

## Über das Vorkommen von Mikroorganismen in Tumoren.

Von Dr. CURT RÄTH,

Assistent am chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin.  
(Eingeg. 15./7. 1925.)

Von England kommende Nachrichten, daß es angeblich den Herren W. E. Gye und Y. E. Barnard gelungen ist, den Erreger des Krebses zu entdecken, geben Anlaß zu folgender Mitteilung:

Im Verfolg einer größeren chemotherapeutischen Arbeit, die unter der Leitung von A. Binz seit mehreren Jahren durchgeführt wird, befaßte ich mich auf Veranlassung des Genannten auch mit der chemotherapeutischen Bekämpfung des Krebses. Ein systematisches Vorgehen auf diesem Gebiete erschien aber nur dann aussichtsreich, wenn man nähere Aufklärung über die Ursache des Krebses gewinnen konnte. Im Verlaufe dahingehender Untersuchungen wurde nun im Anschluß an die Durchprüfung einer von Binz und Räth erfundenen Arsinsäure folgende höchst merkwürdige Beobachtung gemacht:

Unterwirft man exstirpierte Carcinome des Menschen und auch solche von Tieren einem bestimmten chemischen Prozesse, über dessen Natur aus weiter unten angeführten Gründen noch nichts Näheres mitgeteilt werden kann, so gelingt es, aus dem „Umsetzungsprodukt“ in üblicher Weise, d. h. durch Züchtung auf Agar, Mikroorganismen zu erhalten, die unbedingt ihren Ursprung in dem betreffenden Tumor gehabt haben müssen. Es wurden auf diese Weise verarbeitet: Brustkrebs, Leberkrebs, Hautcarcinom, Uteruscarcinom und Kiefernkarzinom. Es erübrigte sich wohl, noch besonders darauf hinzuweisen, daß das Eindringen irgendwelcher Mikroorganismen von anderer Seite während des Prozesses durch Beobachtung weitestgehender Sterilität ausgeschlossen wurde. Die Mikroorganismen sind schon bei der Züchtung auf Agar, resp. Bouillon morphologischen Umwandlungen unterworfen. Mehrere Tage alte Reinkulturen zeigen bei Betrachtung mit der Immersion Zeiss Nr. X, Okular 15, kurze, in der Mitte verdickte, sporenbildende Stäbchen. Bei ihrem Wachstum entstehen Substanzen mit dem Geruche der niederen Fettsäuren. Bei der Überimpfung des Bazillus auf Tiere erhält man vielfache starke Geschwulstbildungen von carcinomatösem Charakter.

Aus den gleichen Tumoren, aus denen es gelingt, durch den vorhin angedeuteten chemischen Prozeß diese Mikroorganismen herauszuarbeiten, gelang es nicht, dieselben vor der chemischen Behandlung zu gewinnen, so daß angenommen werden muß, daß durch diesen Prozeß irgendwelche Unhüllungen, die ein selbständiges Wachstum des Mikroorganismus außerhalb des Tierkörpers verhindern, entfernt worden sind. Eine Entscheidung darüber, ob das Vorkommen dieses Bazillus in den Tumoren zu dem Schlusse berechtigt, in ihm den Erreger des Krebses zu sehen, oder ob dieses Vorkommen lediglich eine notwendige Begleiterscheinung darstellt, kann bei der außerordentlichen Schwierigkeit der Materie nicht endgültig gefällt werden, obgleich die erstere Ansicht vorerst wahrscheinlicher ist, besonders unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß es in einzelnen Fällen gelungen ist, bei der Übertragung des Parasiten auf Tiere Wucherungen von tumorartigem Charakter zu erzeugen.

Genauere Daten und Angaben über diese Beobachtungen und weitergehende theoretische Folgerungen und experimentelle Fortsetzungen wurden bereits vor längerer Zeit an neutraler Stelle (9. März 1925) niedergelegt, und diese vorläufige Mitteilung ist lediglich als eine Publikation zur Wahrung meiner Prioritätsrechte zu betrachten.

Herrn Medizinalpraktikant Hermann Meyer sei bereits an dieser Stelle, entsprechend dem Rahmen dieser kurzen Mitteilung, für seine außerordentlich wertvolle und tatkräftige Unterstützung der beste Dank ausgesprochen. Die Arbeiten werden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt.

[A. 111.]

## Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der synthetischen Süßstoffe und verwandten Verbindungen in den Jahren 1923 und 1924.

Von WALTHER HERZOG, Wien.

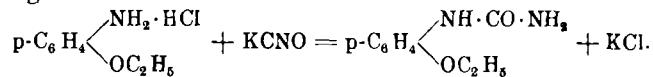
(Eingeg. 6./5. 1925.)

Die Literatur über synthetische Süßstoffe hat in den zwei letzten Jahren außerordentlichen Umfang angenommen. Es kann daher hier auch nur versucht werden, über die Fortschritte auf diesem Gebiete in Kürze zu referieren. Wie in früheren Berichten kommt auch diesmal vornehmlich die Dulcin- und Saccharinchemie in Frage. Daneben wurden aber auch die süß schmeckenden, organischen Verbindungen anderweitiger Konstitution zusammengestellt, welches Material möglicherweise einmal für die Erkenntnis des Zusammenhangs zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution von Bedeutung werden könnte.

Die Dulcinerliteratur ist wieder durch zahlreiche, meist negativ verlaufene Versuche gekennzeichnet, praktisch brauchbare, süß schmeckende Abkömlinge des Dulcins zu gewinnen. Die Fortschritte der Saccharinchemie sind neben rein wissenschaftlichen Erkenntnissen besonders in den zahlreichen Arbeiten und Verfahren niedergelegt, welche die lästigen Nebenprodukte dieser Fabrikation in nutzbringender Weise zu verwerten trachten.

### I. Dulcin.

Für die Darstellung des Dulcins kommt nach wie vor nur die bewährte Synthese von Berlinerblau<sup>1)</sup> der Umsetzung von Phenetidinsalzen mit Kaliumcyanat in Frage:



Bei dieser bisher in Gegenwart von Mineralsäuren durchgeföhrten Reaktion wird nun die Cyansäure so schnell entbunden, daß stets mit größeren oder geringeren Verlusten an dieser Säure auf Kosten der Dulcinausbeute gerechnet werden muß. Diesen Übelstand soll nun das Verfahren von A. Sonn<sup>2)</sup> beseitigen, der die Umsetzung in verdünnter, überschüssiger Essigsäure vornimmt.

Auch die Bestrebungen, die Darstellung des für diese Synthese erforderlichen Cyanates wohlfeiler

<sup>1)</sup> Journ. pr. Ch. [2] 30, 103.

<sup>2)</sup> D. R. P. 399 889; Schweiz. P. 103 646; Engl. P. 206 083 u. Holl. P. 23 975.

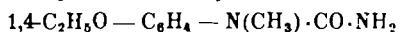
zu gestalten, finden in der Patentliteratur ihren Niederschlag. So ist es der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.<sup>3)</sup> gelungen, cyansäure Alkalien durch unmittelbare Vereinigung von Alkalicyanamid mit Kohlensäure bei höherer Temperatur (Schmelzfluß) zu gewinnen:



Ein weiteres Verfahren<sup>4)</sup> derselben Firma betrifft die Gewinnung von Alkalicyanat durch Elektrolyse von Alkalicyanid in Gegenwart von freiem Alkali ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), wobei unter Einhaltung bestimmter Bedingungen fast das ganze Cyanat in fester Form ausgeschieden wird. Strom- und Materialausbeute sollen vorzüglich sein.

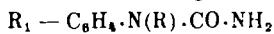
Verfahren, welche wohl nur dem Mangel und den hohen Preisen von Zucker in den ersten Nachkriegsjahren ihre Entstehung verdanken, hat die Firma Riedel, Berlin-Britz<sup>5)</sup>, unter Patentschutz gestellt. Es werden nämlich behufs Herstellung eines gut kristalliniellen, angenehm schmeckenden und wohl auch noch ziemlich nahrhaften Zuckerersatzes Lösungen von Stärkesirup oder Stärkezucker und Dulcin entweder auf dem Wege der Zerstäubung oder der Vakuumverdampfung zur Trockene gebracht.

