besteht aus folgendem: 500 g Kaliumcarbonat, 400 g Kaliumrhodanid und 100 g Kaliumbicarbonat werden unter Erwärmen in 1200 ccm Wasser gelöst, nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von 25 g Kupfersulfat in 150 ccm H<sub>2</sub>O hinzu und füllt auf 2 l auf. Eiweiß stört nicht, Harnsäure und Kreatinin sind praktisch ohne Einfluß. Eine Tabelle zur Berechnung des Zuckergehaltes ist im Text ersichtlich. *Fr. Richard Bauer. Eine expeditiv Methode zum Nachweis von Galaktose und Milchzucker im Harn.* (Z. physiol. Chem. 51, 158—166. 12./3. [5./2.] 1907. Mediz.-chem. Institut der Universität Wien.)

Dieser Methode liegt das Prinzip zugrunde, daß Milchzucker und galaktosehaltiger Harn, mit Salpetersäure oxydiert, und die aus dem Zucker entstandene Schleimsäure abgeschieden wird. 100 ccm Harn werden mit etwa 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure (D. 1,4) — ist das spez. Gew. des Harns größer als 1,020, so sind 25—35 ccm zuzufügen — versetzt und im breiten Becherglase bis auf ca. 20 ccm (bis die Oxydation, Entwicklung von braunen Dämpfen, beendet ist) eingedampft. Nachdem man einige Stunden am kühlen Ort belassen hat, wird mit Wasser verdünnt, der weiße Niederschlag, der durch Schmelzpunkt und Schwerlöslichkeit in Wasser als Schleimsäure charakterisiert wird, gewaschen, getrocknet und gewogen. Enthält der Harn weniger als 1% Galaktose, so werden mehrere Harnportionen unter Salpetersäurezusatz eingeengt, diese Flüssigkeiten vereinigt und weiter bis zur Entwicklung der braunen Dämpfe eingedampft. Auf diese Weise wird die Reaktion noch bei Vorhandensein von 0,5%—0,25% Galaktose erhalten. Die gewonnene Schleimsäure beträgt etwa 50—80% der vorhandenen Galaktose. Ebenso wird Milchzucker nachgewiesen. Die Menge der abgeschiedenen Schleimsäure verglichen mit den Befunden der Polarisation und Titration gibt wertvolle Aufschlüsse über die Natur und Menge des vor-

handenen Zuckers. — Galaktosehaltige Harne vergären nur sehr langsam; bei Anwesenheit von Dextrose vergärt dagegen auch die Galaktose rasch.

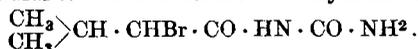
*K. Kautzsch.*

**Dücker. Die einschläfernde Wirkung der Alkylreste.** (Pharm. Ztg. 52, 970—971. 20./11. 1907. Berlin.)

Wie das Färbvermögen der Farbstoffe auf dem Vorhandensein von chromogenen, chromophoren und salzbildenden Gruppen basiert, so lösen auch nicht die Elemente, sondern vielmehr gewisse **A t o m k o m p l e x e** den eigentümlichen physiologischen Effekt des Einschläferens usw. aus. Kohlenwasserstoffe der aliphatischen Reihe gewinnen durch Einfügen einer Hydroxylgruppe berauschende Eigenschaften; mehrere Hydroxylgruppen schwächen den hypnotischen Wert; Alkohol, Glykolalkohol, Glycerin. Von Belang ist weiter die Art, der Bindung der OH-Gruppe am C-Atom. Tertiäre Alkohole wirken stärker als sekundäre und diese wieder stärker als primäre. Das wesentlichste Moment aber für die physiologische Wirkung liegt in der Beschaffenheit des zugrunde liegenden Radikals. **A t h y l**gruppen übertreffen alle anderen Radikale an Wirksamkeit. Die Wirkung des Alkohols beruht auf dem Äthylrest C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, sie wird durch die OH-Gruppe verstärkt. Auf eine Alkylwirkung sind die hypnotischen Eigenschaften der Acetale zurückzuführen. Von Aldehyden selbst sind Paraldehyd, Chloral und dessen Hydrat zu nennen; von Ketonaldehyden Propion und Acetophenon. Wirksamer als obige Stoffe sind solche, die im Organismus eine gewisse Resistenz zeigen. Das wird durch Einführung der Alkyl-, speziell Äthylgruppen in Harnstoff erzielt. Verf. nennt hier den Amylharnstoff, ferner durch Kombination von Harnstoffderivaten mit Äthylgruppen entstandene Präparate: Methylpropylmalonylharnstoff, die stärker wirkende Äthylpropylbarbitursäure und das Veronal, die Diäthylbarbitursäure, von bekannter Wirkung usw. In naher Beziehung zum Harnstoff steht die Carbaminsäure, deren Ester — Urethane — einschläfernde Wirkung besitzen; Äthylurethan und Methylpropylcarbinolurethan (Hedonal). — Von Disulfonen sind nur solche schlafferregend, die Äthylgruppen enthalten, die im Organismus zersetzt werden und zugleich eine bestimmte Bindung der Gruppen zeigen, wobei nicht ausgeschlossen ist, daß derselbe Körper durch Einführen von **M e t h y l**gruppen unwirksam wird. Verf. nennt Sulfonal, Trional, Tetronal und andere. Sulfone, deren Sulfongruppen an verschiedene C-Atome gebunden sind, besitzen keine hypnotische Wirkung. *Fr.*

**F. Zernik. Bromural.** Mitget. von H. Thom s. (Apothekerztg. 22, 960—961. 6./11. 1907 Berlin.)

Seit Beginn 1907 bringt die chemische Fabrik Knoll & Co., Ludwigshafen, Bromural, ein neues Beruhigungs- und Einschläferungsmittel, aus der Gruppe der Baldrianderivate in den Handel. Bromural ist  $\alpha$ -Monobromisovalerianylharnstoff,

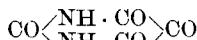


Die quantitative Untersuchung des Bromurals ergab folgendes: Gewichtsverlust bei 100° Null; Bromgehalt des bei 147° schmelzenden Präparates zu niedrig, 34,01% statt 35,84% Br; die bei 154°

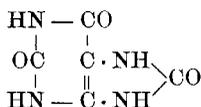
schmelzende Substanz dagegen lieferte Werte, die der Theorie entsprachen. Dieser bei 154° schmelzende Stoff ist also der reine  $\alpha$ -Monobromisovalerianylharnstoff; im Bromural des Handels liegt die reine Verbindung noch nicht vor, wie auch die Literaturangaben über die chemischen Eigenschaften des Präparates nicht in allen Punkten zutreffend sind. Bromural ist unter die vorsichtig aufzubewahrenden Mittel (Tab. C) einzureihen. *Fr.*

**M. Scholtz.** Die Erforschung der Puringruppe. (Pharm. Ztg. 52, 912—913. 30./10. 1907. Greifswald.)

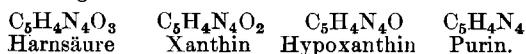
Das Erscheinen des Emil Fischerschen Bandes<sup>1)</sup> über seine und seiner Schüler experimentellen Arbeiten auf dem Gebiete der Harnsäure und Kaffeinderivate oder der Puringruppe bedeutet eine große Arbeiterleichterung für Fernerstehende. Erwähntes Buch umfaßt die Arbeiten eines Zeitraumes von 14 Jahren. Es zeigt die Beziehungen zwischen einer großen Anzahl von Verbindungen, darunter wichtige Naturprodukte, teils tierischen, teils pflanzlichen Ursprunges, von denen Harnsäure, Guanin, Kaffein, Theobromin und Theophyllin die bekanntesten sind. Es behandelt weiter die Konstitutionsfrage dieser Verbindungen, wie die synthetische Darstellung der meisten dieser Stoffe. Die Erforschung der Purinderivate kann im wesentlichen als abgeschlossen gelten. Über Harnsäure haben bereits Scheele, Liebig und Wöhler gearbeitet. Durch diese und vor allem Adolf Bayers Forschungen weiß man, daß Harnsäure und die meisten ihrer Abbauprodukte als Derivate des Alloxans,



aufzufassen sind; und Medicus fand bereits 1875, daß die Harnsäure eine Kombination eines Sechsringes mit einem Fünfring darstellt, in der der Atomkomplex des Harnstoffes zweimal wiederkehrt:

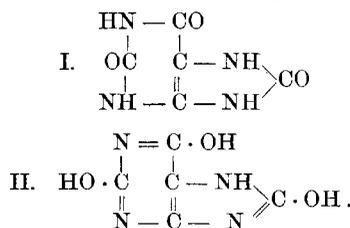


Von allen Harnsäuresynthesen ist die E. Fischersche aus dem Jahre 1895 von besonderer Bedeutung. Erstens verknüpft sie die Harnsäure mit ihrem wichtigsten Abbauprodukte, dem Alloxan, zum anderen stellt sie den Weg vor, der nicht nur zur Harnsäure, sondern auch zu deren Homologen führt. Nach dieser Methode gelangt man über folgende Verbindungen zur Harnsäure: Malonylharnstoff, Violursäure, Uramil und Pseudoharnsäure. Alle die zahlreichen Glieder der Harnsäuregruppe können aufs Purin (von purum und uricum) zurückgeführt werden. Die Beziehung folgender Verbindungen zum Purin ist sofort ersichtlich:

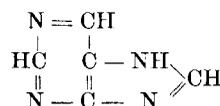


Das Purin ist also die einfachste Verbindung der ganzen Gruppe. Es verhält sich zu obigen Verbindungen und zum Kaffein, Theobromin usw. wie

das Benzol zu den aromatischen Verbindungen. Aus diesem Grunde nennt man das ganze Gebiet das der Puringruppe. — Für die Harnsäure sind zwei Formeln gleichberechtigt:



