

In Ferrocyanalkalium geht der Kalkstickstoff hierbei großenteils über durch die Gegenwart von fein verteiltem Eisen<sup>a)</sup> oder auch von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das zu solchem reduziert wird.

Die Ausbeute wurde aus der entwickelten Blausäure mit AgNO<sub>3</sub> nach Liebig titrimetrisch bestimmt, mit Blei die kleine Sulfidmenge zuvor ausgefällt. Bezogen wurde sie auf die quantitative Umwandlung des vorhandenen Stickstoffs in HCN. Angewandt wurden je 10 g Kalkstickstoff, die mit Kohle und den anderen Zuschlägen, alles gut getrocknet, gepulvert und gepreßt, im Eisenriegel im elektrischen Tiegelofen unter Luftabschluß gebrüht wurden.

#### Experimenteller Teil.

##### Kochsalzschmelzen.

Als bestes Verhältnis ergab sich 2 g Holzkohle, 18 g Kochsalz, Temp. 800—850°, t = 20—25'. Ausbeute maximal 31,6% der berechneten. Eine zweite Probe Kalkstickstoff entsprechend der Analyse: 20,4% N<sub>2</sub>; 21,7 CaO; 5,5 H<sub>2</sub>O; 12,1 übersch. C und 1,3 SiO<sub>2</sub>, ergab 35% Ausbeute. Die Ausbeutekurven zeigen sowohl beim angegebenen Kohle- wie NaCl-Gehalt, bei der Temperatur wie der Zeit das Maximum. Der größere Teil des Stickstoffs aber wird elementar entwickelt.

Die erste, wasserreichere Probe enthielt nach mehrstündigem Glühen bei schwacher Rotglut nur noch 9,8% N<sub>2</sub>. 10 g von dieser ergaben nach dem Glühen die wesentlich höhere Ausbeute von 74 bis 76,3% der berechneten. Der Kalkstickstoff sollte also frisch und wasserfrei sein.

##### Schmelzen mit calc. Soda.

Die Maximalausbeute von 50% erhielten wir aus der Probe 1 mit 2 g Holzkohle und 12 g Soda in 20 min bei 950°. Die Probe 2 brachte 57% Ausbeute. Auch dieses Maximum erniedrigt sich durch andere Mengen Soda und andere Temperatur. Längere Zeitdauer ist ohne wesentlichen Einfluß. Unter 700° aber ist kaum Cyanidbildung zu beobachten, oberhalb 1000° beginnt CNNa zu verdampfen. Die zuvor ausgeglühte Probe 1 brachte hier dieselbe höhere Ausbeute wie mit NaCl: 77 bis 78%.

Es ist daher vermutlich die Bildung von HCl in der NaCl-Schmelze und CO in der Sodachmelze, welche mit dem wasserhaltigen Produkt schlechtere Ausbeute erzeugt, während im wasserfreien Produkt beide Schmelzen gleiche und viel bessere Ausbeute ergeben. Die Umsetzung des CaCN<sub>2</sub> ist bis auf etwa 3% vollkommen.

Die Anwendung von Pottasche statt Soda und von KCl statt NaCl erniedrigt die Reaktionstemperatur nur

<sup>a)</sup> D. R. P. 330 194 (1921), Kl. 12 k, Gr. 10, Strontium- u. Pottaschefabrik Roßlau.

um wenig, verändert aber kaum die Ausbeute. Durch Zusammenschmelzen bei gleicher Temperatur ergibt ein hochwertiges Na<sub>2</sub>S — 6 g — ohne Kohle ähnliche Ausbeuten.

##### Zusatz von Metallen nach Fujioka.

Wurden mit 10 g der Probe 2 und 2 g Holzkohle 6 g calc. Soda und 12 g NaCl, 5 g Zink- oder Al-Feile auf 900 bis 1000° 15—20' erhitzt und dann abgeschreckt, so stieg die Ausbeute um etwa 7 auf 66% bzw. sogar auf 85% bei dem ausgeglühten wasserfreien Produkt. 3 g Mg-Feile aber erhöhten sie gar auf 85 bzw. 95% der berechneten.