Das Kapitel der substituierten p-Phenetidylharnstoffe hat vom wissenschaftlichen Standpunkte eine wertvolle Bereicherung erfahren durch die Arbeiten von Bergmann, Camacho und Dreyer<sup>6)</sup>, welche erstmalig Substituierungen am sekundären Stickstoffatom des Dulcins vornahmen. Von diesen Verbindungen, welche aus den entsprechenden, substituierten Phenetidinen durch Umsetzung mit Kaliumcyanat oder mit den bezüglichen Senfölen und Entschwefelung der im zweiten Falle entstehenden Thioharnstoffe gewonnen werden, ist besonders der N-Methyl-N-Phenetidylharnstoff:



(Nadeln aus Wasser, Schmelzpunkt 128—129°) von Interesse, der wohl wasserlöslicher und süßer als Dulcin ist, aber einen unangenehmen, lang anhaftenden Nebengeschmack aufweist; zwar gelingt es, bei Ersatz der Methylgruppe durch Athoxyl, dieses Übel abzuschwächen, das aber leider noch stark genug ist, um eine praktische Verwertung dieser Verbindung auszuschließen. Durch Einführung von Alkylen mit mehreren Hydroxylen, z. B. Dioxypropyl, wird der süße Geschmack entgegen den Erwartungen völlig zum Verschwinden gebracht, ebenso wirken Alkylierungen an der freien Amidogruppe, auch bei gleichzeitiger am sekundären Stickstoff, ungünstig.

Dieselben Gegenstand behandelt mit einigen Variationen ein Verfahren der Firma Boehringer in Mannheim-Waldhof<sup>7)</sup> zur Darstellung von Derivaten p-substituierter Phenylharnstoffe der allgemeinen Formel:



( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ), ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  oder  $\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ).

Von dem eben angeführten und auf demselben Wege gewonnenen N-Methyl-p-Phenetolcarbamid Bergmanns wird der Schmelzpunkt mit 137° und die Süßkraft mit 275 angegeben (gegen 200 des Dulcins); auch das N-Äthyl derivat soll noch erhöhte Süßkraft besitzen. Dagegen scheint das dem süßschmeckenden p-Anisolcarbamid entsprechende N-Methyl-p-Anisolcarbamid



des süßen Geschmackes zu entbehren.

<sup>3)</sup> Österr. P. 88 463.

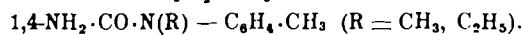
<sup>4)</sup> D. R. P. 368 520.

<sup>5)</sup> D. R. P. 401 406 u. Zusatz-Pt. 401 406 u. 401 408.

<sup>6)</sup> B. Dtsch. Pharm. Ges. 32, 249—258 [1922].

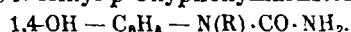
<sup>7)</sup> D. R. P. 367 611 u. Schweiz. P. 102 538.

Dasselbe gilt von den in der gleichen Patentschrift beschriebenen N-Alkyl-p-Tolylcarbamiden



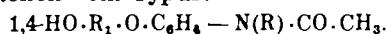
Die am sekundären Stickstoff substituierten Phenetolharnstoffe weisen gegenüber dem Dulcin erhöhte Wasserlöslichkeit auf.

Diese am sekundären Stickstoff alkylierten p-Phenetolcarbamide können nach einem weiteren Verfahren<sup>8)</sup> derselben Firma auch gewonnen werden durch Alkylierung der as-N-Alkyl-p-Oxyphenylharnstoffe:



So wird, um ein Beispiel herauszugreifen, der as-N-Methyl-p-Oxyphenylharnstoff (aus N-Methyl-p-Aminophenol und Kaliumcyanat) in alkoholisch-alkalischer Lösung mit Bromäthyl im Autoklaven (100°) zu dem oben beschriebenen as-N-Methyl-p-Phenetolcarbamid umgesetzt. Dieses Verfahren gestattet den Verzicht auf die luftempfindlichen und leicht zersetzbaren substituierten Phenetidine der ersten Darstellungsmethode.

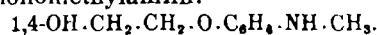
Weitere das Dulcin an Süßkraft und Wasserlöslichkeit übertreffende Harnstoffderivate werden nach einem dritten Verfahren<sup>9)</sup> von Boehringer erhalten durch Einführung einer dulcigenen Hydroxylgruppe in das am Sauerstoff hängende Alkyl der vorhin angeführten as-N-Alkyl-p-Alkoxyphenylharnstoffe, wodurch Verbindungen entstehen vom Typus:



Der wichtigste Vertreter dieser Gruppe, der as-N-Methyl-p-Oxyäthoxyphenylharnstoff:



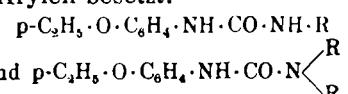
der aus Alkohol Nadeln vom Schmelzpunkte 140—141° bildet, kann gemäß den vorher beschriebenen Darstellungsmethoden erhalten werden entweder durch Einwirkung von Äthylchlorhydrin auf eine alkalisch-methylalkoholische Lösung des as-N-Methyl-p-Oxyphenylharnstoffes in der Wärme (110°), oder aber durch Einführung des Harnstoffrestes mittels Kaliumcyanates in das p-Oxäthoxymonomethylanilin:



Die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser von 21° beträgt 1 : 17,9 (Dulcin 1 : 775).

Ob die Besonderheit des Geschmackes dieser Carbamidderivate eine praktische Verwendung als Süßstoff zuläßt, ist nicht angegeben.

Auch H. Thomas<sup>10)</sup>, ein alter Pionier auf diesem Gebiete, war neuerlich bemüht, wertvolle Abkömmlinge des Dulcins zu synthetisieren. So wurde im Verein mit Thiemann die freie Amidogruppe mit ein oder zwei Alkylen oder Arylen besetzt:

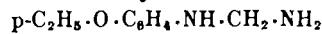


was aber eine Verringerung oder gar gänzlichen Verlust der Süßkraft zur Folge hatte.

Ferner erwiesen sich der p-Phenetolcarboxyäthylharnstoff:



sowie das p-Phenetolmethylendiamin:



als geschmacklos.

Auch die gemeinsam mit Schmidt durch Einführung einer zweiten Harnstoffmolekel in Orthostellung zur ersten gewonnenen Dulcinabkömmlinge, sowie die

<sup>8)</sup> D. R. P. 377 816.

<sup>9)</sup> D. R. P. 377 817.

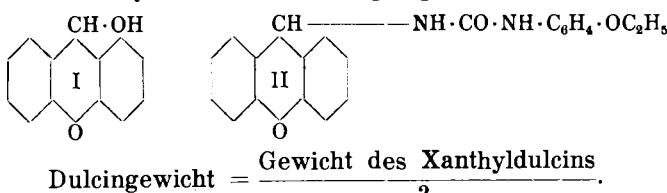
<sup>10)</sup> Z. ang. Ch. 37, 810—811 [1924]; Dtsche. Zuckerind. 49, 486, 1056 [1924].

daraus erhaltenen cyclischen Imide, waren keine Süßstoffe mehr. Diese Ergebnisse scheinen Thoms als Bestätigung der Ansicht Sternbergs, daß zur Erzielung einer Geschmackswirkung eben nicht eine Häufung dulcigerer (sapiphorer) Gruppen ausreicht, daß vielmehr diese unter sich auch in einem bestimmten, harmonischen Verhältnis stehen müssen, genügt zu haben.

Die geringe Wasserlöslichkeit des Dulcins hat Steigerwald<sup>11)</sup> veranlaßt, hochkonzentrierte Dulcinlösungen unter Verwendung von Ameisensäure mit oder ohne Beimischung anderer organischer Säuren zu gewinnen.