Dem Wesen der Tautomerie entsprechend, vermag die Harnsäure nach beiden Formeln zu reagieren. Die erste ist die von Medicus, die zweite erklärt in einfacher Weise das Verhältnis der Harnsäure zum Purin, von der Formel — nach Fischer —



Aus der Purinformel ersieht man, daß es noch zwei andere Dioxypurine geben kann, von denen das erste selbst, das andere in einigen Derivaten bekannt ist. Ferner sind 3 Monooxypurine möglich; das Hypoxanthin, ein synthetisch gewonnenes, wie ein in Form von Methylderivaten bekanntes. Die alkylierten Purine zeigen noch größere Vielseitigkeit. Die 4 H-Atome des Purins nehmen innerhalb der Molekel ganz verschiedene Stellungen ein, es gibt daher auch 4 verschiedene Methylpurine. Ebensoleche Monomethylverbindungen leiten sich theoretisch von jedem der 3 Monoxy- und Dioxypurine und von der Harnsäure ab. Ferner läßt die Theorie die Existenz von 6 verschiedenen Dimethylharnsäuren und 4 Tetramethylharnsäuren voraussehen, die auch sämtlich dargestellt worden sind. Die Harnsäure ersetzt ihre H-Atome durch Methylgruppen, wenn sie in alkalischer Lösung mit Jodmethyl geschüttelt wird; ebenso verhält sich das Xanthin. Man gelangt so zum Theobromin (Dimethyl-) und zum Kaffein (Trimethylxanthin). Als die wertvollste Reaktion für die Darstellung der Purinkörper erwies sich die Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_4$  auf die Harnsäure und die anderen Oxypurine. Es entsteht nach obiger Harnsäureformel II: Trichlorpurin. Diese Chlorsubstitutionsprodukte sind äußerst reaktionsfähig; Cl ist durch OH, SH,  $\text{NH}_2$  und H ersetzbar. Ein Beispiel für die Anwendung aller dieser Reaktionen bietet die Synthese des Kaffeins, die im Text beschrieben ist. Außer dieser dort wiedergegebenen Methode führen noch 5 andere von Emil Fischer und seinen Schülern aufgefundene Synthesen zum Kaffein. Schließlich beschreibt noch Verf. den Reaktionsverlauf von der Harnsäure zum Purin; die einzelnen Stufen sind die folgenden: Harnsäure, Trichlorpurin, Dijodpurin, Purin. Das Purin stellt eine kristallisierte Verbindung dar, die in Wasser sehr leicht löslich ist und stark basische, aber gleichzeitig schwach saure Eigenschaften besitzt. *Fr.*

**Ugo de Renaldi.** Die moderne Therapie der Gonorrhoe. (Monatsschr. f. Hautkrankh. u. sex. Hyg. 1907. Sonderabd. Neapel.)

<sup>1)</sup> Untersuchungen in der Puringruppe (1882 bis 1906) von Emil Fischer, Berlin, 1907. Verlag v. Jul. Springer (vgl. diese Z. 21, 183 (1908)).

Verf. hält auf Grund reicher Erfahrung das G o n o s a n für das beste Antigonorrhöikum. Es unterstützt die Injektionsbehandlung sehr wirksam und erleichtert und beschleunigt in chronischen Fällen den Heilprozeß. Bei subcutaner Anwendung vermag es zuweilen allein die Heilung zu bewirken. *Fr. Bob.* Die moderne Therapie der Gonorrhoe. Ein Rückblick auf das Gonosan. (D. Med.-Ztg. 1907. Sonderabdr. Straßburg.)

In der Einleitung weist Verf. u. a. auf die Verbreitung, die Gefahren und die Wichtigkeit der Bekämpfung der Gonorrhoe hin. Die Gonorrhoe ist ein infektiöser Prozeß. Außer einer antiseptischen Lokalbehandlung sind noch innere Mittel anzuwenden. Zu letzteren gehören Balsame und ätherische Öle. Als wirksames Balsamikum hat sich das G o n o s a n seit etwa fünf Jahren erwiesen. Es wurde bereits von 100 Autoren mit Erfolg klinisch verwendet. Zum Schluß hebt Verf. die Vorteile einer Gonosanbehandlung unter gleichzeitiger Anwendung von Protargolinjektionen nach N e i ß e r hervor. *Fr. Atherton Seldell.* Bestimmung des Acetanilids in Kopfschmerzpulvern. (Transact. Am. Chem. Soc., New York. 27.—29./12. 1906; nach Science 25, 464.)

Eine gewogene Probe des Pulvers wird mit 20%iger oder stärkerer Salzsäure etwa 5 Minuten gekocht, wodurch das Acetanilid in Anilinchlorhydrat übergeht. Wenn man die heiße oder abgekühlte Lösung, die einen großen Überschuß an Säure enthält, mit einer Lösung von normalem bromsauren Natrium titriert, scheidet sich ein flockiger Niederschlag von Anilintribromid aus, und sobald ein Überschuß der Bromatlösung zugegeben wird, zeigt die gelbe Farbe des freiwerdenden Broms das Ende der Reaktion an. Versuche haben gezeigt, daß Stoffe, wie Coffein, Salol, anorganische Salze usw. die Genauigkeit der Titration nicht beeinträchtigen, daß aber die Gegenwart von Phenacetin und Antipyrin die Bestimmung unmöglich macht. *D.*

**Synthetisches Suprarenin.** (Pharm. Ztg. 52, 466 bis 467. 5./6. 1907.)

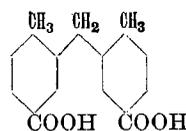
Den Höchster Farbwerken ist es gelungen, Adrenalin synthetisch herzustellen. Das synthetische Präparat kommt unter dem Namen Suprarenin in den Handel und ist bedeutend billiger als Adrenalin. Suprarenin wird nach folgendem, patentiertem Verfahren gewonnen: Durch Umsetzung von Chloracetobrenzkatechin  $(HO)_2C_6H_3COCH_2Cl$ , das durch Einwirkung von Chloressigsäure auf Brenzkatechin entsteht, mit Methylamin erhält man das Methylaminoacetobrenzkatechin  $(HO)_2C_6H_3COCH_2NHCH_3$ , eine Substanz, die dem Suprarenin sehr ähnlich ist, und die auch bereits, wenn auch meist schwächere, blutdrucksteigernde Wirkung besitzt. Durch geeignete Behandlung mit Reduktionsmitteln wird dieses Keton in den entsprechenden sekundären Alkohol, das o-Dioxyphenyläthanolmethylamin



übergeführt. Dieses ist in seinen chemischen Eigenschaften identisch mit dem aus Nebennieren gewonnenen Suprarenin. Synthetisches Suprarenin vom F. 208° soll in verd. Salzsäure und verd. Natronlauge klar löslich sein. Beim Verdampfen der salzsäuren Lösung im Exsiccator zur Trockne muß ein amorpher Rückstand bleiben. Beim Erhitzen auf

dem Platinblech darf es keinen Rückstand hinterlassen. *Fr.*

**Franz Herrmann.** Zur Kenntnis des Rottlerins<sup>1)</sup>. (Mitget. v. H. Thom s. Ar. d. Pharmacie 245, 572—585. 16./12. [23./10.] 1907. Berlin.) Verf. gelangte bei seiner Arbeit über Rottlerin zu folgenden Resultaten: Isorottlerin P e r k i n ist mit Rottlerin, der Formel  $C_{33}H_{30}O_9$  identisch. Bei der Oxydation von Rottlerin in alk. Lösung wurden Benzoesäure und Zimtsäure und bei der Aufspaltung desselben mit KOH bzw. NaOH bei Gegenwart von naszierendem Wasserstoff, Methyl- und Dimethylphloroglucin festgestellt. Rottlerin ist also ein Phloroglucinderivat. Bei sorgfältig geleiteter Oxydation des bei der Spaltung des Rottlerins in alkalischer Lösung als Nebenprodukt erhaltenen Harzkörpers wurde eine bisher unbekannte, zweibasische Carbonsäure,  $C_{17}H_{16}O_4$ , vielleicht folgender Konstitution:



aufgefunden. *Fr.*

**Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder.** (Nr. 187 948. Kl. 30h. Vom 2./12. 1904 ab. M a x E l b, G. m. b. H. in Dresden.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Entwicklung von Kohlensäure für Bäder, dadurch gekennzeichnet, daß das kohlensaure Salz in einer porösen oder perforierten, schmiegsamen Umhüllung in das Badewasser gebracht und in dieser Form mit der Säure in Berührung gebracht wird. —

Das Verfahren ermöglicht im Gegensatz zu früheren eine beliebige Lokalisierung der Kohlensäureentwicklung, deren Regelung durch Kneten der Umhüllung und eine Massage bestimmter Körperteile. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Präparate.** (Nr. 187 876. Kl. 30h. Vom 27./4. 1905 ab. Dr. L e o D i t h m e r in Burscheid, Bez. Düsseldorf.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Präparate, dadurch gekennzeichnet, daß man Phosphoröle, Couvertüre und Rahm oder Phosphoröle und Couvertüre unter Luftabschluß, am besten bei Gegenwart von Kohlensäure, in dünnwandigen Kautschukbeuteln o. dgl. miteinander verknetet, das Ganze unter Abkühlung mit Fruchtlacken, Schokoladenlacken und ähnlichen Lacken vermischt und die Mischung in Pastillen, Tabletten, Pillen usw. verwandelt. —

Die Erfindung betrifft die Herstellung eines zur Darreichung bei gewissen Knochenerkrankungen, wie Rachitis, Osteomalacie und ihren Begleiterscheinungen dienenden phosphorhaltigen Präparates, welches den Patienten den Phosphor als solchen zuführen soll. Unter Couvertüre ist „Überzugsschokolade“ zu verstehen. *Wiegand.*

**Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten.** (Nr. 187 449. Kl. 12o. Vom 30./7. 1905 ab. [By]. Zusatz zum Patente 180 622 vom 6./5. 1905; s. diese Z. 20, 1245 (1907).

