

Mit Bezug auf die Behandlung der vorhergehenden Kapitel ist noch darauf hinzuweisen, daß der kurz und übersichtlich gehaltenen Beschreibung der Darstellung der einzelnen Stoffe allgemeine Erörterungen über die Bildungsweisen der betreffenden Körperklasse vorausgeschickt sind. Durch zahlreiche Literaturhinweise, wobei auch die neuere Literatur berücksichtigt ist, wird es dem Leser erleichtert, sich über den Rahmen des Buches hinaus mit der Materie vertraut zu machen. — Besondere Beachtung verdient auch der Umstand, daß die Tabellen zur Ableitung des Stickstoffgehaltes unter Benutzung neuer Daten für die Dichte und den Ausdehnungskoeffizienten dieses Gases neu berechnet und damit Fehler, die sich auf 0,4% belaufen, beseitigt worden sind. — Zahlreiche (41) Abbildungen und ein sorgfältig bearbeitetes Register kommen der selbständigen Benutzung des Buches zu Hilfe.

Die Bearbeitung läßt allenthalben gründliche Sachkenntnis und große Lehrerfahrung erkennen, so daß das Buch zweifellos als eine schätzenswerte Bereicherung der Literatur anzusehen ist, wenn auch viele dem Vf. in manchen Punkten, so namentlich bezüglich der unzureichenden Betonung der Analogien und Unterschiede im Verhalten von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Stoffen, nicht beipflichten werden.

Wilh. Böttger. [BB. 166.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

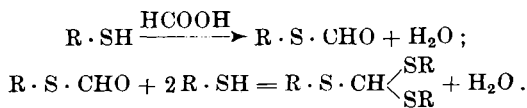
93. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsruhe.

Nachträge.

J. Houben, Berlin: „Darstellung von Carbitiosäureestern“¹⁾. Der Vortr. hat eine Reihe von Carbitiosäureestern der Formel $R.CSSR'$ dargestellt und in analysenreinem Zustande gewonnen, so den Dithiocessigsäuremethyl- und -äthylester, den Dithiopropionsäureester, verschiedene Dithionaphthoesäureester u. a. Diese Ester, von denen er einzelne gemeinschaftlich mit Schultze in den Berl. Berichten bereits beschrieben hat, sind rote oder rotgelbe Öle oder orangefarbene Krystalle und werden an einer Anzahl von Präparaten demonstriert. Die flüssigen sind außerordentlich empfindlich gegen Luft.

Das Anfangsglied der Reihe, die Dithioameisensäure und ihre Ester sind noch unbekannt, ebenso die Thiolameisensäure und ihre Ester, trotzdem Wöhler bzw. Limpricht die Thiolameisensäure erhalten haben will. Thiolameisensäureester lassen sich auf dem anscheinend so einfachen Wege der Formylierung von Mercaptanen durch Kochen derselben mit Ameisensäure nicht erhalten. Während die Alkohole sich mit Ameisensäure glatt in die Ameisensäureester verwandeln lassen, gehen die Mercaptane in anscheinend ganz allgemeiner Reaktion in Orthotrithioameisensäureester über, indem

die primär wohl entstehenden Thiolester infolge der in ihnen noch enthaltenen Aldehydgruppe mit dem Mercaptan weiterreagieren:



Damit ist eine allgemeine Methode zur Darstellung von Orthotrithioameisensäureestern gefunden. Denn auch die kohlenstoffreichen Glieder der Mercaptane, wie z. B. das α -Thionaphthol, geben in glatter Reaktion Orthotrithioester, ohne daß etwa eine sterische Hinderung die Reaktion bei der ersten Phase — Bildung von Thiolester — stehen bleiben ließe. Vielmehr tritt auch bei großem Überschuß von Ameisensäure stets nur Bildung von Orthotrithioester ein, da die zweite Phase, die Mercaptalisierung des Thiolesters, schneller verläuft als die erste, die Formylierung des Mercaptans. Der Vortr. zeigt eine Reihe flüssiger und krystallisierter Orthotrithioameisensäureester vor, die er auf diese Weise gewonnen hat, so den Orthotrithioameisensäuremethyl- und -äthylester usw. Diese letzteren bilden sich schon beim Stehen eines Gemisches von Methyl- bzw. Äthylmercaptan mit absoluter Ameisensäure in verschlossener Flasche mit recht guter Ausbeute, indem sich die anfangs homogenen Gemische bald in zwei Schichten scheiden, deren obere den gesuchten Ester darstellt. Der Orthotrithioameisensäuremethyl-ester schmilzt bei 16° und siedet unter 9 mm Druck bei 95–96°.