Carbidgeruch und Gasbildung bei Einwirkung von Wasser läßt als Weg der Katalyse Carbid-Zwischenbildung annehmen, dessen Kohlenstoff das Cyanamid schneller carburiert als Holzkohle. In der Tat ergab ein Zusatz von 22 g Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (63%ig) statt Al-Metall, mit oder ohne Holzkohle, zum sonst gleichen Gemisch auch wie dort 67% Ausbeute, aber auch Zusatz von 14 g CaC<sub>2</sub> mit oder ohne Holzkohle bewirkten 65,5% Maximalausbeute.

##### Bildung von gelbem Blutlaugensalz.

Der hier angewandte Kalkstickstoff entspricht folgenden Zahlen: 18,1% N<sub>2</sub>; 28,1 CaO; 3,1 H<sub>2</sub>O; 12,9 übersch. C; 0,8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,9 SiO<sub>2</sub>. 10 g davon wurden bei 900° mit 8 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 T. Eisenfeile und 1 g Holzkohle 1 h geschmolzen. Ausbeute 75% der berechneten. Mehr Eisen oder Kohle ergab keine Besserung. Dagegen erhält man mit größeren Mengen von fein verteiltem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fast quantitative Ausbeuten, wohl infolge sekundärer Wirkung der feinen Verteilung des primär reduzierten Oxyds. Andere Zeit und Temperatur bewirken nur geringere Ausbeute. Auch hier sind wasserfreie Ausgangsstoffe, die gut zu pulvern und zu mischen sind, und Luftausschluß beim Schmelzen Voraussetzung für gutes Ergebnis.

Da mit steigender Temperatur und Reaktionszeit mehr KCN als K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> entsteht, wird man annehmen, daß dies der Zwischenreaktion von metallischem Kalium auf das primäre Blutlaugensalz zuzuschreiben ist.

##### Zusammenfassung:

1. Die technische Überführung von Kalkstickstoff in Alkalicyanid kann mit Nutzen nur geschehen mit trockenem, frischem Produkt — also vor dem Anfeuchten —, und zwar durch Schmelzen mit Soda — nicht mit Kochsalz — und Kohle, oder statt ihrer besser mit Calciumcarbid oder Aluminiumcarbid, fein gepulvert und gut gemischt.

2. Schmelzen mit Pottasche und Eisenfeile, oder besser pulverisiertem, oberflächenreichem Eisenoxyd, ergibt fast quantitative Ausbeute an gelbem Blutlaugensalz.

[A. 108.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Über eine refraktometrische Makro- und Mikro-Schnellmethode zur Fettbestimmung in Ölsamen.

Von Priv.-Doz. Dr. WOLFGANG LEITHE,  
Mitteilung aus dem II. Chem. Laboratorium der Universität in Wien.

(Eingeg. 4. August 1934.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> ist eine neue refraktometrische Schnellmethode zur Fettbestimmung in Kakao und Schokolade beschrieben. Hiernach wird die Probe mit einer gemessenen Menge Benzin vom Sdp. 90 bis 100° 2 min lang geschüttelt, zentrifugiert und aus der Zunahme der Lichtbrechung der Fettlösung im Zeisschen Eintauchrefraktometer, Prisma III, der Fettgehalt berechnet. Die Methode läßt sich mit einer gleichzeitigen polarimetrischen oder refraktometrischen Zuckerbestim-

mung kombinieren. Die hierbei erzielten günstigen Ergebnisse regten zur weiteren Anwendung des neuen Verfahrens auf andere pflanzliche Materialien an.