<sup>1)</sup> Vgl. diese Z. 20, 622, 1857, 1858 (1907).

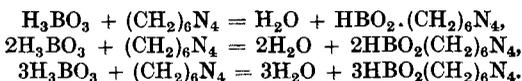
**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von geruchlosen, geschmacklosen und haltbaren Brompräparaten, dadurch gekennzeichnet, daß man bei dem durch Patent 180 622 geschützten Verfahren die hochmolekularen Monojodfettsäuren durch die Monobrombehen- oder -stearinsäuren ersetzt, die durch Anlagerung von Bromwasserstoff an diejenigen entsprechenden ungesättigten Säuren entstehen, deren Doppelbindung von der Carboxylgruppe, wie bei der Erucasäure und der Ölsäure, durch eine Mehrzahl von Kohlenstoffatomen getrennt ist. —

Die Erdalkalisalze sind ebenso wie bei den Jodverbindungen im Gegensatz zu den freien Monobromfettsäuren beständig, geruchlos und geschmacklos und daher therapeutisch verwendbar. Näher beschrieben sind das Calcium-, Strontium- und Magnesiumsalz der Monobrombehenensäure. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylenetetramins.** (Nr. 188 815. Kl. 12p. Vom 30./9. 1905 ab. [A].)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Borsäuresalzen des Hexamethylenetetramins, darin bestehend, daß man Borsäure auf Hexamethylenetetramin mit oder ohne Anwendung von Lösungsmitteln einwirken läßt. —

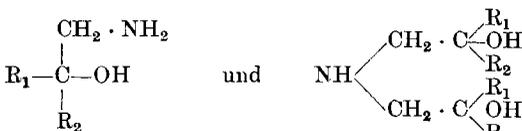
Die neuen Verbindungen bilden sich anscheinend nach den Gleichungen



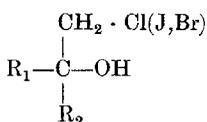
Sie sollen wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften in der Medizin und Industrie verwendet werden, während eine technische Verwendung der wenigen bisher untersuchten organischen Borate nicht bekannt geworden ist. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen.** (Nr. 189 481. Kl. 12q. Vom 3./3. 1905 ab. J. D. R i e d e l, A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 169 746 vom 8./10. 1903; siehe diese Z. 19, 1394. (1906.))

**Patentanspruch:** Weitere Ausbildung des durch Patent 169 746 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man hier zwecks Darstellung von Aminoalkoholen der Zusammensetzung:



( $\text{R}_1$  = Alkyl oder Aryl oder Aralkyl;  $\text{R}_2$  desgleichen) an Stelle der primären oder sekundären aliphatischen Amine Ammoniak auf Halogenhydrine der Zusammensetzung:



einwirken läßt. —

Die neuen Basen können durch Alkylierung in die Aminoalkohole des Hauptpatentes übergeführt werden. Die Diacidyl- und andere Derivate der neuen Basen sind therapeutisch wertvoll, beispiels-

weise wirken die Divalerylderivate schmerzlindernd und antipyretisch. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff.** (Nr. 187 822. Kl. 12o. Vom 1./11. 1905 ab. [By]).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Monojodfettsäuren aus den entsprechenden ungesättigten Säuren durch Anlagerung von Jodwasserstoff, darin bestehend, daß man auf ungesättigte Fettsäuren unter möglichstem Ausschluß von Wasser Jodmetalle in Gegenwart von solchen Säuren oder Säuregemischen einwirken läßt, deren Acidität stärker als diejenige der einbasischen Fettsäuren ist. —

Im Gegensatz zu älteren Verfahren (Patent 150 434<sup>1</sup>), 132 791, 135 043) werden nach vorliegendem Verfahren Produkte erhalten, die frei von Chlor und Schwefel und daher therapeutisch und kosmetisch verwendbar sind. Das Jodierungsverfahren ist einfacher als die bisher bekannten, bei denen zuerst Jodwasserstoff hergestellt werden mußte, und steht im Gegensatz zu der Tatsache, daß sich Jodwasserstoff sonst nicht direkt mittels Säuren aus Jodmetallen erhalten läßt. Von dem ähnlichen Verfahren der englischen Patentschrift 11 494/1902 ist das vorliegende durch den Ausschluß von Wasser unterschieden, der im Gegensatz zu den Angaben jener Patentschrift unbedingt für einen guten Verlauf der Reaktion erforderlich ist.

*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren.** (Nr. 188 434. Kl. 12o. Vom 4./3. 1906 ab. [By]).

**Patentanspruch:** Verfahren zur Darstellung von Alkylestern der hochmolekularen Monojodfettsäuren darin bestehend, daß man hochmolekulare Monojodfettsäuren mit esterifizierenden Agenzien behandelt. —

Die Ester sind therapeutisch wertvoll; beispielsweise können sie im Gegensatz zu den freien Jodfettsäuren zu subcutanen Einspritzungen benutzt werden. Gegenüber den Produkten nach Patent 96 495<sup>2</sup>) sind sie weniger zähe, haltbarer, reiner und chlorfrei. Die glatte Esterifizierung ohne Jodabspaltung war nicht vorauszusehen. Die in der englischen Patentschrift 11 494/1902 als Ester beschriebenen, durch Anlagerung von Jodwasserstoff erhaltenen Produkte sind keine einheitlichen Körper.

*Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker.** (Nr. 189 036. Kl. 12o. Vom 23./1. 1906 ab. Dr. P a u l R o s e n b e r g in Berlin.)

**Patentanspruch:** Verfahren zur Herstellung einer Verbindung aus Formaldehyd und Milchzucker, dadurch gekennzeichnet, daß man Milchzucker mit Formaldehyd in Gegenwart von Wasser im Verhältnis von 1 Molekül zu mindestens 5 Molekülen vermischt, die konzentrierte, wässrige Lösung bei Temperaturen von 60—70° im Vakuum eindampft und den Rückstand bei gleicher Temperatur trocknet. —

Man erhält ein haltbares, festes, genau dosier-

<sup>1</sup>) S. diese Z. 17, 932 (1904).

<sup>2</sup>) S. diese Z. 11, 398 (1898).

bares Präparat, das im Gegensatz zu den schon bekannten Verbindungen von Formaldehyd mit Eiweiß oder Kohlehydraten im Organismus leicht Formaldehyd abspaltet. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Bromisovalerianylharnstoff.** (Nr. 185 962. Kl. 12o. Vom 3./3. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Bromisovalerianylharnstoff, darin bestehend, daß man auf  $\alpha$ -Bromisovalerianylbromid oder  $\alpha$ -Bromisovalerianylchlorid Harnstoff einwirken läßt. —

Das erhaltene Produkt hat im Gegensatz zu den bisher therapeutisch angewendeten Verbindungen der Valeriansäure und  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure keinerlei schädliche Nebenwirkungen, insbesondere nicht mehr die Baldrianwirkung, und stellt ein vorzügliches Schlafmittel dar, besonders in Fällen, deren Ursachen nervöse Zustände sind, in denen andere Schlafmittel mehr oder weniger bedenklich sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von  $\alpha$ -Chlorisovalerianylharnstoff.** (Nr. 191 386. Kl. 12o. Vom 9./10. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. Zusatz zum Patente 185 962 vom 3./3. 1906; siehe vorstehendes Referat.)

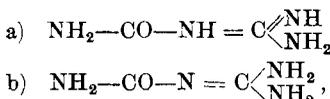
*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 185 962 geschützten Verfahrens zur Darstellung eines  $\alpha$ -Halogenisovalerianylharnstoffes, dadurch gekennzeichnet, daß man zwecks Darstellung von  $\alpha$ -Chlorisovalerianylharnstoff nicht auf die  $\alpha$ -Bromisovalerianylhaloide, sondern auf  $\alpha$ -Chlorisovalerianylbromid und -chlorid Harnstoff einwirken läßt.

Das Produkt ist ebenso wie die im Hauptpatent beschriebene Bromverbindung ein ausgesprochenes Schlafmittel. *Karsten.*

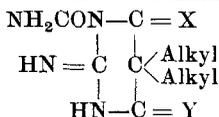
**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren.** (Nr. 187 990. Kl. 12p. Vom 20./10. 1904 ab. [By]. Zusatz zum Patente 165 223 vom 19./3. 1904; s. diese Z. 19, 583 (1906).)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch das Patent 165 223 geschützten Verfahrens zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, darin bestehend, daß man statt der dort verwendeten Kondensationsprodukte aus Dicyandiamid hier die entsprechenden Kondensationsprodukte aus Guanylharnstoff mit Dialkylderivaten des Malonesters, der Malonylhaloide, der Cyanessigeste oder des Malonitrils mit Säuren behandelt. —

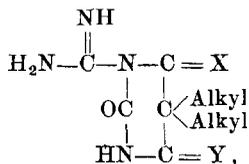
Der Guanylharnstoff reagiert wahrscheinlich in den beiden tautomeren Formen



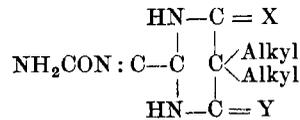
von denen die erstere die Kondensationsprodukte



und



die zweite das Kondensationsprodukt



liefern kann, wobei X und Y Sauerstoff oder Imid bedeuten. Man erhält demnach Gemische, deren sämtliche Bestandteile sich leicht in CC-Dialkylbarbitursäuren überführen lassen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren aus den entsprechenden Dialkylmalonylguanidinen.** (Nr. 189 076. Kl. 12p. Vom 2./10. 1903 ab. [Schering].)