Eine Verseifung der Orthotrithioester zu Dithioameisensäureester oder Dithioameisensäure ließ sich bis jetzt nicht ausführen. Vielmehr entstand Ameisensäure und Mercaptan. Das Ziel läßt sich aber vielleicht mit Hilfe von flüssigem Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff erreichen.

Ein anderer Weg zur Darstellung von Dithioameisensäureester ist vielleicht in der Reduktion von Chlorcarbitiosäureester, $ClCSSC_2H_5$, zu finden. Über diesen Ester macht Klason einige Angaben, ohne indessen Analysen oder brauchbare Konstanten anzuführen. Der Vortr. hat den Ester, zu dessen Gewinnung und Isolierung bestimmte Bedingungen einzuhalten sind, analysenrein aus Thiophosgen und Mercaptan gewonnen und beschreibt ihn im Gegensatz zu Klason als ein vollkommen haltbares, unzersetzt destillierendes und in reinem Zustande nicht nachdunkelndes rotgelbes Öl. Siedepunkt 81° bei 19 mm Druck.

Die Reduktion mit arsenigsaurem Kali in alkalischer Lösung führte den Chlorcarbitiosäureester in eine halogenfreie Substanz über, deren Zusammensetzung derjenigen des Dithioameisensäureesters nahekommt. Doch war bei der Reduktion — wahrscheinlich infolge der Anwesenheit starken Alkalis, was auf die Carbitiosäureester allgemein polymerisierend wirkt — eine Polymerisierung eingetreten. Darauf deutete wenigstens der Siedepunkt hin, der beträchtlich zu hoch lag.

Durch Vermeidung des starken Alkalis bzw. Ersatz desselben durch Soda- oder Bicarbonatlösung hofft der Vortr., zum monomeren Dithioameisensäureester zu gelangen, welcher als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kohlensulfüres CS dienen soll. Für das Kohlensulfür zieht der Vortr. die

¹⁾ Autorreferat über den am 25./9. gehaltenen Vortrag, auf Wunsch des Autors als Berichtigung des auf S. 1905/06 gebrachten kurzen Referates abgedruckt.

Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ in Betracht. Dem durch Einwirkung der elektrischen Entladung auf Schwefelkohlenstoff erhaltenen Produkt kommt höchstens eine polymere Formel zu. [K. 798.]

17. Abteilung.

Physiologie, Physiol. Chemie und Pharmakologie.

Montag. 25./9. nachmittags.

Prof. Dr. A. Jolles, Wien: „Einiges über den Zerfall der Zuckerarten.“ Das optische Drehungsvermögen von Dextrose, Lävulose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Maltose, Lactose verringert sich bedeutend in $\frac{1}{100}$ -n. alkalischer Lösung bei 37°.

Wir haben es nach Lobbry de Bruyn und van Ekenstein bei Glucose, Fructose und Mannose mit einer Wirkung der Hydroxylionen zu tun, welche eine wechselseitige Umwandlung dieser Hexosen veranlassen.

Rohrzucker bleibt unverändert. Man kann dieses abweichende Verhalten der Saccharose zur quantitativen Bestimmung neben Glucose, Fructose, Invertzucker, Lactose, Maltose oder Arabinose verwenden. Zu diesem Zwecke wird die wässrige Lösung, welche am besten ca. 1,5% Glucose oder ein anderes der genannten Mono- und Disaccharide enthält — die Konzentration der Saccharose ist gleichgültig — durch Zusatz starker Natronlauge ungefähr $\frac{1}{16}$ -n. alkalisch gemacht und hierauf in zugestöpselter Flasche durch 24 Stunden ununterbrochen im Thermostaten bei 37° stehen gelassen.

Nur der Rohrzucker bleibt unverändert, während die Drehung der anderen Zucker bis auf 0 zurückgeht.

So ergibt der Endwert der Polarisation den Gehalt an Saccharose, die Differenz aus Anfangs- und Endwert die Konzentration der begleitenden Zuckerart.