Während die Fettbestimmung in mehlartigen Produkten, z. B. in Sojamehl, nach dem genannten Prinzip keine Schwierigkeiten erwarten ließ, schien es fraglich, ob sich auch grobkörnige Materialien, etwa Ölsamen, im Rahmen einer Analyse auf einfache Weise so weit vermahlen lassen, daß durch kurzes Schütteln mit Benzin in der Kälte eine quantitative Extraktion der Fettstoffe

<sup>1)</sup> W. Leithe, Z. Unters. Lebensmittel 68, 33 [1934].

stattfindet; Versuche haben ergeben, daß sorgfältiges Verreiben der gewogenen Ölsamen mit Seesand und etwas wasserfreiem Natriumsulfat in der Reibschale eine genügende Zerkleinerung bewirkt. Nach etwa 2 min dauerndem Schütteln des Gemenges mit einem geeigneten Benzin und kurzem Zentrifugieren zeigt die Fettlösung Refraktionswerte, die der quantitativen Aufnahme des Fettes entsprechen.

Das Verfahren kann zunächst als Makro-Bestimmung mit etwa 2 g Samen und 5 cm<sup>3</sup> Benzin durchgeführt werden. Die Ersparnis an Zeit und Material ist gegenüber den üblichen Extraktionsmethoden sehr erheblich<sup>2)</sup>; die Meßfehler (etwa ± 0,3—0,5%), sind bei sorgfältigem Arbeiten nicht wesentlich höher. Einen besonderen Vorteil bietet aber die Durchführbarkeit mit kleinen Substanzmengen. Da man nämlich zur genauen Messung der Lichtbrechung im Eintauchrefraktometer bei Verwendung entsprechend geformter Gläschen mit etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Lösung auskommt, kann die Bestimmung ebenso rasch und bequem auch mit 0,1—0,2 g Analysenmaterial, z. B. einer einzigen Sojabohne, mit einer Genauigkeit von etwa 0,5%, zumal bei Reihenuntersuchungen, ausgeführt werden.

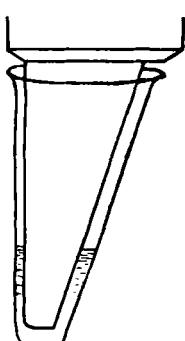
Damit erscheint die neue Methode als besonders geeignet für Züchtungsversuche von Ölsamen, die eine Sortenveredlung im Sinne eines größtmöglichen Ölgehaltes durch Auslese der ergiebigsten Individuen anstreben. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung dieser ernährungswirtschaftlich hochwichtigen Aufgabe zugute kommen würden.

#### Ausführung der Bestimmungen.

Die gewogenen Ölsamen (2 bzw. 0,1—0,2 g) werden mit etwa dem doppelten Gewicht Seesand und dem halben Gewicht von wasserfreiem Natriumsulfat in einer Porzellan-Reibschale sehr sorgfältig und gründlich zerrieben, bis das Gemenge keine größeren Teilchen mehr erkennen läßt und auch von den Samenschalen nur mehr ganz kleine Partikel zu sehen sind. Es ist hierzu etwa 3—5 min dauerndes kräftiges Mahlen notwendig. Die Mischung wird vollständig in Zentrifugengläser von passender Größe gebracht und die Reibschale durch Nachreiben mit einer kleinen Menge Seesand entfettet. Von mehlähnlichen Produkten (Sojamehl) wird die entsprechende Menge unmittelbar eingewogen. Man pipettiert auf 2 g Samen 5 cm<sup>3</sup>, auf 1 g 3 cm<sup>3</sup>, auf 0,1—0,2 g 1 cm<sup>3</sup> eines geeigneten Benzins (s. u.) hinzu, verschließt mit einem fehlerfreien Korkstopfen und schüttelt etwa 2 min. Man zentrifugiert hierauf kurze Zeit und gießt die klaren Fettlösungen in Refraktometergläsern, die mit Glas- oder Korkstopfen verschlossen und in das Temperierbad (17,5°) eingesetzt werden.