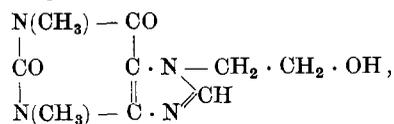
*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylbarbitursäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die durch Kondensation von Dialkylmalonsäureester mit Guanidin und folgende Alkylierung erhältlichen Dialkylmalonylguanidine (5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxypyrimidine) mit Nitriten in saurer Lösung behandelt. —

Das Verfahren bietet einen neuen Weg zur Darstellung der als Schlafmittel wertvollen CC-Dialkylbarbitursäuren, die in guter Ausbeute entstehen. *Karsten.*

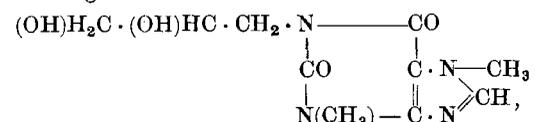
**Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen.** (Nr. 191 106. Kl. 12p. Vom 9./3. 1906 ab. [By].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung oxalkylsubstituierter Derivate von Xanthinbasen, darin bestehend, daß man Halogenhydrine, gegebenenfalls unter Zusatz von säurebindenden Mitteln, auf solche Xanthinbasen oder deren Salze einwirken läßt, die in den Imidgruppen vertretbare Wasserstoffatome enthalten. —

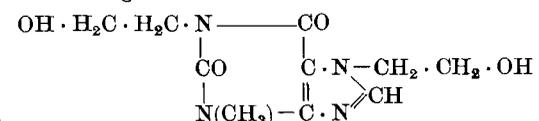
Die Oxyalkylderivate besitzen noch vollständig die wichtige diuretische Wirkung der Xanthine ohne deren schädliche Nebenwirkungen. Sie sind vollkommen in Wasser löslich. Man erhält beispielsweise aus Theophyllin und Glykolchlorhydrin die Verbindung



aus Theobromin und Monochlorhydrin die Verbindung



aus 3-Methylxanthin und Glykolchlorhydrin die Verbindung



*Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon.** (Nr. 189 842. Kl. 12p. Vom 11./1. 1907 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazo-

lon, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkyl- und Säurederivate des 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolons mit Methylierungsmitteln behandelt.

Das Verfahren ermöglicht die Einführung einer Methylgruppe, indem die an den Stickstoff oder Pyrazolonsauerstoff gebundenen Alkyl- und Säurereste bei der Methylierung leicht abgespalten werden. 1-Phenyl-3-methyl-4-amino-5-pyrazolon selbst eignet sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit nicht zur technischen Verarbeitung. Wegen der besonders als Ausgangsmaterial geeigneten Derivate muß auf die ausführlichen Angaben der Patentschrift verwiesen werden. *Karsten.*

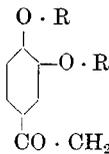
**Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe.** (Nr. 191547. Kl. 12o. Vom 19./1. 1905 ab. [By].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkoxyacetylverbindungen von Alkoholen der hydroaromatischen Reihe, darin bestehend, daß man diese Alkohole mit Hilfe von Alkoxyessigsäure oder ihren Derivaten esterifiziert. —

Die neuen Produkte besitzen die therapeutisch wertvollen Wirkungen der hydroaromatischen Alkohole, wie Santalol, Menthol, Bornoel usw. ohne deren schädliche Nebenwirkungen und ohne den unangenehmen intensiven Geruch. Sie sind wegen ihrer leichten Spaltbarkeit zu innerlicher und äußerlicher Verwendung gut geeignet, während die Carbonate der hydroaromatischen Alkohole und die Aryloxyacetylverbindungen (Pat. 85 490) viel schwerer bzw. überhaupt nicht spaltbar sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin.** (Nr. 189 483. Kl. 12q. Vom 17./11. 1905 ab. [By].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminoacetobrenzcatechin, darin bestehend, daß man die nach dem Verfahren des Patentes 185 598<sup>1)</sup>, Kl. 12o, erhältlichen N-Benzoylaminoacetobrenzcatechindialkyläther der Zusammensetzung:



(R = Alkyl) mit wässrigen Mineralsäuren erhitzt.

Das Aminoacetobrenzcatechin besitzt die wichtigen blutdrucksteigernden Eigenschaften der Nebennierensubstanz; das vorliegende Verfahren bietet einen neuen Weg zur Darstellung dieses Körpers. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen.** (Nr. 187 209. Kl. 12q. Vom 10./2. 1906 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Benzoylalkylaminoalkoholen, darin bestehend, daß man nicht basische Ester der Benzoesäure mit Alkylaminoalkoholen erhitzt. —

Die neuen Produkte sollen als Anästhesierungsmittel benutzt werden. Näher beschrieben sind das Benzoyldiäthylaminoäthanol, das Benzoyldimethylaminoäthanol und das Benzoyldiamylaminoäthanol. *Karsten.*

<sup>1)</sup> S. diese Z. 20, 1863 (1907).

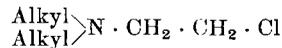
**Verfahren zur Darstellung von Benzoessäurealkaminestern.** (Nr. 190 688. Kl. 12q. Vom 10./2. 1906 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Benzoessäurealkaminestern, darin bestehend, daß man Halogenalkylester der Benzoesäure mit sekundären aliphatischen Aminen erhitzt. —

Die erhaltenen Produkte sind durch ihr Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvoll. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoessäurealkaminestern.** (Nr. 189 335. Kl. 12q. Vom 6./2. 1906 ab. Firma E. Merck in Darmstadt.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von p-Aminobenzoessäurealkaminestern, darin bestehend, daß man Chloräthylalkylamine der allgemeinen Formel



auf p-aminobenzoessäure Salze einwirken läßt. —

Die als Ausgangsmaterial dienenden Chlorderivate sind noch wenig erforscht, und es war überraschend, daß sie trotz ihrer Neigung zu inneren Kondensationen nach vorliegendem Verfahren in Ester übergeführt werden können. Aus der Reaktion mit Natriumalkoholat, bei welcher das Chlor durch den Alkoholrest ersetzt wird (Berl. Berichte 37, 3505), konnte ein Schluß in dieser Richtung nicht gezogen werden, da die Carbonsäuren das Metall viel fester binden als die Alkohole, und außerdem ein Eingriff in der Aminogruppe der Carbonsäure hätte stattfinden können. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung des Benzoylestere des Dimethylaminoisopropylalkohols.** (Nr. 189 482. Kl. 12q. Vom 18./6. 1905 ab. [Schering]. Zusatz zum Patente 175 080 vom 21./9. 1904<sup>1)</sup>; s. diese Z. 20, 30 (1907).

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 175 080 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Darstellung des Benzoylestere des Dimethylaminoisopropylalkohols an Stelle der Alkylaminoäthanoole oder ihrer Salze hier den Dimethylaminoisopropylalkohol oder dessen Salze mit benzoylierenden Mitteln behandelt. —

Das Produkt besitzt lokalanästhesierende Eigenschaften, dabei aber eine wesentlich geringere Toxizität als die Benzoylverbindungen des englischen Patentes 24 631/1903, mit denen es im übrigen auch nicht enger verwandt ist, da die dort verwendeten Aminoalkohole tertiär sind. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxyverbindungen.** (Nr. 188 318. Vom 27./7. 1905 ab. Dr. H. Herm. Hildebrandt in Halle a. S.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd, Tannin und aromatischen Monohydroxyverbindungen, darin bestehend, daß man Formaldehyd oder Formaldehyd entwickelnde Mittel auf molekulare Mengen von Tannin bzw. anderer Gerbsäuren oder ihrer Bromderivate und von solchen Monohydroxyverbindungen der Benzol- und Naphthalinreihe, welche neben

<sup>1)</sup> Früheres Zusatzpatent: 181 287; s. d. Z. 20, 1247 (1907).

der freien Hydroxylgruppe keine weitere durch Alkyl- oder andere Reste substituierte Hydroxylgruppe enthalten, bei Gegenwart von Kondensationsmitteln einwirken läßt. —

Die Produkte besitzen die beträchtlichen adstringierenden Eigenschaften des Tannins ohne wesentliche Reizwirkungen, während ähnliche Produkte reizend wirken. Gegenüber dem Tannin haben die neuen Körper den Vorzug, daß sie infolge ihrer Unlöslichkeit in Säuren den Magen nicht be- lästigen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure.** (Nr. 189 838. Kl. 12o. Vom 7./4. 1906 ab. [A].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung des Urethans der m-Amino-p-äthoxybenzoesäure, darin bestehend, daß man chlorkohlensaures Äthyl auf m-Amino-p-äthoxybenzoesäure einwirken läßt. —

Das Ausgangsmaterial wird durch Oxydation des Acetyl-m-amino-p-kresoläthers und folgende Abspaltung der Acetylgruppe dargestellt. Das Produkt soll zu medizinischen Zwecken zur Herabsetzung der Temperatur und als Antineuralgicum verwendet werden. Vorteilhaft ist dabei die Anwesenheit der Carboxylgruppe, die die Darstellung eines wasserlöslichen Natriumsalzes ermöglicht. Die medizinische Verwendbarkeit ist insofern überraschend, als o-Aminophenolderivate in Gegensatz zu solchen des p-Aminophenols, wie sie in der gleichen Gruppe nach ähnlichem Verfahren nach Patent 69 328<sup>1)</sup> erhalten werden können, wirkungslos oder schädlich zu sein pflegen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoessäure.** (Nr. 189 333. Kl. 12o. Vom 16./1. 1907 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung der Eugenolester von o- und m-Aminobenzoessäure, darin bestehend, daß man die Eugenolester von o- und m-Nitrobenzoessäure der Reduktion unterwirft.