Was den analytischen Teil der Dulcinchemie anlangt, hat Reif<sup>12)</sup> zunächst den qualitativen Nachweis von Dulcin neben Saccharin im Essig und in essigsäurehaltigen Lebensmitteln beschrieben. Dulcin wird der schwach bicarbonatalkalischen Lösung mittels Äther entzogen und der ätherische Verdampfungsrückstand nach Jorissen mit wenig Mercurinitratlösung versetzt; bei Gegenwart von Dulcin tritt Violettfärbung auf, die auf Zusatz von Bleisuperoxyd nach Dunkelviolett geht. Das Saccharin hingegen kann der angesäuerten Lösung mittels Äther entzogen und durch Natronschmelze in Salicylsäure übergeführt werden, welche leicht zu identifizieren ist.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen beschreibt Reif<sup>13)</sup> eine annähernd quantitative Bestimmungsmethode des Dulcins in Stärkesirupen, Himbeersäften, Obstweinen, Likören, Weißbieren und Senf. Danach wird das Dulcin der alkalischen, mit neutralem Bleiacetat geklärten Lösung mittels Essigester entzogen, und die Fällung des Dulcins im schwach essigsäuren Esterrückstand mit Xanthydrol (I) vorgenommen, das schon Fosse seinerzeit zur Harnstoffbestimmung herangezogen hatte. Es kommt zur quantitativen Ausscheidung von Xanthyl dulcin (II), das der gewichtsanalytischen Bestimmung zugeführt wird.



## II. Saccharin und Derivate.

### 1. Präparatives.

Die Darstellung aromatischer Sulfochloride soll nach einem Verfahren von Weiler-ter Meer, Uerdingen<sup>14)</sup>, dadurch verbessert werden, daß statt des üblichen großen Überschusses von Chlorsulfonsäure (es sind stets mehr als zwei Mole erforderlich) nur je ein Mol dieser Säure und von Schwefeltrioxyd (bzw. nur wenig mehr als ein Mol) zur Anwendung gelangen. Die Chlorsulfonsäure kann auch aus ihren Komponenten, Salzsäure und Anhydrid, erst während des Prozesses gewonnen werden. Indessen hat die Nacharbeitung des einen auf Toluol bezüglichen Patentbeispieles ergeben, daß das Verfahren, so wertvoll es auch für die Gewinnung anderer Sulfochloride sein mag, hinter dem bewährten, alten Verfahren der Saccharinfabrikation sowohl hinsichtlich der Ausbeute an Toluolsulfochloriden als auch des in erster Linie maßgebenden Verhältnisses von o-Chlorid zu p-Chlorid zurücksteht.

<sup>11)</sup> D. R. P. 397 266.

<sup>12)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genussmittel 46, 217.

<sup>13)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genussmittel 47, 238—248.

<sup>14)</sup> D. R. P. 345 049.

Einen wichtigen technischen Fortschritt bedeutet das der Firma Fahleberg, List & Co., Magdeburg<sup>15)</sup>, patentierte Verfahren zur Trennung von o- und p-Toluolsulfamid. Es bezweckt das im Laufe der Fabrikation sich ergebende Abfallamid (Gemisch aus 30% o- und 70% p-Amid) nutzbringend aufzuarbeiten. Zu diesem Behufe wird das Abfallamid mit Kalk und Wasser in bestimmtem Verhältnis gekocht, wobei ein großer Teil der Amide in Form der Kalksalze in Lösung geht (a), ein anderer hingegen ungelöst bleibt (b). Man filtriert kalt und fällt die Lösung fraktioniert mittels Salzsäure. Hierbei resultiert als erste Fraktion ein Gemisch von 70% o- und 30% p-Amid, das neuerdings in den Prozeß zurückkehrt, während die zweite Fraktion wieder das zur Kalkkochung gehende Abfallamid ergibt. Aus dem bei der Kochung verbleibenden Rückstand b wird nun mittels heißen Wassers der größte Teil der Amide in Lösung gebracht und diese wieder fraktioniert gefällt. Nun ergibt die erste Fällung fast reines p-Amid, während die zweite Fraktion neuerlich das für die Kalkkochung bestimmte Abfallamid liefert. So gelingt es, die sonst schwierig trennbaren Amide in geeigneter Weise aufzuarbeiten und in den Arbeitsgang zurückzuführen.

Der Wunsch, den Einfluß der Häufung dulcigerer Gruppen auf die Süßkraft kennenzulernen, ist wohl das treibende Motiv zum Studium der Disaccharine. Umfangreiche Arbeiten auf diesem Gebiete verdanken wir Holleman und dessen Mitarbeitern<sup>16)</sup>. Diese haben zunächst ein Disaccharin, ausgehend vom m-Xylool, synthetisiert (I). Bei der Einwirkung überschüssiger Chlorsulfonsäure auf m-Xylool wurde ein Disulfochlorid erhalten, dieses mit alkoholischem Ammoniak in das Diamid, und letzteres durch Oxydation mit Permanganat in das Disaccharin verwandelt. Auf diesem Gebiete waren gleichzeitig auch Pollak und Lustig<sup>17)</sup> tätig. Der zwingende Konstitutionsbeweis für dieses Disaccharin wurde aber erst durch die folgende Synthese Hollemanns erbracht (siehe nächste Seite oben).

Ein Teil dieser Zwischenprodukte war übrigens schon früher von Pfannenstiel<sup>18)</sup> dargestellt worden. Dieses zwischen 268—270° schmelzende Disaccharin wies aber bitteren Geschmack auf. Aus p-Xylool wurde ein schwach bitter schmeckendes Disaccharin vom Schmelzpunkt 320° gewonnen.

Es bestätigt sich also auch hier wieder die schon beim Disaccharin von Cérésole (1912) — das allem Anschein nach mit I identisch ist — gewonnene Erfahrung, daß eine Häufung dulcigerer Gruppen nicht nur den süßen Geschmack gänzlich zu vernichten, sondern sogar die gegenteilige Geschmacksempfindung hervorzurufen vermag. Daraus kann wohl der Schluß gezogen werden, daß den Geschmacksempfindungen süß und bitter in konstitutioneller Beziehung vielleicht ganz allgemein angrenzende Gebiete entsprechen.

Diese Anschauung wird durch die Kenntnis der von Haworth und Lapworth<sup>18a)</sup> beschriebenen (3- und 5-) Methoxysaccharine bestätigt. Diese beiden Sulfoxide, die sich nur durch den Mehrgehalt einer neutralen Methoxygruppe vom Saccharin unterscheiden, haben bitteren Geschmack.

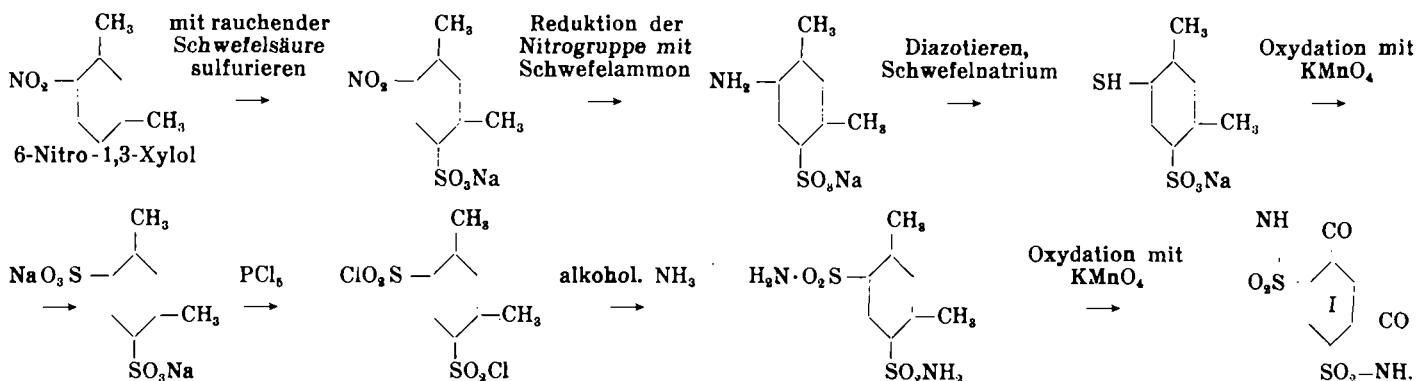
<sup>15)</sup> D. R. P. 373 848; Schweiz. P. 98 310 u. Österr. P. 94 306.

<sup>16)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas 42, 839—845 u. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam 33, 307—314.

<sup>17)</sup> Ann. 433, 191. Siehe auch Mon. f. Ch. 39, 129—148 [1918].