Man beobachtet in $\frac{1}{100}$ -n. alkalischer Lösung neben dem Drehungsabfall eine Säurebildung, hervorgerufen durch den oxydierenden Einfluß des Luftsauerstoffes. Es wurde deren Verlauf durch Titration mit $\frac{1}{100}$ -n. Säure verfolgt. Es kann diese langsame oxydative Zersetzung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd sehr beschleunigt werden.

Es muß aber bemerkt werden, daß bei Gegenwart von H_2O_2 die Abnahme der Drehung hinter der Säurebildung bedeutend zurücktritt. Unter den Oxydationsprodukten fand sich bei Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd Ameisensäure, daneben in einigen Fällen sehr geringe Mengen von Acetaldehyd und einer Säure, welche die Tollenssche Naphthoresorcinreaktion auf Glucuronsäure gab; bei mäßigem Luftzutritt tritt bei der Dextrose auch Milchsäure auf.

Ähnlich wie Natriumhydroxyd wirken Natriumcarbonat und Ammoniak auf Kohlehydrate, aber natürlich schwächer mit Rücksicht auf die geringere Konzentration der Hydroxylionen.

Wie erwähnt, fanden sich bei Behandlung von Saccharose und von Maltose mit H_2O_2 geringe Quantitäten einer Säure, die die Naphthoresorcinreaktion gab. Es ist dem Vortr. gelungen, durch Stehenlassen einer 2%igen Glucoselösung mit einem Zusatz von H_2O_2 durch längere Zeit bei 37° unter bestimmten Bedingungen Glucuronsäure zu gewinnen und diese durch Darstellung des Para-

bromphenylhydrazinderivates und die Oxydation in Zuckersäure zu identifizieren. Diese Herstellungsweise ist trotz der geringen Ausbeute umso wichtiger, als sie die erste zuverlässige Synthese der Glucuronsäure direkt aus Glucose darstellt. Damit ist ein Prozeß nachgeahmt, den, wie man längst annahm, der tierische Körper vollzieht. Die Glucuronsäure bleibt im Organismus nur erhalten, wenn sie Stoffe zur Paarung findet und so vor weiterer Oxydation geschützt wird. Möglicherweise geht sie auch zum Teil unter CO_2 -Abspaltung auf ähnliche Weise wie Salkowsky und Neuberg beobachteten in die l-Xylose über, die aus den Proteiden des Pankreas und der Leber isoliert worden ist.

Was nun die Verbrennung der Dextrose, des fast ausschließlichen Endproduktes der genossenen Kohlehydrate, betrifft, so nimmt Votr. an, daß sie höchstwahrscheinlich über Säuren von niedrigem Molekulargewichte, vor allem Ameisensäure führt, die im Blut sofort zu CO_2 und H_2O oxydiert würden. Sehr wichtig ist hierbei die Alkaliscenz der verschiedenen Körperflüssigkeiten, in erster Linie des Blutes, des Pankreas und des Darmsaftes. In den Geweben findet sich zwar kohlen saures Natrium, doch wirkt dieses, wie schon erwähnt, ähnlich wie Natriumhydroxyd.

Nach wie vor wäre anzunehmen, daß dieser Abbau des Traubenzuckers durch Fermente geregelt wird, die wieder durch andere Enzyme aktiviert werden. Das Glykogen wird infolge Fehlens freier Aldehydgruppen von Alkali kaum angegriffen, und so bewahrt der Organismus durch die Aufstaplung in Form von Glykogen in Leber und Muskeln die Dextrose vor der zerstörenden Einwirkung des Alkalis.

An die Stelle des Wasserstoffsuperoxyds sind im tierischen Körper oxydierende Fermente: Peroxygenasen, Peroxydasen und Katalasen zu setzen. Die Analogie ist eine sehr große, geht doch nach Moritz Traube jede Oxydation mit der intermediären Bildung von H_2O_2 einher, oder ist nach anderen Annahmen mit der Bildung peroxydartiger Körper aufs innigste verknüpft.

Daß bei alimentärer Glucosurie e saccharo fast nur Glucose ausgeschieden wird, läßt sich aus der leichteren Oxydierbarkeit der Fructose im Vergleiche zu Glucose erklären, was Vf. an der Hand experimenteller Daten nachweist. Nur sehr selten ist daher eine Ausscheidung der alkaliempfindlicheren Lävulose zu beobachten. Auch beim Diabetes dürfte die Alkalinität der Körpersäfte von mitbestimmendem Einflusse auf die Assimilation der Kohlehydrate sein. Noch seltener als Lävulosurie findet sich Pentosurie, die sich nach Neuberg in dem Auftreten racemischer Arabinose im Harn äußert.