Die Verbindungen bilden reizlose Anästhetica, eine Eigenschaft, die auch der p-Verbindung zukommt, die an sich schon bekannt war (Patent 67 923), ohne daß indessen diese Eigenschaft früher erwähnt worden wäre. Von den Alkaminestern der o- und m-Benzoesäure (Patent 170 587<sup>2)</sup>) war bekannt, daß sie reizlose Lokalanästhetica sind, es war aber nicht daraus zu schließen, daß auch die Ester des komplizierter gebauten Eugenols die gleiche Eigenschaft haben würden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung einer anästhesierend und dauernd antiseptisch wirkenden Zahnwurzelfüll-, Zahnpulpadeck- und Überkapselungsmasse.** (Nr. 192 082. Kl. 30h. Vom 16./12. 1906 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung einer anästhesierend und dauernd antiseptisch wirkenden Zahnwurzelfüll-, Zahnpulpadeck- und Überkapselungsmasse, dadurch gekennzeichnet, daß man Zinkoxyd, Zinksulfat, Paraformaldehyd oder Trioxymethylen und Eugenol mit Aminobenzoyl-eugenol innig mischt und das Gemisch für die Verwendung

in bekannter Weise mit Gummiarabicumlösung oder der Lösung eines anderen geeigneten Bindemittels zu einer plastischen Masse verreibt.

Zur Herstellung der neuen Masse verfährt man beispielsweise folgendermaßen: Man verreibt 1 g p-Aminobenzoyl-eugenol mit 1–2 Tropfen Eugenol, so daß die Mischung noch pulverförmig bleibt. Diese wird nun mit 0,5 g Paraformaldehyd (oder Trioxymethylen) und 40 g einer aus 200 g Zinkoxyd und 75 g Zinksulfat hergestellten Mischung innig verrieben. Man erhält so ein weißes, fast geruchloses Pulver. Unmittelbar vor dem Gebrauch wird die erforderliche Menge dieses Pulvers mit wenigen Tropfen einer Gummiarabicumlösung verrieben und die entstehende plastische Masse sofort zur Wurzelfüllung verwandt. *W.*

**Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salicylsäure.** (Nr. 188 571. Kl. 12q. Vom 29./5. 1906 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkaminestern der Salicylsäure, darin bestehend, daß man

1. Salicylsäure mit Alkaminen verestert,
2. Salicylsäureester von Chlorhydrinen mit Alkylaminen umsetzt,
3. Salicylide mit Alkaminen umsetzt.—

Die neuen Ester besitzen einerseits die Salicylsäurewirkung, andererseits eine anästhesierende Wirkung und sind deshalb therapeutisch wertvoll. Näher beschrieben ist die Darstellung des Salicylsäurediäthylaminoäthanolesters nach den drei Methoden, sowie des Salicylsäureoxäthylpiperidylesters nach der ersten Methode. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Methylencitrylkresotinsäuren.** (Nr. 193 114. Kl. 12q. Vom 20./10. 1906 ab. [By]. Zusatz zum Patente 185 800 vom 23./3. 1906; s. diese Z. 29, 1864 [1907].)

*Patentanspruch:* Abänderung des durch Patent 185 800 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man die Salicylsäure oder ihre Salze durch ihre homologen Kresotinsäuren oder ihre Salze ersetzt. —

Ebenso wie die nach dem Hauptpatent aus Salicylsäure und Methylencitronensäuredihalogeniden erhaltene Methylencitrylsalicylsäure ein wertvolles Antirheumaticum ist, besitzen auch die Produkte des vorliegenden Verfahrens wertvolle therapeutische Eigenschaften. *Kn.*

**Verfahren zur Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern.** (Nr. 187 593. Kl. 12o. Vom 13./5. 1906 ab. [M].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aminozimtsäurealkaminestern, darin bestehend, daß man

- a) Nitrozimtsäurealkaminester reduziert,
- b) Aminozimtsäuren mit Alkaminen verestert,
- c) Aminozimtsäureester mit Alkaminen erhitzt,
- d) Aminozimtsäureester von halogensubstituierten Alkoholen mit sekundären Aminen behandelt. —

Die neuen Ester sollen als Anästhetica verwendet werden, als welche sie wirksamer sind als die Aminobenzoessäurealkaminester. Das Verfahren ist an einer großen Reihe von Beispielen erläutert. *Karsten.*

1) S. diese Z. 6, 406 (1893).

2) Siehe diese Z. 19, 1998. (1906).

**Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren.** (Nr. 187 943. Kl. 12p. Vom 3./6. 1905 ab. Franz Fritzsche & Co. in Hamburg).

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung neutraler Salze des o-Oxychinolins mit mehrbasisch anorganischen oder mit organischen Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden molekularen Mengen von o-Oxychinolin und der betreffenden Säure mit einem Lösungsmittel wie Alkohol, Äther oder Wasser unterhalb der Verdampfungstemperatur des betreffenden Lösungsmittels und in einem solchen Verhältnis zusammenbringt, daß sich die neutralen Salze aus der Lösung unmitttelbar abscheiden. —

Die erhaltenen Salze sind wahre neutrale Salze, da sich aus ihnen mit wasserfreien Lösungsmitteln für Oxychinolin solches nicht abspalten läßt. In wässriger Lösung spalten sie aber Oxychinolin ab und besitzen deshalb wertvolle Eigenschaften, die sie zur Verwendung als Antiseptica und Antizymotica geeignet machen. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure.** (Nr. 190 956. Kl. 12p. Vom 6./6. 1906 ab. Richard Griese in Berlin.)

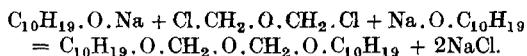
*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung eines im Magen leicht löslichen Doppelsalzes aus 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure, darin bestehend, daß man molekulare Mengen Ammoniumjodid und des Ammoniumsalzes der 7-Jod-8-oxychinolin-5-sulfosäure unter Erwärmen in Wasser auflöst und erkalten läßt. —

Das Verfahren ermöglicht die innere Anwendung der Jodoxychinolinsulfosäure (Pat. 72 942), die bisher wegen der schädlichen Einwirkung auf den Magen und den Blutkreislauf ausgeschlossen war. Die bakterizide Kraft wird dabei nicht beeinträchtigt. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Dimethyldimethylenäther.** (Nr. 189 331. Kl. 12o. Vom 6./2. 1906 ab. K. A. Lingner in Dresden.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Dimethyldimethylenäther, dadurch gekennzeichnet, daß man symmetrischen Dihalogenmethylenäther auf Mentholmetallverbindungen einwirken läßt. —

Die Reaktion verläuft beispielsweise bei Verwendung von Dichlormethylenäther nach der Gleichung:



Die Mentholmetallverbindung kann fertig benutzt oder während des Verfahrens durch Zusammenbringen der Komponenten gebildet werden. Das Produkt soll für pharmazeutische Zwecke, z. B. als Desinfektionsmittel und Fiebermittel, benutzt werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester.**

(Nr. 188 703. Kl. 12o. Vom 20./5. 1906 ab. Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Borsäureborneolester, darin bestehend, daß man Borneol mit Borsäure, Borsäureanhydrid oder einem

gemischtem Anhydrid von Borsäure und einer organischen Säure erhitzt. —

Der Ester ist dem Borsäurementholester analog zusammengesetzt. Er ist in trockenem Zustande beständig, zersetzt sich dagegen leicht durch Einwirkung geeigneter Flüssigkeiten, worauf sein medizinischer Wert beruht. Die ätzenden Eigenschaften der Komponenten sind im Ester stark gemildert. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins.** (Nr. 191 088. Kl. 12p. Vom 5./12. 1906 ab. J. D. Riedel, A.-G. in Berlin. Zusatz zum Patente 165 898 vom 9./6. 1904; siehe diese Z. 19, 395 [1906].)