Bei der Durchführung der Mikrobestimmung empfiehlt sich die Verwendung von Gläschen<sup>3)</sup>, deren Form dem Prisma III möglichst angepaßt ist (s. Abb.), um auf diese Weise mit etwa 0,5 cm<sup>3</sup> Lösung eine ausreichende Benetzung der Prismenfläche zu erzielen. Die Verwendung eines Hilfspismas mit Metallkappe ist in diesem Falle wegen der Gefahr des Verdunstens nicht zu empfehlen.

Die Bestimmung der Refraktion nichtwässriger Flüssigkeiten erfordert gegenüber wässrigen Lösungen etwas vermehrte Sorgfalt, namentlich bezüglich des genauen Temperaturausgleiches von Flüssigkeit und Prisma. Während des Temperierens der Lösungen taucht man das mit Prisma III versehene Refraktometer in ein Gläschen, das in der entsprechenden Höhe mit reinem Benzin gefüllt ist, und nimmt die Messung erst dann vor, wenn die Refrak-



<sup>2)</sup> Die Vorteile gegenüber dem Halowax-Verfahren werden in einer folgenden Arbeit diskutiert.

<sup>3)</sup> In Präzisionsausführung von der Firma Carl Zeiss, Jena, hergestellt.

meteranzeige einen konstanten Wert angenommen hat. Nach der Messung ist das Prisma mit einem dicken, rasch aufsaugenden Lappen ganz kurz abzuwischen und sofort in die nächste Lösung einzuführen, wo es bis zur Ablesung etwa 1 min zu verweilen hat usw. Eine Gefahr der Verdunstung des Benzin während dieser einen Minute besteht nicht, die übrige Zeit sind die Gläser verschlossen zu halten. Die Temperatur des Arbeitsraumes soll möglichst nahe an 17,5° betragen.

Ein für den vorliegenden Zweck geeignetes Benzin muß einen Brechungsindex von  $n_{D}^{17,5} = 1,396$  — etwa 1,404 zeigen, so daß seine Refraktometeranzeige sich noch möglichst am Anfang der Skala von Prisma III befindet. Außerdem soll es möglichst hohen und konstanten Siedepunkt zeigen. Im Vorliegenden wurde ein Präparat der Firma Schering-Kahlbaum A.-G. vom Siedeintervall 90—100° und  $n_{D}^{17,5} = 1,3967$  verwendet<sup>4)</sup>.

Die Ermittlung des Fettgehaltes aus den Refraktometeranzeigen der Fettlösung und des Benzins kann nach zwei Methoden vorgenommen werden:

1. Berechnung nach der Mischungsregel:

$$(n_{1+2}) \cdot (g_1 + g_2) = n_1 g_1 + n_2 g_2 \quad \dots \dots \quad I \\ g_{\text{Öl}} = g_{\text{Benzin}} \cdot \frac{n_{\text{Lösung}} - n_{\text{Benzin}}}{n_{\text{Öl}} - n_{\text{Lösung}}} \quad \dots \dots \quad II$$

$n$ : Brechungsindices  
 $g$ : Menge in Gramm

Die  $n$ -Werte erhält man aus den Refraktometeranzeigen nach der dem Apparat beigegebenen Tabelle.  $n_{\text{Öl}}$ , der Brechungsindex des Öles in Benzillösung, ist nicht mit dem Brechungsindex des reinen Öles identisch, sondern muß in Benzillösungen mehrerer Konzentrationen bestimmt und nach Mischungsregel I berechnet werden.

Tabelle 1. Refraktion der Öle in Benzillösung bei 17,5°.

	p (Gew.-%)	$n_{\text{Öl}}$
Mohnöl . . . . .	20,20	1,4655
Leinöl . . . . .	18,45	1,4694
Rüböl . . . . .	18,86	1,4640
Rüböl . . . . .	11,36	1,4630
Sojööl . . . . .	20,65	1,4665
Sojööl . . . . .	10,81	1,4650

werden. In Tab. 1 sind die Werte für einige in dem genannten Benzin gemessene Öle angegeben. Sie haben nur für die verwendete Benzinsorte Geltung. Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Größe ist bei genauen Bestimmungen zu berücksichtigen. Weitere diesbezügliche Messungen sind im Gang.