Nun verweist Votr. auf die Überführung geringer Mengen optisch aktiver Arabinose in ein inaktives Produkt durch verdünntes Alkali bei Körpertemperatur, dessen Spaltung in die optischen Antipoden gelingt. Entgegen der Neubergschen Annahme einer Synthese wäre dann die Vorstellung naheliegender, daß namentlich bei alimentärer Pentosurie eine Racemisierung der zur Ausscheidung gelangenden Pentose im Organismus erfolgt.

Am 17./10. tagt in der Technischen Hochschule in Stockholm eine **Versammlung der schwedischen Chemiker**. Auf der Tagesordnung steht u. a. Aussprache über: „Die Entwicklung der Zellstoffindustrie in Schweden, besonders mit Hinblick auf die Verwertung der Nebenprodukte“ (Ref. Ing. J. Westergren) und J. Olssen: „Über Holzimprägnierung mit Kresocalcium.“

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker.

Hauptversammlung am 17. und 18./11. 1911 in Berlin (Papierhaus).

Aus den Tagesordnungen: Dr. C. Wurster: „Über das Zerfasern von Abfällen der Papierstoff-Erzeugung.“ — Prof. Dr. C. G. Schwalbe, Darmstadt: „Über Zellstoffbleiche.“ „Über Natronzellstoffkochung.“ — Dir. O. Heigis, Pilsen: „Über die Verwendung von Jute in der Feinpapierfabrikation.“ — Prof. Dr. P. Klason, Stockholm: „Über ein neues Verfahren zur Bestimmung von Selen in Schwefel und Schwefelkiesen.“

6. Kongreß des Internationalen Verbandes für Materialprüfungen der Technik, Neu-York, September 1912. — Das Organisationskomitee der Am. Association for Testing Materials hat Bull. Nr. 1 versandt. Zum Vorsitzenden des Exekutivkomitees ist Henry M. Howe, zum Sekretär H. F. J. Porter, Neu-York, Madison Ave. 1, gewählt worden. Das Komitee für Vorträge besteht aus F. E. Schmitt, Redakteur der „Engineering News“, Neu-York, Broadway 220, als Vorsitzenden, sowie William K. Hatt, George F. Swain, A. N. Talbot und F. E. Turneave als Beisitzer. Die Vorträge sollen 2500—3000 Worte nicht übersteigen und müssen bis zum 1./1. 1912 sich in Händen des Vorsitzenden befinden, um bis zum 1./2. dem Generalsekretär in Wien übermittelt werden zu können.

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 30./10. 1911.

- 1a. M. 43 760. Scheiden von **Erzen** und sonstigen Mineralien mittels spezifisch schwerer Flüssigkeiten. Maschinenbauanstalt Humboldt, Köln-Kalk. 17./2. 1911.
- 4f. B. 62 792. **Gasglühkörper** aus künstlichen Fäden. W. Bertelsmann, Waidmannslust bei Berlin. 18./4. 1911.
- 8h. M. 43 339. **Sämschledernachahmung**. M. Müller, Limbach i. Sa. 7./1. 1911.
- 8n. F. 30 462. Dem Chromgelb bzw. Chromorange ähnliche, plast., lichtechte Gelb- bzw. **Orange-ätzen** mittels Formaldehydhydrosulfid bzw. -sulfoxylat auf Indigofärbungen bzw. ätzbaren Küpenfarbstoffen. [M]. 8./8. 1910.
- 10a. B. 61 425. Kokslösch- und **Förderanlage** mit einem oder mehreren durch ein endloses Zugorgan vor den Öfen entlang bewegten Fördergefäßen; Zus. z. Pat. 227 936. Berlin-Anhaltische Maschinenbau A.-G., Berlin. 2./1. 1911.
- 12d. P. 26 024. **Handpumpenfilter** mit Windkessel. Portlandzementfabrik „Hansa“, G. m. b. H., Haiger, Hessen-Nassau. 19./11. 1910.
- 12h. W. 34 407. Verf. und Einr. zur intensiven Erhitzung von **Gasen** mit ständig brennenden Lichtbögen. F. H. A. Wielgolaski, Christia-