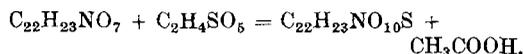
*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 165 898 geschützten Verfahrens zur Darstellung der Bromalkylate des Morphins, darin bestehend, daß man Morphinchloralkylate mit löslichen Bromsalzen oder mit Bromwasserstoffsäure behandelt. —

Das Verfahren hat den Vorzug, daß das bei der bekannten Darstellung von Codein aus Morphin, Alkali und Chlormethyl (engl. Pat. 7413/1885) als Nebenprodukt abfallende Morphinchlormethylat verwertet werden kann. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure.** (Nr. 188 054. Kl. 12p. Vom 3./5. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung einer Narkotinsulfosäure, dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure bei 30° nicht übersteigenden Temperaturen behandelt. —

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

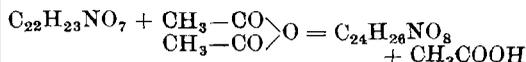


während beim Behandeln mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, das bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion erhitzt war, ein Acetylnarkotin entsteht (Patent 188 055<sup>1</sup>). Das neue Produkt soll an Stelle des Narkotins, gegenüber dem es weniger giftig ist, therapeutisch verwendet werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von Acetylnarkotin.** (Nr. 188 055. Kl. 12p. Vom 3./5. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Acetylnarkotin, dadurch gekennzeichnet, daß man Narkotin mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Wärme behandelt. —

Die Reaktion scheint nach der Gleichung



zu verlaufen. Das Produkt soll ebenfalls an Stelle des Narkotins, gegenüber dem es weniger giftig ist, therapeutisch verwendet werden. *Karsten.*

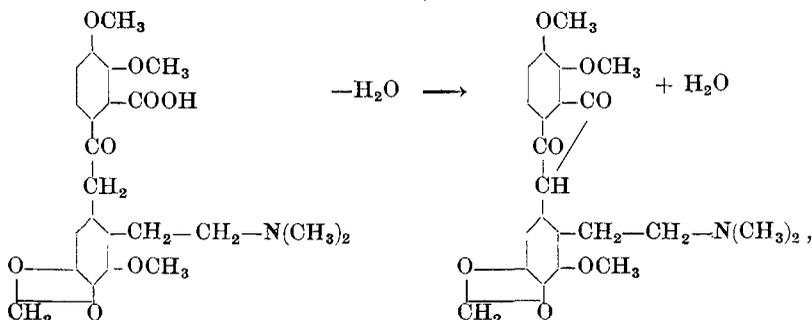
**Verfahren zur Darstellung von Aponarcein.** (Nr. 187 138. Kl. 12p. Vom 21./4. 1906 ab. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Aponarcein, dadurch gekennzeichnet, daß man Narcein mit wasserentziehenden Mitteln, wie Mineralsäuren, anorganischen Säurechloriden, organi-

<sup>1</sup>) S. folgendes Referat.

sehen Säurechloriden oder -anhydriden behandelt. —

Das nach dem Patent 68 419<sup>1)</sup> dargestellte und als Aponarcein bezeichnete Produkt hat sich als Narceinnatrium erwiesen (vgl. Liebigs Ann. **277**, 22 [1893]). Das nach vorliegendem Verfahren erhaltliche Aponarcein bildet sich nach dem Schema



indem das durch Alkyle ersetzbare Wasserstoffatom der Methylengruppe des Narceins mit dem Hydroxyl der Carboxylgruppe austritt. Die neue Verbindung bildet Additionsprodukte mit Halogenalkylen, Alkylsulfaten, Alkylphosphaten usw. Das Aponarcein selbst und seine Derivate sollen zu therapeutischen Zwecken benutzt werden. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure.** (Nr. 191 385. Kl. 12o. Vom 26./9. 1906 ab. Dr. Emil Wörner in Posen.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Wismutsalzen der Cholsäure, dadurch gekennzeichnet, daß basische Salze des Wismuts mit Auflösungen von cholsauren Salzen erhitzt werden. —

Wegen der Neigung des Wismuts, wasserunlösliche basische Salze zu bilden, kann man Wismutsalze der Cholsäure nicht durch Umsetzung neutraler Wismutsalzlösungen mit Lösungen cholsaurer Salze erhalten. Saure Wismutsalzlösungen sind ebenfalls nicht verwendbar, weil sie Cholsäure aus ihren Salzen ausfällen. Die nach vorliegendem Verfahren erhältlichen Wismutsalze unterscheiden sich voneinander durch ihren Gehalt an Cholsäure, der dem Säuregehalt des benutzten Wismutsalzes entspricht. Sie sollen therapeutische Anwendung finden. *Karsten.*

**Verfahren zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl.** (Nr. 187 254. Kl. 12o. Vom 5./12. 1905 ab. Zusatz z. Pat. 173 240 vom 11./2. 1905; s. diese Z. **19**, 2000 [1906]. Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh.)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 173 240 geschützten Verfahrens zur Darstellung von neutralen Säureestern aus Santelöl, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Umsetzung des Santelöls mit neutralen Säureestern geringe Mengen eines esterspaltenden Mittels, wie Alkalimetall, Ätzalkali, Natriumalkoholat usw., hinzusetzt. —

Durch den Zusatz des Katalysators wird die Reaktionstemperatur herabgesetzt, wodurch die Reaktion glatter und ohne Nebenzersetzungen verläuft. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol.** (Nr. 192 036. Kl. 12o. Vom 29./3. 1907 ab. J. D. Riedel A.-G. in Berlin.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung eines festen, geschmackfreien Produktes aus Santelöl oder Santalol, darin bestehend, daß Santelöl oder

Santalol mit konz. oder schwach rauchender Schwefelsäure behandelt wird. —

Das Produkt soll therapeutisch verwendet werden, wozu es geeigneter ist als das Santelöl selbst, welches wegen seines unangenehmen Geschmacks und Geruches nur in Kapseln genommen werden kann und außerdem auch die inneren Organe bisweilen reizt. Auch das isolierte Santalol (Patent 110 485<sup>1)</sup>) und dessen Ester (Pat. 173 240<sup>2)</sup>) besitzen immer noch mehr oder weniger den Geruch und Geschmack des Santelöls und sind deshalb weniger geeignet. *Kn.*

**Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels aus dem Sauerwasser der Stärkefabrikation.** (Nr. 189 518. Kl. 30h. Vom 9./11. 1906 ab. Heinrich Ostermann in Halle a. S.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung eines kosmetischen Mittels aus dem Sauerwasser der Stärkefabrikation, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit nach in üblicher Weise durch Aufkochen und Versatz mit Antiseptieis erfolgter Sterilisierung, sowie nach Zusatz von Parfümierungsmitteln mit Borax versetzt und durch Filtration von dadurch unlöslich ausfallenden, unwirksamen und schädlichen Stoffen befreit wird. —

Während das als Ausgangsmaterial dienende Sauerwasser unangenehm riecht, leicht in Fäulnis übergeht und unlösliche Stoffe abscheidet, ist das nach vorliegendem Verfahren erhaltene Produkt eine hellgelbe, klare Flüssigkeit von ausgezeichneten kosmetischen Eigenschaften. Insbesondere wird das damit behandelte Haar weich und glänzend. *Karsten.*

**Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismut-Eiweißpräparates.** (Nr. 177 109. Kl. 12p. Vom 1./11. 1905 ab. Dr. Albert Busch in Braunschweig.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodwismut-Eiweißpräparates, darin bestehend, daß man den in bekannter Weise durch Fällung von Eiweißkörpern mit Wismutjodid-Jodkaliumlösung erhältlichen Niederschlag für sich oder in Gegenwart von indifferenten

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. **13**, 374 (1900).

<sup>2)</sup> Siehe diese Z. **19**, 2000 (1906).

<sup>1)</sup> S. diese Z. **6**, 306 (1893).

ten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol oder dgl., auf Temperaturen von 100 bis 130° erhitzt. —

Bei anderen Präparaten mit organisch gebundenem Jod wird das Jod entweder zu leicht oder gar nicht abgespalten, während die Jodalkalien den Magen angreifen. Das Präparat nach vorliegendem Verfahren passiert dagegen den Magen fast unangegriffen und wird erst im Darm aufgeschlossen.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd-Jodwismut-Eiweißverbindungen.** (Nr. 189 478. Kl. 12p. Vom 14./3. 1906 ab. Derselbe. Zusatz zum Patente 177 109 vom 1./11. 1905; siehe vorstehendes Referat.)

*Patentansprüche:* 1. Die Behandlung des nach dem Verfahren des Patentes 177 109 erhaltenen Jodwismut-Eiweißpräparates in wässriger Suspension mit Formaldehyd, zum Zwecke, die Quellbarkeit des Präparates zu vermindern.

2. Abänderung des Verfahrens gemäß Anspruch 1 dahin, daß die Behandlung mit Formaldehyd schon an dem frischgefällten Niederschlag aus Eiweiß- und Wismutjodid-Jodkaliumlösung vorgenommen wird. —

Durch das Verfahren wird die Quellbarkeit so weit herabgesetzt, daß sich die Produkte auch als Streupulver für dermatologische Zwecke u. dgl. verwenden lassen. Von der ebenfalls durch Formaldehyd unquellbar gemachten Wismuteiweißverbindung nach Patent 150 201<sup>1)</sup> unterscheidet sich die vorliegende durch ihren Gehalt an Jod, das beispielsweise bei der Desinfektion einer Wunde aus ihr abgespalten wird, während die Verbindung nach Patent 150 201 nur als unlösliche Wismutverbindung wirken kann.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung eines im Magensaft schwerlöslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates.** (Nr. 189 480. Kl. 12p. Vom 13./7. 1906 ab. Derselbe. Zusatz zum Patente 177 109 vom 1./11. 1905<sup>2)</sup>; s. vorstehende Referate.)

*Patentanspruch:* Weitere Ausbildung des durch Patent 177 109 geschützten Verfahrens, darin bestehend, daß man zwecks Herstellung eines im Magensaft schwer löslichen Jodquecksilber-Eiweißpräparates den in bekannter Weise durch Fällung von Eiweißkörpern mit Kaliumquecksilberjodidlösung erhältlichen Niederschlag für sich oder nach vorheriger Trocknung in Gegenwart von indifferenten Flüssigkeiten, wie Toluol, Xylol oder Ligroin, auf Temperaturen von 100—130° erhitzt. —

Durch die Erhitzung werden die vorher ziemlich unbeständigen Produkte gegen den Magensaft widerstandsfähig, während sie durch den alkalischen Darmsaft zersetzt werden. Dem Quecksilberjodid wird durch die Vereinigung mit Eiweißkörpern die ausgesprochene Reizwirkung auf die Schleimhäute genommen, und es wird gleichzeitig in eine durch Alkalien leicht aufschließbare Form übergeführt.