2. Herstellung einer empirischen Meßkurve. Man stellt sich Lösungen der Öle in der der verwendeten Pipette entsprechenden Menge eines geeigneten Benzins in mehreren Konzentrationen her, mißt die Refraktometeranzeigen möglichst genau und stellt das Meßresultat:  $R_{\text{Lösung}} - R_{\text{Benzin}}$  als Funktion der eingewogenen Menge Öl in Form einer Kurve auf Millimeterpapier dar. Diese Kurve kann dann unmittelbar zur Umwertung der Meßresultate bei der Analyse in den Ölgehalt dienen.

Die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist vor allem von der Meßgenauigkeit der Refraktionen abhängig. Eine Abweichung von ± 0,1° der Refraktometeranzeigen verursacht einen Fehler von etwa ± 0,1%, bei kleinsten Substanzmengen entsprechend der größeren Verdünnung der Fettlösung etwa 0,2% im Fettgehalt. Der Brechungsindex der pflanzlichen Öle ist nach Angaben des Schrifttums ziemlich konstant, so daß die durch Schwankungen des Brechungsvermögens innerhalb einer bestimmten Ölsorte sich ergebenden Abweichungen nicht sehr ins Gewicht fallen dürften.

<sup>4)</sup> Die Firma Schering-Kahlbaum wird das Präparat voraussichtlich für refraktometrische Zwecke in den Handel bringen.

Die bei sorgfältiger Durchführung der Messung zu erwartenden Fehler liegen demnach innerhalb 0,3—0,5% bei Makro- und 0,5—0,8% bei Mikrobestimmungen. Die relative Übereinstimmung innerhalb einer Untersuchungsreihe ist naturgemäß größer. Ferner ist zu erwarten, daß bei grobkörnigen Materialien infolge der damit verbun-

deten Ungleichheit der Probeentnahme etwas größere Abweichungen auftreten als bei mehligem oder feinkörnigen Proben (Mohn).

Die in Tab. 2 angeführten Kontrollbestimmungen wurden nach dem gründlichen Verreiben der Ölsamen mit Sand und etwas wasserfreiem Natriumsulfat durch 10stündige Extraktion mit leichtsiedendem Petroläther nach den gebräuchlichen Vorschriften erhalten. Die Übereinstimmung mit den nach der refraktometrischen Methode erhaltenen Werten, die eine komplette Meßreihe wiedergeben, entspricht der angegebenen Genauigkeit und dürfte wohl in den meisten Fällen ausreichend sein.

Der Firma Carl Zeiss, Jena, bin ich wiederum für die Entlehnung eines Eintauchrefraktometers samt Temperierbad zu bestem Dank verpflichtet. [A. 98.]

Tabelle 2. Vergleichende Fettbestimmungen.

Samen	Extraktion	Refraktom. Methoden		
		2 g	1 g	0,1—0,2 g
Sojamehl . . . . .	20,7	20,4	20,7	21,1, 20,8
Sojabohne . . . . .	19,2	18,9	19,4	19,7
Lein . . . . .	41,6	40,7	42,2	40,9
Raps . . . . .	45,3	45,1	45,7	46,2
Mohn . . . . .	46,9	46,8	46,7	47,3

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Physiologische Gesellschaft.