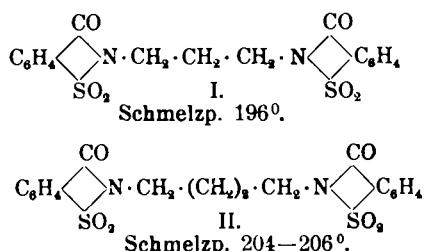
<sup>18)</sup> Diss. Lund 1894.

<sup>18a)</sup> Journ. Chem. Soc. London 125, 1299—1307.



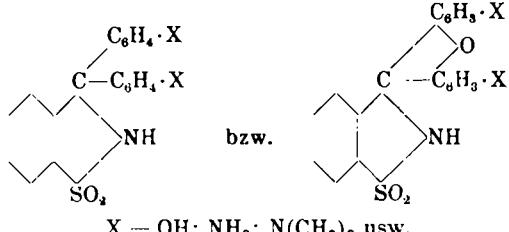
Es sei in diesem Zusammenhang auf das ältere, bitter und sauer schmeckende Dimethoxy-saccharin (Veratrumsulfimid) von Gillivray und Robinson<sup>19)</sup> hingewiesen.

Durch Erhitzen von Trimethylen- oder Tetramethylen-dibromid mit Saccharinnatrium im Rohr auf 170–180° erhielt v. Braun<sup>20)</sup> das  $\alpha$ ,  $\gamma$ -Disaccharylpropan (I) und das  $\alpha$ ,  $\delta$ -Disaccharylbutan (II):

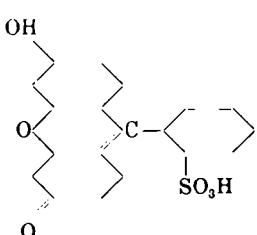


Beide Verbindungen sind völlig geschmacklos, was auf Grund der bisherigen Erfahrungen mit N-alkylierten Saccharinderivaten vorauszusehen war.

Mit den übrigens schon bekannten Kondensationsprodukten aus Saccharin und Phenolen, Aminen und Aminophenolen, den sogenannten Sacchareinen<sup>21)</sup> hat sich neuerdings S i k h i b h u s h a n D u t t<sup>22)</sup> beschäftigt. Diese den Phtaleinen verwandten, etwas stärker fluoreszierenden, farbigen Verbindungen wurden von ihm als Sulfamphtaleine bezeichnet. Sie entsprechen den Formelbildern:



Das schon seinerzeit von Remsen<sup>23)</sup> und Sisley<sup>24)</sup> beschriebene Sulfonfluoreszein der Formel:



<sup>19</sup>) Journ. Chem. Soc. London 111, 952-958.

<sup>20</sup>) B. 55, 3526—3536 [1922].

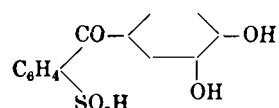
<sup>21)</sup> Cohn, Geschmacksstoffe, S. 803/4 [1914].

<sup>21</sup>) Cohn, Geschichtskosten, S.  
<sup>22</sup>) Ch. Zentralbl. 1923, I 522/523.

<sup>23)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. **6**, 180 [1884].

<sup>24) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 17, 822 [1897].</sup>

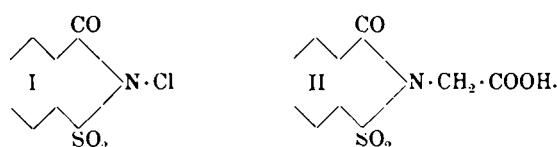
(dargestellt durch Erhitzen von Saccharin, Resorcin und Schwefelsäure) wurde von Orndorff und Vose<sup>25)</sup> auf einem neuen Wege erhalten, nämlich durch thermische Zersetzung der 2,4-Dioxybenzoylbenzol-o-sulfonsäure:



entweder für sich allein oder mit Resorcin.

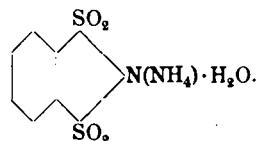
Diese von den letzten Autoren erstmalig kristallisiert erhaltene Verbindung zeigt die Erscheinungen der Desmotropie, indem sie sowohl farblose laktoide, als farbige chinoide Derivate bildet. Bemerkenswert ist beim Sulfon-fluoreszein auch die Abhängigkeit seiner Farbe von dem jeweiligen Dispersitätsgrad.

Einige neue Saccharinderivate oder Neudarstellungen bekannter Verbindungen hat Magidson<sup>26)</sup> im Laufe seiner vornehmlich zur Erklärung des Süßstoffcharakters des Saccharins geführten Untersuchungen beschrieben. So wurde das schon von Chataway dargestellte N-Chlorsaccharin (I) und die N-Saccharinessigsäure (II) näher gekennzeichnet:



Erstere Verbindung besitzt das typische Verhalten des Chloranhydrids einer starken Säure, schmeckt erst nach einigem Verweilen im Munde süß (hydrolytische Abspaltung von Chlor unter Bildung von Saccharin) und geht mit Methylalkohol in das bekannte N-Methylsaccharin über (Schmelz p. 130°). Das N-Chlorsaccharin hat auch den Charakter eines Chlorierungsmittels und vermag z. B. Toluol in der Hitze quantitativ in Benzylchlorid überzuführen. Aus Saccharin, Chloressigsäureäthylester und Kupferpulver wird der N-Saccharinessigsäureäthylester (Schmelz p. 107°) gewonnen, der durch konz. Salzsäure zu s a u e r l i c h - b i t t e r schmeckenden, freien Säure (II) vom Schmelz p. 212—215° und der Dissoziationskonstante  $K = 0,32 - 0,134 \cdot 10^{-4}$  verseift wird.

Auf neuem Wege gewinnt Hollerman<sup>16)</sup> das schon seinerzeit beschriebene Thiosaccharin<sup>27)</sup>, dessen Ammonsalz:



<sup>25</sup>) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1896-1912.

<sup>26</sup>) B. 56, 1810—1817 [1923].

<sup>27)</sup> Rec. trav. chim. Pays-Bas **40**, 446—450.

wie auch das Natrium- und Kalksalz süß schmecken, während die freie Verbindung zugleich süß und sauer schmeckt (acidifizierender Einfluß der zweiten Sulfonylgruppe!) mit bitterem Nachgeschmack.

Die o-Benzoldisulfosäure gibt über das Bariumsalz ein o-Disulfochlorid, welches schließlich mit Ammoniak das angeführte Ammonsalz liefert.

Eine qualitative und quantitative Untersuchung über die in den Umrissen bereits bekannten Hydrolyserungsverhältnisse des Saccharins (o-Sulfaminobenzoësaures Ammon → o-Sulfaminobenzoësäure → o-Sulfobenzoësäure) hat K. Täufel<sup>29</sup>), in Anlehnung an den Parallelismus zwischen konstitutiven und optischen Änderungen, durchgeführt. Die Fortschritte der bei 100° kaum nennenswerten, bei 250° bis zu 94% erfolgten Hydrolyse des Saccharins wurden auf spektroskopischem Wege unter Ausnutzung des Prinzipes der Lichtabsorption verfolgt. Da die Produkte dieser Hydrolyse sauer oder salzig schmecken, ergibt sich hieraus die praktische Folgerung, die Süßung von Lebensmitteln erst nach ihrer Zubereitung vorzunehmen.

## 2. Chemisch-Physikalisches.

Die Frage nach der Ursache der Süßigkeit des Saccharins und dessen elektrolytischen Dissoziationsverhältnissen behandelt Magidson<sup>29</sup>). Aus der Tatsache, daß konz. Saccharinlösungen weniger süß schmecken, die Süßkraft aber mit der Verdünnung stark zunimmt (siehe auch Paul, Zeitschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Gen.-Mittel 43, 137), schließt Magidson, daß der süße Geschmack nicht dem Molekül, sondern einem Ion, und zwar dem Saccharin-Anion<sup>29</sup>) eigen ist, das durch Dissoziation des sich wie eine starke Säure verhaltenden Saccharins entsteht. Dem funktionellen Zusammenhang zwischen Süßkraft und Verdünnung entspricht, wie zu erwarten, ein Parallelismus zwischen Süßkraft und molekularer Leitfähigkeit. Bei Hinzufügung von Natriumionen (Acetat, Sulfat) zeigt sich sofort eine Verminderung der Süßkraft infolge Zurückdrängung der Dissoziation.