Klasse:

- nia. 18./3. 1910. Priorität (Norwegen) für Ansprüche 1 und 2, vom 18./3. 1909.
- 12l. Sch. 35 468. Vorr. zum **Auslaugen** von Rohmaterialien aller Art. A. Schmidt, Charlottenburg. 23./4. 1910.
- 12o. F. 31 175. **1-Chloranthrachinon**. [M]. 21./10. 1910.
- 12o. S. 31 837. Organ. **Nitrokörper**, Halogenverbb. und Säureester. Sprengstoffwerke Dr. R. Nahnsen & Co. A.-G., Hamburg. 6./7. 1910.
- 12o. S. 33 266. **Ammoniak** und Ameisensäure durch Zersetzung von Alkali- und Erdalkalicyaniden. H. Sulzer-Rietter, Aadorf. Schweiz. 22./2. 1911.
- 12o. W. 34 862. Festes, chlorfreies **Camphen** aus Pinenchlorhydrat. L. Weitz, Aachen. 7./5. 1910.
- 18a. D. 21 789. Brikettieren von **Gichtstaub**. Deutsche-Luxemburgische Bergwerks- u. Hütten-A.-G., Differdingen, Luxemb. 16./6. 1909.
- 18a. G. 29 688. Briketts aus mulligen **Eisenerzen**, insbesondere Oolith und Brauneisenstein. K. Tillberg, Stockholm. 31./7. 1909.
- 18b. H. 51 303. **Kupolofen** mit Frischdüsen und mit angeschlossenem Luftfrischapparat. Th. J. Heskett, Westminster, London. 20./7. 1910.
- 21f. D. 23 843. **Bogenlampe** mit rauchbildenden Elektroden und Außen- und Innenglocke. Deutsche Beck-Bogenlampen-Ges. m. b. H., Frankfurt a. M. 27./8. 1910.
- 22f. G. 33 591. Entbleiung von techn. **Zinkoxyd** und anderen Zinkpräparaten. S. E. Goldschmidt & Sohn, Wien. 2./5. 1911.
- 23b. D. 24 560. Vorr. zum Entfernen von Wasser und Salzen aus rohem **Erdöl**. Dampfkessel- und Gasometerfabrik, A.-G., vorm. A. Wilke & Co., Braunschweig. 19./1. 1911.
- 26a. C. 19 629. Ausnutzung des Druckes von ungereinigtem **Gas** der Vorlage einer Gaserzeugungsanlage zum Betrieb von Registrier-, Kontrollier- oder Regulierapparaten. F. L. Cross, Madison, Wisc., V. St. A. 25./7. 1910.
- 26a. D. 25 454. Senkrechte Retorte zur Verkokung von **Kohle** mit sich im oberen Teile auf eine gewisse Strecke nach unten erstreckenden Querwänden. A. McDougall Duckham, Little Bookham, Surrey, Engl. 6./7. 1911. Priorität (Großbritannien) vom 6./12. 1910.
- 30h. Sch. 35 132. Stark wasserhaltige **Salbengrundlagen**. A. Schleimer, Berlin. 15./3. 1910.
- 55f. L. 29 913. **Pappe** mit unsymmetrisch eingebetteter Gewebeeinlage auf der Papiermaschine. P. Leesemann, Fröndenberg a. d. Ruhr. 22./3. 1910.
- 80b. M. 44 922. **Zementkörper** oder dgl. wasserdicht zu machen; Zus. z. Anm. M. 42 904. P. Mecke, Chicago. 21./6. 1911.
- 82a. G. 31 482. Feststehende **Röstvorrichtung**. J. Gebhardt, Nürnberg. 12./4. 1910.
- Reichsanzeiger vom 2./11. 1911.
- 12e. L. 30 381. Zerkleinern und inniges Verteilen von festen Stoffen, z. B. von hartgekochtem **Hühnereiweiß**. W. Loose, Bremen. 6./6. 1910.
- 12k. B. 61 000. Katalyt. Darst. von **Ammoniak** unter Benutzung von Mangan als Kontaksubstanz. [B]. 29./11. 1910.
- 12o. D. 24 662. **Glykolsäure** durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure. Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roeßler, Frankfurt a. M. 1./10. 1910.
- 12q. F. 30 500. Diazotierte Derivate aus **Nitroaminoarylsäuren**. [M]. 13./8. 1910.