Karsten.

**Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern.** (Nr. 189 334. Kl. 12p. Vom 30./9. 1906 ab. Dr. Emil Wörner in Posen.)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Gallensäuren mit Eiweißkörpern dadurch gekennzeichnet, daß man alkalische Eiweißlösungen mit tierischer Galle vermischt und die Gallensäure-Eiweißverbindungen mit verd. Säuren ausfällt. —

Während bei dem Verfahren nach Patent 176 945 nur in Säuren lösliche Eiweißkörper und durch Säure nicht fällbare Galle verwendbar waren, ist dies bei dem vorliegenden Verfahren nicht der Fall, so daß auch die leicht erhaltliche Schweinegalle und leicht zugängliche Eiweißstoffe, wie Casein, verwendet werden können.

Karsten.

**Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren und deren Formaldehydderivate.** (Nr. 188 435. Kl. 12p. Vom 28./3. 1906 ab. [By].)

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Silberverbindungen der Nucleinsäuren und deren Formaldehydderivate, darin bestehend, daß man die durch die Einwirkung von Silberverbindungen auf Nucleinsäuren, deren Formaldehydderivate oder die Salze dieser Verbindungen in wässriger Lösung erhältlichen unlöslichen Silberverbindungen mit wasserlöslichen Neutralsalzen behandelt, worauf die in Lösung gegangenen Silberverbindungen der Nucleinsäuren oder deren Formaldehydderivate durch Ausfällen mit Alkohol oder durch Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum abgeschieden werden können. —

Gegenüber dem Verfahren zur Darstellung leicht löslicher Silberverbindungen aus Hefenucleinsäure durch Versetzen einer wässrigen Lösung von Salzen dieser Säure mit Silberoxydsalzen (Patent 118 050<sup>1)</sup>), bei welchem ein Gehalt der Produkte von etwa 10% Silber nicht überschritten werden kann, weil oberhalb dieser Grenze das ausfallende Silbersalz sich nicht mehr löst, können Produkte mit etwa dem doppelten Silbergehalt und daher konzentrierte und wirksamere Lösungen hergestellt werden. Außerdem sind die neuen Präparate völlig reizlos.

Karsten.

## I. 7. Gerichtliche Chemie.

**Alex. Hébert und F. Heim. Über die Giftigkeit des Arsenwasserstoffes.** (Bil. Soc. chim. France 4, 571—573 [1907].)

Auf Grund von Tierversuchen, wobei Meerschweinchen und Vögel unter einer Glasglocke mit aus Arsenzink und Schwefelsäure entwickeltem Arsenwasserstoff behandelt wurden, kommen Verff. zu dem Schlusse, daß für Säugetiere eine Luft mit 3,5% und für Vögel eine solche mit 0,09% Arsenwasserstoff tödlich ist.

C. Mai.

**Alex. Hébert und F. Heim. Praktische Bestimmung von Arsenwasserstoffspuren in der Atmosphäre.** (Bil. Soc. chim. Paris 4, 573—575 [1907].)

Die zu untersuchende Luft wird mit einem Aspirator in langsamem Strom durch eine U-Röhre geleitet, deren einer Schenkel mit 15%iger Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure getränkte Glaswolle enthält, und in deren zweitem Schenkel an einem Platindraht ein mit 5%iger Quecksilberchloridlösung befeuchteter Papierstreifen aufgehängt ist, der sich in

<sup>1)</sup> Siehe diese Z. 17, 932 (1904).

<sup>2)</sup> Früheres Zusatzpatent 189 478; s. vorstehendes Referat.

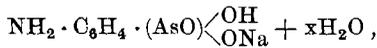
<sup>1)</sup> S. diese Z. 14, 323 (1901).

Berührung mit Arsenwasserstoff gelb färbt. Die Kupferlösung absorbiert Schwefel-, Phosphor- und Antimonwasserstoff, die den Arsenwasserstoff oft begleiten und ähnliche Reaktionen geben. Die Gelbfärbung des Quecksilberchloridpapiers erfolgt noch mit weniger als  $\frac{1}{100000}$  Arsenwasserstoff in der Luft.

*C. Mai.*

**J. Gadamer. Das Atoxyl beim forensischen Arsen-nachweis.** (Apothekerztg. 22, 566. 6./7. 1907. Breslau.)

Das Atoxyl, amidophenylarsensaures Natrium,



kann entgegen der Annahme des Fabrikanten sehr leicht zur Verwechslung mit anorganischen Arsenpräparaten im Gange der forensischen Analyse führen. Es sind deshalb unterscheidende Reaktionen von hoher Wichtigkeit. Verf. weist Atoxyl im Untersuchungsmaterial wie folgt nach: Das zerkleinerte Material wird mit einem mehrfachen Volumen Alkohol übergossen, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eben angesäuert und einige Stunden digeriert. Die Lösung wird abfiltriert und eingedampft. Der wässrige sirupöse Rückstand wird allmählich mit absolutem Alkohol so lange versetzt, bis die entstehende Abscheidung keine Vermehrung mehr erfährt, und die Lösung dann von neuem durch Erwärmen vom Alkohol befreit. Der mit Wasser aufgenommene, ev. durch Filtration geklärte Rückstand wird zu folgenden Reaktionen benutzt: 1. Zum As-Nachweis überhaupt; zu den Proben nach *Reinsch, Marsch und Gutzeit*, verlaufen diese negativ, so ist kein Atoxyl zugegen. Bei positivem Ausfall ist ein Teil der unveränderten und ein zweiter nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure a) mit *Bettendorfschem* Reagens, b) mit Schwefelwasserstoff zu prüfen. Tritt in der unveränderten Lösung keine, in der oxydierten Lösung aber eine positive Reaktion ein, so ist die Anwesenheit von Atoxyl und die Abwesenheit anorganischen Arsens anzunehmen. Zum Nachweis von Atoxyl neben Mineralarsen fällt man das letztere durch Schwefelwasserstoff *quantitativ* aus und prüft dann das vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreite Filtrat, wie unter 1. und 2. a) und b) angegeben. Zum Nachweis von Atoxyl neben nur Arsenoxyd, kann das letztere im  $\text{HCl}$ -Strom übergetrieben und dann das Atoxylarsen nach Zusatz von Eisenchlorür auf dieselbe Weise isoliert und wie üblich nachgewiesen werden. Atoxyl ist zwar weniger giftig, als die anorganischen Arsenpräparate, immerhin hat einmal *Bonnemann* als schädliche Nebenwirkung bleibende Erblindung beobachtet.

*Fr.*

**C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Pilocarpin).** (Pharm. Zentralh. 48, 417—424. 23./5. 1907.)

Pilocarpinchlorhydrat gibt mit Schwefelsäure Blaufärbung, die allmählich verschwindet und beim Erhitzen wieder erscheint. Beim Eintrocknen mit Kupfersulfat und Wasser entsteht ein grüner Rand, der sich mit Schwefelsäure blau färbt. Beim Eintrocknen mit Antimontrichloridlösung entsteht Schwarzfärbung. Beim Erwärmen mit Natriumarsenat und Salzsäure entsteht Gelbfärbung. Durch Eintrocknen mit 36%iger Formaldehydlösung verliert Pilocarpinchlorhydrat seine Reaktionsfähigkeit gegen Schwefelsäure. Mit Ferrocyankalium

und Wasser entsteht Gelbfärbung; der Trockenrückstand färbt sich mit Schwefelsäure vorübergehend blau. Beim Eintrocknen mit Ferricyankalium und Salzsäure entsteht ein dunkelgrüner Rückstand, der sich mit Schwefelsäure schwarzblau färbt. Mit Ammoniumvanadinat und Wasser entsteht Gelbfärbung; der gelbe Trockenrückstand gibt mit Salzsäure oder Schwefelsäure Rotbraunfärbung, die allmählich in Dunkelgrün übergeht. Mit Natriumjodat und Salzsäure entsteht Jodgeruch und Gelbfärbung.

*C. Mai.*

**C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Alkaloidreaktionen (Skopolamin bzw. Hyoscin.)** (Pharm. Zentralh. 48, 659—664. 8./8. 1907.)

Feine Stäubchen von Skopolaminbromhydrat färben sich mit Schwefelsäure schwärzlich; beim gelinden Erwärmen wird die Mischung vorübergehend himmelblau. Wird Kupferchlorür mit Wasser und Skopolaminbromhydrat behandelt, so tritt am Rande nach längerer Zeit eine rötliche Zone auf; beim Digerieren der Mischung mit kalter Salzsäure erhält man eine grüne Lösung, die später gelbgrün, beim Erhitzen rötlichgrün und nach 24 Stunden gelb wird. Beim Erhitzen mit Natriumarsenat und Salzsäure entsteht schwach gelbliche Färbung und zugleich starker Blütengeruch. Der gleiche Geruch entsteht beim Erhitzen mit alkalischer Zinnchlorürlösung, sowie beim Eindunsten mit Bariumperoxyd und Wasser. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht sogleich tiefblaue, nach einigen Minuten dunkelgrüne Färbung. Beim Erwärmen mit Ammoniummolybdat und Salzsäure entsteht erst gelbe, dann blaue Färbung; mit Schwefelsäure entsteht die Blaufärbung schon in der Kälte. Beim Erwärmen mit Ammoniumpersulfat und Wasser färbt sich der Rand gelb; bei stärkerem Erhitzen entsteht eine schwärzlichgrüne Masse. Beim Eintrocknen mit Naphthol und 25%iger Salzsäure färbt sich der Rückstand mit Kalilauge gelb, beim Erhitzen grün. Mit einem Krystälchen Kaliumferrocyanid und Wasser behandelt, färbt sich der Trockenrückstand mit Salzsäure zart blau; nach dem Verdunsten mit Kalilauge gelb. Bei Anwendung von Kaliumferricyanid entsteht mit Salzsäure eine hellgrüne Flüssigkeit, die nach einer Stunde dunkelgrün und mit Kalilauge dann gelb wird.