## 3. Physikalisches.

Die Dielektrizitätskonstante von Saccharin in festem und gelöstem Zustande bei 20° hat R. Fürth<sup>30</sup>) bestimmt. Bei den wässrigen Lösungen ist die Konzentration in Gewichtsprozenten der gelösten Substanz, bezogen auf das Gewicht der Lösung, ausgedrückt:

Saccharin (krist.)	D. E. 9,5 ± 0,5
0,5 – 30%ige Lösung	84–38,5.

Diesem Ergebnis Fürths, daß wässrige Lösungen starker Elektrolyte eine höhere Dielektrizitätskonstante haben als Wasser tritt O. Blüh<sup>31</sup>) entgegen, indem er am Beispiel des Saccharins zeigt, daß hier entweder Dipole vorliegen oder nach neueren Untersuchungen sogar Erniedrigung eintritt. Diese nicht ganz klare Sachlage ist kürzlich durch Walden<sup>32</sup>) aufgehellt worden. Danach sinkt bei vollständig dissoziierten Salzen die D. E. mit steigender Konzentration dieser proportional ab, geht durch ein Minimum und steigt dann an, vielfach über die D. E. des reinen Lösungsmittels hinaus. Der absteigende Ast findet seine Erklärung auf Grund der Debye'schen Dipoltheorie, der aufsteigende durch das Auftreten von Komplexionen.

<sup>29</sup>) Z. ang. Ch. 37, 807/808 [1924].

<sup>30</sup>) Ungeklärt ist allerdings die Tatsache, warum nicht auch die Homologen des Saccharins ein süßes Anion bilden.

<sup>31</sup>) Ann. d. Physik [4], 70, 63–80.

<sup>32</sup>) Z. phys. Ch. 106, 341–365.

<sup>33</sup>) Z. physikal. Ch. 116, 261 [1925].

## 4. Analytisches.

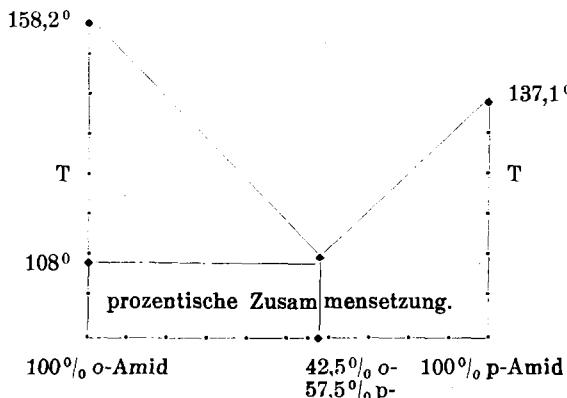
Bei der Nachprüfung der beiden Methoden zur Bestimmung der p-Sulfaminobenzoësäure (Parasäure):



in Handelssaccharinen, nämlich der Methode des Reichsgesundheitsamtes und der von Heffmann, kommt Beyer<sup>33</sup>) zu dem Schluß, daß bei genügend großen Einwagen (10 g) und einem Gehalte von mindestens 1% Parasäure die erstere Methode vorzuziehen ist. Mengen unter 1% sind allerdings nicht erkennbar.

Über den Nachweis von Saccharin neben Dulcin in Essig- und essigsäurehaltigen Lebensmitteln siehe Reif<sup>12</sup>.

Über thermische Analyse des Systems o- und p-Toluolsulfamid berichtet K. J. Dobrjanski<sup>34</sup>). Er ging von außerordentlich reinem o-Amid (Schmelzp. 158,2 korrig.) und p-Amid (Schmelzp. 137,1° korrig.) aus und fand ein einfaches Zustandsdiagramm mit einem Eutektikum bei 108° und einer Zusammensetzung 42,5% o- und 57,5% p-Amid.



Bei fraktionierter Fällung eines gelösten Gemisches von 60% o-Amid und 40% p-Amid mittels Ammonchloridlösung scheidet sich zuerst bloß o-Amid aus, bis der Rest die Zusammensetzung des Eutektikums hat.

## 5. Physiologisches.

Auch in dieser Berichtsperiode ist das Saccharin von Physiologen und Medizinern eingehenden Untersuchungen unterzogen worden. Wieder steht der größere Teil der Autoren auf dem Standpunkt der Unschädlichkeit dieses Süßstoffes, sofern nur die zu normaler Süßung erforderlichen Quantitäten nicht überschritten werden. Unter diesem Gesichtspunkt wurde auch eine größere Experimentalarbeit von Sarge<sup>35</sup>) durchgeführt zur Festlegung der Anwendungsmethoden von Saccharin in der Obst- und Konservenindustrie. Die Versuche ergaben, daß Saccharin teils allein, teils im Verein mit Stärkezuckersirup (zur Hebung des „Körpers“) zur Süßung von Kompotten, Marmeladen, Fruchtsäften gut geeignet ist. Die Produkte vertragen auch eine Pasteurisierung, selbst in Gegenwart von Konservierungsmitteln.

Eine interessante Untersuchung über die Wirkung von Saccharin, Kristalloze und p-Sulfaminobenzoësäure (Parasäure) auf Speichel diastase verdanken wir C. Schwarz und E. Büchmann<sup>36</sup>). Es wurde zunächst festgestellt, daß Speichel diastase nur bei einer bestimmten Wasserkonzentration, nämlich  $p_d = 6-6,8$ , wirksam ist. Wenn daher unter Einwirkung alkalischer oder saurer Saccharinlösungen Hemmung der diastatischen Wirkung

<sup>33</sup>) Ch.-Ztg. 47, 744 [1923]; Schweiz. Chem.-Ztg. 1923, S. 235.

<sup>34</sup>) Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. 52, 139/144.

<sup>35</sup>) Ch.-Ztg. 48, 98–100 [1923].

<sup>36</sup>) Ferment-Forschung 7, 282–300.

beobachtet wurde, so ist sie lediglich dieser Reaktion zuzuschreiben; denn bei Einschaltung von Phosphatpuffern, welche die Wasserstoffionenkonzentration in diesen Grenzen halten, wurde nie eine Hemmung beobachtet. Auch bei der Pepsin- und Trypsinverdauung konnten Schwarz und Zellinger<sup>37)</sup> selbst bei Anwendung der höchsten durch die Löslichkeit des Saccharins bedingten Konzentrationen keine hemmende Wirkung feststellen. Weiter hat Ewey<sup>38)</sup> bei seinen tierphysiologischen Untersuchungen gefunden, daß Saccharinlösungen von 0,2 % keine schädliche Wirkung auf das überlebende Froschherz ausüben und selbst 2 %ige Lösungen ohne Einfluß auf die Höhe des Blutdruckes von Kaninchen sind. Ferner stellten Fantus und Hektoen<sup>39)</sup> bei ihren an Ratten ausgeführten Versuchen fest, daß Fütterung der Ratten während der ganzen Lebensdauer selbst mit weit über die Norm hinausgehenden Mengen von Saccharin keine makroskopisch wahrnehmbaren Schädigungen hervorrufe, die Entwicklung und Nachkommenschaft nicht beeinflusse und die Lebensdauer nicht herabsetze.

Ähnliche Ergebnisse wiesen die am Hunde angestellten Versuche von Haramaki<sup>40)</sup> über den Einfluß des Saccharins auf einige Funktionen des Verdauungsapparates und der Nieren auf. Lösungen von 0,1—2 % sollen die motorische Funktion des Magens nicht beeinflussen und nur die Bildung von Magensaft etwas mehr als Wasser anregen. Nur bei 2 %igen Lösungen konnte eine Verzögerung der Ausscheidung von Wasser durch die Nieren beobachtet werden. Aber selbst bei großen Gaben (bis 4 g Saccharin auf 10 kg Hund) traten keine Zeichen von Schädigung auf. Desgleichen fand Miyadera<sup>41)</sup> selbst bei Gaben von 0,4 g Saccharin pro Kilogramm Körpergewicht bei Hunden keine Veränderung der Stickstoffbilanz. Auch Neumann<sup>42)</sup> kommt auf Grund praktischer Versuche zu dem Ergebnis der reinen Gewürzwirkung des Saccharins, seiner chemischen und physiologischen Indifferenz und der Ersetzbarkeit des Zuckers in Nahrungsmitteln bis zu einem Betrage von 50—80% durch isodulce Saccharinmengen. Auf seinem Charakter als Desinfektionsmittel beruht offenbar die von Harisson<sup>43)</sup> beobachtete Haltbarkeitserhöhung der Dakinschen und Stabilisierung der Kelly-Lösung. Dagegen nehmen einen gegenteiligen Standpunkt die drei folgenden Autoren ein:

Nach Harvey<sup>44)</sup> soll dem Saccharin eine geringe antifерmentative Wirkung zukommen. Auch Carson, Eldridge, Martin und Foran<sup>45)</sup> kommen auf Grund eingehender, meist an Hunden angestellter Untersuchungen zu der Anschauung, daß das Saccharin die Magenverdauung hemme, die Magensaftsekretion gegenüber dem Zucker herabsetze, die Acidität steigere und die peptische Wirksamkeit vermindere. Auch setze es die Absorption im Dünndarm und die Hämolysen der Blutkörperchen durch Saponine, Gallensalze usw. herab. Größere im Blutstrom vorhandene Mengen sollen, wenn auch nur vorübergehend, die Tätigkeit der Nieren beeinträchtigen. Vom Blute gehe es in Lymphe, Rückenmarksflüssigkeit, Milch, Speichel und Tränen über. Schließlich hat noch Uglow<sup>46)</sup> gefunden, daß Saccharin eine der Salicylsäure gleich-

<sup>37)</sup> Ebenda 7, 301—306.

<sup>38)</sup> Z. f. physikal. u. diätet. Therapie 26, 276—278.

<sup>39)</sup> Journ. Americ. Pharm. Assoc. 12, 318—323.

<sup>40)</sup> Z. f. physikal. u. diätet. Therapie 26, [1922]; C. 1924, I 2794.

<sup>41)</sup> Ebenda 26 [1922]; C. 1924, I 2794.

<sup>42)</sup> Techn. Gemeindeblatt 26, 147—152.

<sup>43)</sup> Journ. Americ. Pharm. Assoc. 13, 902—904.

<sup>44)</sup> Americ. Journ. Pharm. 95, 105—108.

<sup>45)</sup> Journ. Metabol. Res. 3, 451—477.

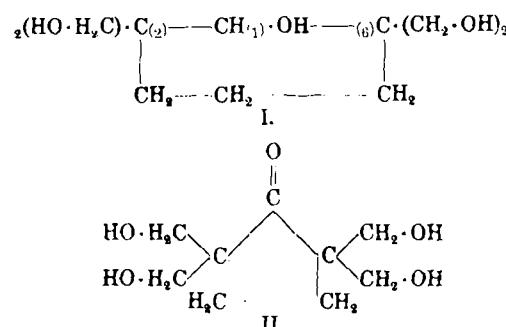
<sup>46)</sup> Arch. f. Hyg. 92, 331—346.

komende, das Phenol übertreffende, antibakterielle Wirkung ausübe, auf Schimmelpilze schwach, auf Zooplankton stark einwirke und die Wirksamkeit der Verdauungsfermente beeinträchtige. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß viele der beobachteten, ungünstigen Wirkungen nach C. Schwarz<sup>38)</sup> nur eine Folge der Reaktion des Milieus sind.

### III. Süßstoffe mit von Saccharin und Dulcin abweichender Konstitution.

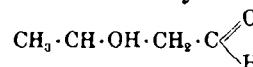
Wiewohl die nachfolgend beschriebenen Verbindungen in ihrer konstitutiven Eigenart vom Dulcin und Saccharin meist abweichen, soll doch an ihnen nicht achtlos vorübergegangen werden, da ihre Kenntnis vielleicht in Zukunft für die Aufhellung des Zusammenhangs zwischen Süßstoffcharakter und Konstitution von einiger Bedeutung sein könnte.

Von neuen Polyoxyverbindungen — die ja im allgemeinen süß schmecken — mögen vorerst die von Mannich und Brose<sup>47)</sup> dargestellten cyclischen (Keto) — Alkohole erwähnung finden. Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Formaldehyd in Gegenwart von Calciumhydroxyd als Kontaktmittel wurde ein fünfwertiger Alkohol, das Tetramethylol-2,6,6-cyclohexanol-1 (I) gewonnen, das aus Alkohol in süß schmeckenden Tafeln (mit bitterem Nachgeschmack) kristallisiert und bei 131° schmilzt.



In analoger Weise ergibt sich aus Cyclopentanon, Formaldehyd und Kalkhydrat der vierwertige Ketoalkohol II, der sich aus Alkohol in süß schmeckenden Kristallen vom Schmelzpunkt 143° abscheidet. Weiter beschreibt O. Dahmen<sup>48)</sup> eine neue Darstellungsmethode des süß schmeckenden, als Glycerinersatz<sup>49)</sup> dienenden 1,3-Butylenglykols:

$\text{CH}_3 - \text{CH} \cdot \text{OH} - \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ ,  
indem er  $\beta$ -Oxybuttersäurealdehyd:



mittels Wasserstoffs in Gegenwart nickelhaltiger Katalysatoren reduziert.

Ferner hat M. Bridel<sup>50)</sup> aus zwei im Pflanzenreich vorkommenden Glucosiden, dem Gentiacaulin und dem Monotropitin, durch fermentative Spaltung einen bei 210° schmelzenden, aus Alkohol in Nadeln kristallisierenden, süß schmeckenden Zucker erhalten, der bei Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure in äquimolare Mengen Glucose und Xylose zerlegt wird. Diese Xyloglucose von noch nicht feststehender Konfiguration dürfte nach Bridel mit dem von Goris, Mascré und Vischniac<sup>51)</sup> dargestellten Primoverose identisch sein.

<sup>47)</sup> B. 56, 833—844 [1923].

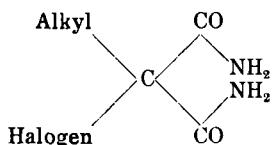
<sup>48)</sup> D. R. P. 349 116.

<sup>49)</sup> B. A. S. F., D. R. P. 397 219.

<sup>50)</sup> C. r. l'Acad. d. sciences 179, 780; 991 [1924].

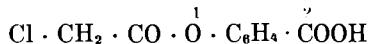
<sup>51)</sup> Bull. Sciences Pharmacol. 19, 577 [1913].

Eine sehr aufschlußreiche Abhandlung: „Über Alkylchloromalonamide, Einfluß der Homologie auf den Geschmack“ führt von A. W. Dox und B. Houston<sup>52)</sup> her. Die dargestellten, süß schmeckenden Alkylhalogenmalonamide vom Typus:

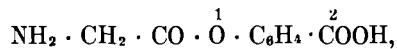


weisen in ihrem chemischen Aufbau eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Saccharin auf, worauf zum Teil wohl der Süßstoffcharakter dieser Verbindungen beruhen dürfte. Diese meist aus den Monoalkylmalonamiden durch Halogenieren (in Eisessig) gewonnenen Verbindungen wurden zur Feststellung ihrer Süßkraft verglichen mit einer 6%igen Rohrzuckerlösung. Danach waren das Mono-chlormalonamid und das Methylchlormalonamid fast dreimal, das Dichlor-, Äthylchlor-, n-Propylchlor-, i-Propylchlor- und n-Butylchlormalonamid (letzteres zugleich etwas bitter schmeckend) fast neunmal und schließlich das n-Hexylchlormalonamid fast hundertmal so süß wie die Vergleichslösung: letztere Verbindung übertraf an Süßkraft noch das Dulcin. Man nimmt also ein starkes Ansteigen der Süßkraft mit wachsendem Molekulargewicht der Alkyle wahr. Im Gegensatz hierzu schmecken das Isobutyl-, das Isoamyl- und das Benzylchlormalonamid stark bitter. Es scheinen also, mit der einzigen Abweichung beim Isopropylderivat, Alkyle mit verzweigten Ketten und wohl auch aromatische Reste gegenteilige Geschmacksempfindungen hervorzurufen, was wieder ein Beleg für die Beobachtung ist, daß konstitutionell eng angrenzenden Gebieten oft konträre Geschmacksempfindungen entsprechen. Das gleichfalls dargestellte Dibrommalonamid schmeckt anfangs süß, nachher soll sein Geschmack stark an den des Hydroperoxyds erinnern.