*C. Mai.*

**Kratter. Über Giftwanderung in Leichen und die Möglichkeit des Giftnachweises bei später Enterdigung.** (Vierteljahr. ger. Med. öff. Sanitätsw. 33, 119—135 [1907]. Graz.)

Alle der Fäulnis und chemischen Zersetzung widerstehenden Gifte, die im Leben einverleibt wurden, wandern in der Leiche nach den tiefer gelegenen Teilen; die leicht beweglichen Pflanzengifte schneller als die schwer beweglichen Mineralgifte. Die postmortale Giftwanderung ist außer von der Art der Giftbindung, die den Grad der Beweglichkeit bedingt, von dem Gange der Leichenzersetzung abhängig, mit der die Auslaugung der Gifte im gleichen Sinne fortschreitet. Bei späten Ausgrabungen sind daher die tiefstgelegenen Teile der Leichenreste, sowie Kleiderreste der Rückenteile, Unterlagen, Sargholz und Graberde unter der Mitte des Bodenbrettes die wichtigsten, noch Erfolg versprechenden Untersuchungsgegenstände. Der Erfolg hängt wesentlich von einer sachkundigen Entnahme der für die chemische Untersuchung bestimmten Teile ab.

Unter dieser Voraussetzung ist die Möglichkeit des Nachweises fäulnisbeständiger Gifte fast unbegrenzt; sie besteht wenigstens für Mineralgifte sicher so lange, als überhaupt noch Leichenreste auffindbar sind. In einem Falle war z. B. Strychnin in einer nach 6 Jahren ausgegrabenen Leiche noch nachweisbar. Neben der Auswanderung gibt es auch eine Einwanderung von Giften in die Leiche. Diese mögliche Quelle eines Rechtsirrtums ist vom sachkundigen Untersucher unschwer aufzudecken und auszuschalten.

C. Mai.

**Utz. Über die Verwendung von Benzidin zum forensischen Blutnachweis.** (Chem.-Ztg. **31**, 737 bis 738. 24./8. 1907. Würzburg.)

Verf. hält die Benzidinreaktion in der Ausführung von Schlesiinger und Holsst für sehr einfach; ein Nachteil ist, daß die Lösungen nicht haltbar sind und daher jedesmal frisch bereitet werden müssen. Sie übertrifft an Schärfe und Empfindlichkeit alle anderen Blutreaktionen. Eisen (Rost) gibt die gleiche Reaktion nicht, wohl aber Eiter.

C. Mai.

**L. Lewin, A. Miethé. und E. Stenger. Über die durch Photographie nachweisbaren spektralen Eigenschaften der Blutfarbstoffe und anderer Farbstoffe des tierischen Körpers.** (Mitget. v. L. Lewin<sup>1</sup>). Apothekerztg. **22**, 590, 609—610 und 622—623. 13./7., 20./7. und 24./7. 1907. Berlin.)

Verff. haben in der Photographie der Absorptionsspektren des Blutes ein Mittel gefunden, kleinste, auf anderem Wege nicht mehr nachweisbare Blutmengen aufzufinden. Sie verwenden hierzu hochempfindliche Perorthoplaten von Perutz und als Aufnahmeapparat einen kleinen Gitterspektrograph. Als Lichtquelle fanden außer Magnesiumband Nernstlampen und im Sauerstoff-Leuchtgasgebläse glühende Zirkonblättchen, als Absorptionsgefäße Gläser dreier verschiedener Formen Verwendung. Die Expositionszeiten wechselten stetig mit der Plattensorte, Lichtquelle und Konzentration der zu untersuchenden Lösungen. Die Spektrogramme wurden nach zwei verschiedenen Methoden ausgemessen. Die Untersuchungen wurden an Blut von Menschen, Pferden, Schweinen, Kaninchen, Fröschen und Regenwürmern angestellt, ferner an reinem Oxyhämoglobin, dessen durch chemische Reagenzien erzeugten Umwandlungsprodukten und an reinen Blutfarbstoffderivaten. 1. Oxyhämoglobin: Das normale, sauerstoffhaltige Blut oder das kristallinische Oxyhämoglobin zeigen Blutlinien bei  $\lambda = 577$  und  $\lambda = 537$ , im Gelb und Grün. Oxyhämoglobin aus Pferdeblut bei  $\lambda = 579$  und  $\lambda = 542$ . In wässriger Lösung ist Oxyhämoglobin durch seine beiden Absorptionstreifen bei 579 und 542 noch in 1 cm dicker Schicht einer Lösung von 0,07<sup>0</sup>/<sub>100</sub> erkennbar, der Violetttstreifen im Menschenblut in einer 1 cm dicken Schicht einer Lösung von 0,025<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. Mithin sind die Oxyhämoglobinestreifen mit dem Auge noch in einer Verdünnung von 1:14 700, der Violetttstreifen in einer solchen von 1:40 000 nachweisbar. Im violetten und ultravioletten Teil des Blutspektrums bis zu

einer Wellenlänge von 360  $\mu\mu$  findet sich entgegen der Annahme von Sont kein weiterer Absorptionstreifen, wie er auch bei Pferdeblut im Rot, bei  $\lambda = 634$ , entgegen der Annahme von Ville und Piettre, fehlt. 2. Hämoglobin: Maximum der Absorption bei  $\lambda = 558$ , der Violetttstreifen  $= \lambda = 429$ . 3. Kohlenoxydhämoglobin: Streifen bei  $\lambda = 570$  und  $\lambda = 542$ , der Violetttstreifen bei  $\lambda = 416$ . 4. Methämoglobin in 2,5%iger neutraler Lösung, Schichtdicke 1 cm, Expositionszeiten 3'—0,5': 5 Streifen bei  $\lambda\lambda = 626, 575, 533, 499$  und 410 in alkalischer Lösung bei  $\lambda\lambda = 608, 579, 540, 493$  und 415. 5. Hämatin (Nencki) in salzsaurer alkoholischer Lösung  $\lambda = 632$ , in salz. Acetonlösung  $\lambda = 630$ ; sauer gemachtes Blut oder saure Oxyhämoglobinlösung bei  $\lambda = 659$ . Alkalisches Hämatin:  $\lambda = 616$ . 6. Der Violetttstreifen des Hämochromogens aus Blut  $\lambda = 411$ , aus reinem Hämatin bei  $\lambda = 385$ . 7. Hämmin:  $\lambda = 612$  und  $\lambda = 567$ . 8. Sulfhämoglobin:  $\lambda\lambda = 623, 579, 542$ . Die beiden letzteren die Streifen des Oxyhämoglobins. 9. Hämatoporphyrin: Das saure, aus Blut mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $\lambda\lambda$  bei 598, 575 und 553, der Violetttstreifen bei 404; ferner die saure Lösung des reinen salzsauren Hämatoporphyrins:  $\lambda\lambda$  bei 593, 571, 550, 540, 520 und 510. Das alkalische Hämatoporphyrin  $\lambda\lambda$  bei 624, 574, 544, 509 und der Violetttstreifen bei 404. 10. Mesoporphyrin: Nenckisches Original-Mesoporphyrinchlorhydrat in salzsaurer Lösung zeigte Streifen bei  $\lambda\lambda = 608, 589, 567$  und 546. Der Violetttstreifen findet sich bei  $\lambda = 399$ ; dasselbe in alkalischer Lösung  $\lambda\lambda$  bei 633, 615, 583, 560, 535, 501 und 463, der Violetttstreifen bei 402. Hieraus geht hervor, daß der Absorptionstreifen der Blutfarbstoffe auf der Grenze des Violetts und Ultravioletts eine derartige Konstanz besitzt, daß er als eine integrierende Eigenschaft dieser Körper angesehen werden muß. Die Lage des Maximums der Absorption wechselt je nach der Art des Blutes und des aus seinem Farbstoff erzeugten Derivates. Die größte Differenz beträgt 49  $\mu\mu$ . Saure, alkalische und neutrale, an sich heller oder dunkler gefärbte Blutfarbstoffderivate liefern den Absorptionstreifen auch innerhalb der gleichen Gruppe und bei gleichem Lösungsmittel in nicht gleicher oder auch nur gleichsinniger Lageverschiebung. Stets aber war der Violetttstreifen im Blute, in Lösungen reinsten Oxyhämoglobins und seiner Umwandlungsprodukte sichtbar; vermutlich ist er an den färbenden Bestandteil des echten Kalt- und Warmblütlerblutes, d. h. an Hämoglobin, gebunden. Noch ist man mit der Lösung der Frage beschäftigt, ob dieser Absorptionstreifen auf die Grenze zwischen Violett und Ultraviolet einer besonderen Atomgruppe des Blutfarbstoffes zukommt. Nicht unerwähnt bleibe schließlich, daß 24 und 29 Jahre alte Blutproben den Violetttstreifen auf der Perorthoplatte bei Zirkonlicht deutlich zeichneten; Jahrtausende altes Blut hingegen nicht mehr.

Fr.

<sup>1</sup>) Nach einges. Sonderabdr. aus Ar. ges. Physiol. **118**, 1907.