Süß schmeckende substituierte Salicylsäuren wurden von H. P. Kaufmann und M. Thomas<sup>53)</sup> gewonnen. Aus der Chloracetyl salicylsäure:

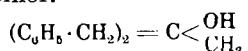


konnte durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in Gegenwart von Naturkupfer C die Glycylsalicylsäure erhalten werden:



deren in Wasser leicht lösliches Ammonsalz süß schmeckt. Es zersetzt sich aber beim Aufbewahren nach einiger Zeit.

In einer Arbeit über die „Darstellung quaternärer Kohlenwasserstoffe“ beschreibt E. R. Trutmann<sup>54)</sup> das Methyldibenzylcarbinol:



(gewonnen aus Benzylmagnesiumbromid und Äthylacetat) als eine farblose süß schmeckende Flüssigkeit vom Siedepunkt 195–200° bei 14 mm.

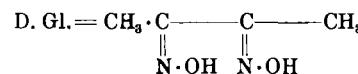
Das Studium komplexer Kobaltverbindungen des Dimethylglyoxims führte F. Feigl und H. Rubinstein<sup>55)</sup> beim Eindampfen konzentriert alkoholischer Lösungen des Dimethylglyoxims mit Kobalt(2)chlorid zu einem in grünen Kristallen sich ausscheidenden, leicht wasserlöslichen Bisdimethylglyoximkobaltchlorid:  $\text{Co}[\text{D.GI}]_2 \cdot \text{Cl}_2$

<sup>52)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1278–1281 [1924].

<sup>53)</sup> Arch. d. Pharm. **262**, 117 [1924].

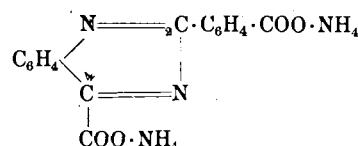
<sup>54)</sup> Journ. Chem. Soc. London **127**, 88.

<sup>55)</sup> Ann. **433**, 183 [1923].

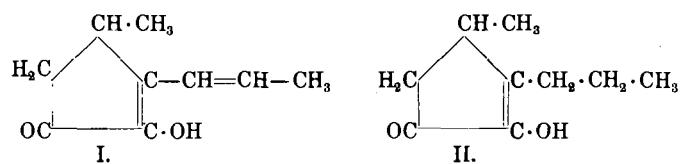


von intensivem Süßgeschmack; auch das Dibromid schmeckt stark süß. Dieser Befund ist überraschend, da bisher weder beim Kobaltion noch beim Dimethylglyoxim dulcogene Eigenschaften wahrgenommen wurden.

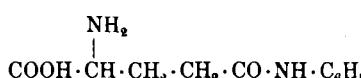
In einer Studie über Chinazoline beschreiben Bogert und Nabenhaus<sup>56)</sup> das Di-Ammoniumsalz der 2-Phenylchinazolin-4,2'-dicarbonsäure, das sich aus Methylalkohol in süß schmeckenden Tafeln abscheidet.



Auch in den Abhandlungen von Staudinger und Ruzicka<sup>57)</sup> „Über insektentötende Stoffe“ VIII. Teil, werden zwei süß schmeckende Verbindungen beschrieben: das 3-Methyl-2-propenylcyclo- $\Delta$ 1,2-penten-1-ol-5-on (I) (Schmelzpunkt 110–111°) von widerlich süßem Geschmack und das aus diesem durch Reduktion entstehende 3-Methyl-2-propylcyclopentenolon (II) (Schmelzp. 46–48°) von süßlich-bitterem Geschmack.

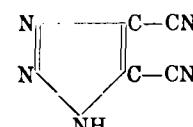


Beim Kochen von Glutaminsäure mit Anilin gelingt im Gegensatz zu den meisten anderen Aminosäuren, nach Huguenau, Florence und Couture<sup>58)</sup>, leicht die Bildung der Glutaminanilidsäure:



welche bei 190–193° schmelzende Blättchen von anfangs zuckerartigem, später bitterem Geschmack bildet.

Die festen Polymerisationsprodukte der Blausäure hat Grischkeitsch-Trockimowski<sup>59)</sup> zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht. Beim Versuch der Diazotierung des Trimeren  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3$  trat Auflösung unter Orangegegelbfärbung ein. Aus dieser Lösung wurde durch Äther ein orangefarbiges, bei 145–150° schmelzendes, kristallisiertes, süß-sauer schmeckendes Derivat erhalten, das als ein Dicyantriazol erkannt wurde.



Der Autor nimmt an, daß auch hier, ähnlich wie beim Glucin (einem Triazinderivat) der süße Geschmack der Häufung von Stickstoffatomen im Molekül zuzuschreiben sei, wobei allerdings die saure Cyangruppe den Geschmack in ungünstiger Weise beeinflusse.

<sup>56)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 1702.

<sup>57)</sup> Helv. Chim. Acta **7**, 406/41.

<sup>58)</sup> Bull. Soc. Chim. Biol. **6**, 672.

<sup>59)</sup> Nachrichten d. Zucht- u. Samenverwaltung des Zucker-trusts Nr. 5, Kiew.

Die Deutung des Süßstoffcharakters vieler Verbindungen gelingt, zumindest teilweise, auf Grund der Theorie glucophorer und auxoglucer Gruppen von Oertly und Myers<sup>60).</sup>

Das Kapitel der Nebenprodukteverwertung der Saccharinfabrikation soll wegen des bedeutenden Umfanges in einer eigenen, demnächst zur Veröffentlichung gehörenden Arbeit behandelt werden. [A. 73.]

## Neue Bücher.

**Festschrift** für M. Cremer zum 60. Geburtstag am 11./3. 1925. Mit 46 Textabb. Berlin 1925. Verlag Jul. Springer.

**Gerbel**, Oberbaur. Ing. M., Irrtum und Wahrheit über Wasserkraft und Kohle. Die Bedeutung der Energiequellen für die industrielle u. landwirtschaftl. Produktion. Wien 1925. Verlag J. Springer. Brosch. R.-M. 1,80; geb. R.-M. 2,40

**Goldschmidt**, Dr. K., Aluminothermie. Chemie und Technik der Gegenwart. Mit 81 Abb. im Text, einer farb. Tafel u. einem Bildnis von Prof. H. Goldschmidt. Herausgeg. v. Dr. W. Roth. V. Bd. Leipzig 1925. Verlag S. Hirzel.

Geh. R.-M. 10; geb. R.-M. 12

**Guye**, Prof. Ch. E., Die Entwicklung der physiko-chemischen Prozesse in wissenschaftlicher u. philosophischer Betrachtung. Aus d. Französischen übers. v. Dr. phil. F. Bürki. Bern 1925. Akademische Buchhandl. vorm. M. Drechsel, P. Haupt. R.-M. 4,80

**Hagers** Handbuch der pharmazeutischen Praxis, für Apotheker, Ärzte, Drogisten und Medizinalbeamte. Unter Mitwirkung v. Prof. Dr. E. Rimbach, Prof. Dr. E. Mannheim, Dr. L. Hartwig, Prof. Dr. C. Bachem, Dr. W. Hilgers. Vollst. neu bearb. u. herausgeg. v. Prof. Dr. G. Frerichs, Med.-Rat G. Arends u. Prof. Dr. H. Zörniq. 1. Bd. Mit 282 Abb. Berlin 1925. Verlag Jul. Springer. Geb. R.-M. 57

**Hahn**, Dr. K., Grundriß der Physik. Verkürzte Ausgabe f. Knaben- u. Mädchenschulen gymnasialer Richtung. I. Teil: Vorbereitender Kursus A. Mit Anhang: Grundzüge der Chemie. II. Teil: Systematischer Kursus, A. Anhang: Astronomie.

**Illustriertes Brauerei-Lexikon**. 2. Aufl. 1. Bd.: A—H. begr. v. M. Delbrück. Unter Mitwirk. v. Dr. G. Bode, Dr. H. Gesell, Dr. H. Haehn, Prof. Dr. P. Lindner, Dr. O. Neumann, Dr. W. Rommel, Prof. Dr. F. Schönfeld, Geh. Reg.-Rat Dr. A. Schrohe, Dr. H. Schukze-Besse, Dr. F. Stockhausen, Prof. Dr. W. Völtz, Prof. Dr. W. Windisch. Herausgeg. v. Prof. Dr. F. Hayduck. Mit 39 Bildnissen u. 367 Textabb. Berlin 1925. Verlag P. Parey. Geb. R.-M. 26

**Höfchen**, Dr. C., Eine soziale Denkschrift. Der Stand angestellter Akademiker in Volk und Wirtschaft. 1. Folge. Berlin 1925. Bund angestellter Akademiker technisch-wissenschaftlicher Berufe. e. V.

**Holmyard**, Chemistry to the time of Dalton. Chapters in the history of science. Von C. Singer. London 1925. Oxford university.

**Kautny**, Ing. Th., Leitfaden für Acetylen-schweißer. Verschmelzen und Durchbrennen von Metallen. Mit 202 Abb. 7. verb. Aufl. Halle/Saale 1925. Verlag C. Marhold. Geb. R.-M. 3,50

**Kehrmann**, Prof. Dr. F., Gesammelte Abhandlungen. Bd. III, Abt. I: Untersuch. über Oxoniumverbindungen. Abt. II: Untersuch. über Thionium- u. Sulfoniumverbindungen. Abt. III: Untersuch. über Akridin- u. Karbazinfarbstoffe. Leipzig 1925. Verlag G. Thieme. R.-M. 27

**Komm**, Dr. E., Eiweißbildung bei Tier und Pflanze. Naturwissenschaft u. Landwirtschaft. Abhandl. u. Vorträge über Grundlagen u. Probleme d. Naturwissenschaft u. Landwirtschaft. Herausgeg. v. F. Boas, C. Neuberg u. A. Rippel. Heft 5, Freising-München 1925. Verlag Dr. F. P. Datterer & Cie. R.-M. 5

**Kramers**, H. A., Holst, H. u. Arndt, Prof. F., Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues. Mit 35 Abb., 1 Bildnis u. 1 farb. Tafel. Berlin 1925. Verlag J. Springer. Geb. R.-M. 8,70

<sup>60)</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 855—867.

**von Lippmann**, Prof. Dr. E., Geschichte der Rübe (Beta) als Kulturpflanze. Von den ältesten Zeiten an bis zum Erscheinen von Achard's Hauptwerk, Festschrift zum 75 jährigen Bestehen des Vereins d. deutschen Zuckerindustrie. Mit 1 Abb. Berlin 1925. Verlag J. Springer.

**Litinsky**, Ob.-Ing. L., Schamotte und Silika, ihre Eigenschaften, Verwendung u. Prüfung. Mit 75 Abb. im Text u. auf 4 Tafeln u. 43 Zahlentafeln im Text. Leipzig 1925. Verlag O. Spamer. Geh. R.-M. 24; geb. R.-M. 27

**Lowenhardt**, Prof. Dr. E., Grundzüge der Chemie. Für Knaben- u. Mädchenschulen gymnasialer Richtung. Mit 24 Fig. Leipzig/Berlin 1925. Verlag B. G. Teubner. Geh. R.-M. 1

**Mach**, Prof. Dr. F., Jahresbericht für Agrikultur-Chemie. 4. Folge, V. 1922. Unter Mitwirk. v. Dr. G. Bleuel, Prof. Dr. G. Brede-mann, Dr. A. Gehring, Dr. R. Herrmann, Prof. Dr. M. Kling, Prof. Dr. O. Krug, Dr. F. W. Krywanek, P. Lederle, Dr. W. Lepper, Prof. Dr. Ch. Schätzlein, Dr. F. Sindlinger. Berlin 1925. Verlag P. Parey. R.-M. 32

**Mark**, Dr. H., Beiträge zur Kenntnis der Wolle und ihrer Bearbeitung. Experimentelle und methodische Untersuchungen. Mit 74 Textabb. Einzeldarst. aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie. Herausgeg. v. Prof. R. O. Herzog. 1. Heft. Berlin 1925. Verlag Gebr. Borntraeger. R.-M. 12,80

**Meyer**, W., Naturlehre (Physik, Chemie und Mineralogie) für Mädchens-Mittelschulen u. verwandte Lehranstalten. Mit 160 Abb. im Text, 1 Nahrungsmittel-tafel in Farbendruck, 612 theoret. Aufgaben und 276 praktischen Übungen. 6. verb. Aufl. Frankfurt/M. 1925. Verlag M. Diesterweg.

**Oppenheimer**, C. u. Pincussen, L., Tabulae Biologicae. E. W. Junk. Unter Mitwirk. v. 98 Fachgelehrten. Bd. 1: Reine und physiologische Physik. Physikalische Chemie u. biolog. Anwendungen. Bearb. v. Dr. Bloch, Reg.-Rat Block, Prof. du Bois-Reymond, Dr. Cronheim, Prof. Dr. Demoll, Prof. Dr. Dorno, Prof. Dr. Grafe, Dr. Gyemant, Geh.-Rat Prof. Dr. F. Hofmann, Prof. Dr. von Hornbostel, Dr. Kanitz, Dr. Kessler, Dr. Kissler, Prof. Dr. A. Kohlrausch, Prof. Dr. Korff-Petersen, Dr. G. Lehmann, Dr. F. Löeb, Priv.-Doz. Dr. Metzner, Prof. Dr. von Rohr, Prof. Dr. Schaefer, Prof. Dr. Schiller, Dr. Steindorff, Dr. J. Teufer, Prof. Dr. Triepel, Prof. Dr. Winterstein. Berlin 1925. Verlag W. Junk.

**Ostwald**, Prof. Wi., Schlüssel zur Farbenharmonie. Dresden 1925. Verlag C. C. Meinhold & Söhne.

**Ostwald**, Wi., Die Farbensibel. 11. verb. Aufl. Mit 10 Zeichn. u. 252 Farben. Leipzig 1925. Verlag Unesma G. m. b. H. Geb. R.-M. 10

**Ostwald**, Wi., Die Farbschule, Die Anleitung zur prakt. Erlernung der wissenschaftl. Farblehre. 4.—5. verb. Aufl. Mit 1 Doppeltafel u. 12 Fig. im Text. Leipzig 1924. Verlag Unesma G. m. b. H. Geb. R.-M. 4

**Pfund**, Fr., Photomechanische Reproduktionsverfahren, ihre physikalischen, chemischen u. optischen Grundlagen. 2. verm. Aufl. 1. Teil: Theorie, 2. Teil: Praxis. Breslau 1925. Verlag J. U. Kern.

**Russel**, B., A B C der Atome. Übersetzt von Dr. W. Bloch. Stuttgart 1925. Franckh'sche Verlagshandlung.

**Pringsheim**, Prof. Dr. H., Zuckerchemie. Unter Mitwirk. v. Dr. J. Leibowitz. Leipzig 1925. Akadem. Verlagsgesellschaft. Brosch. R.-M. 16; geb. R.-M. 18

**Ruggli**, Prof. Dr. P., Praktikum der Färberei und Farbstoff-analyse für Studierende. Mit 16 Abb. im Text. München 1925. Verlag J. F. Bergmann. Halbl. R.-M. 12

**Schneider**, J., Wie baue ich mir selbst? Bd. 201. Die Chemie der Photographie. Eine gemeinverständliche Erläuterung der Grundlehrnen der Chemie sowie der chemischen Vorgänge in der Photographie. Mit einer Anleit. f. chem. Versuche u. 6 Abb. Bd. 202. Die Optik der Photographie. Mit 32 Abb. Eine gemeinverständl. Erläuterung der Grundlehrnen der Optik, insbes. der Theorie d. optischen Linsen u. des photograph. Objektivs. Leipzig 1925. Verlag H. Beyer. je R.-M. —,80

**Schmidt**, M. C., Künstlerische Akt- und Kinder-Photographie. Mit 22 Tafelbildern, 21 Abb. im Text, Einbanddeckenbild v. Fr. Fiedler. Berlin 1925. Union deutsche Verlagsgesellschaft. R.-M. 4,40