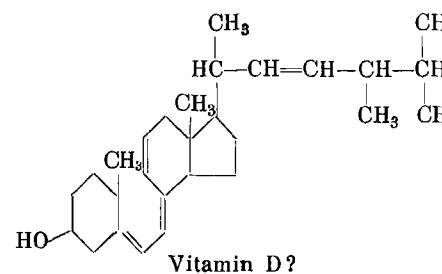
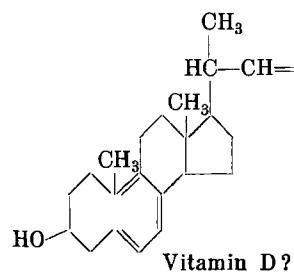
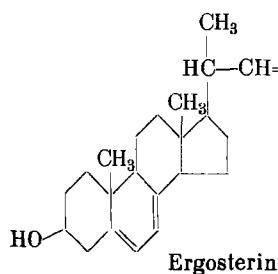
Göttingen, 21. bis 23. September 1934.

Chemischer Teil der Vorträge am 23. September.

R. Tschesche, Göttingen: „Chemische Beziehungen zwischen den pflanzlichen Herzgiften und den Gallensäuren und Sterinen.“ (Vgl. Seite 729.)

H. Lettré, Göttingen: „Über die Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins.“

Bei der Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins entsteht eine ganze Reihe von Bestrahlungsprodukten, über die in dieser



Bei den Suprasterinen findet wieder Ringschluß statt, denn sie enthalten drei Doppelbindungen und vier Ringe, ebenso das Toxisterin. Die antirachitische wie die toxische Wirksamkeit ist an eine ganz bestimmte Struktur des C-Skelettes gebunden. Die Konstitution der Bestrahlungsprodukte sicher zu beweisen wird die nächste Aufgabe sein. —

E. Klenk, Tübingen: „Phosphatide und Triglyceride der Wirbeltiere.“

Die Untersuchungen sind vom Vortr. selbst in dieser Ztschr. zusammengestellt worden<sup>2)</sup>. —

E. Waldschmidt-Leitz, Prag: „Über den enzymatischen Abbau der Stärke.“

Die eiweißspaltenden Enzyme hat man in den letzten Jahren in viele Arten einzuteilen gelernt und diese voneinander trennen können. Bei den hochpolymeren Kohlenhydraten schien die Mannigfaltigkeit der abbauenden Enzyme geringer zu sein. Erst in den letzten Jahren ist es gelungen, verschiedene Typen von Amylasen zu unterscheiden. Kuhn unterschied  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen, je nachdem ob sie tierische oder pflanzliche Stärke spalteten. Aber auch diese Amylasen erwiesen sich noch als Gemische der eigentlichen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amylasen, die durch Adsorption vollständig rein erhalten werden konnten.

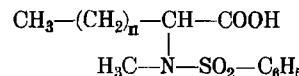
Verwendet man diese reinen Enzyme zum Abbau der Stärke, so gelingt es, neue Einblicke in die Struktur des Stärkemoleküls zu erhalten. Weitere Vorbedingung für einen einheitlichen Abbau ist die Verwendung einheitlicher Substrate als Ausgangsmaterialien. Beim Abbau von Amylo-amylose, einem Bestandteil der Stärke, mit  $\alpha$ -Amylase erhält man mit 60% Ausbeute bei einem Verzuckerungsgrad von 16% ein kristallisiertes Dextrin mit 18 Glucoserenen. Aus Erythro-amylose mit  $\beta$ -Amylase erhält man mit 10% Ausbeute bei einer

Ztschr.<sup>1)</sup> schon berichtet worden ist. Seit Windaus Anfang dieses Jahres die Konstitution des Ergosterins sicher beweisen konnte, beginnt man auch näheren Einblick in die Konstitution der Bestrahlungsprodukte zu gewinnen. Alle Bestrahlungsprodukte sind dem Ergosterin isomer und haben die Zusammensetzung C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O. Ergosterin enthält vier Ringe und drei Doppelbindungen. Tachysterin enthält vier Doppelbindungen. Bei einem Defizit von 14 H-Atomen gegenüber dem gesättigten Kohlenwasserstoff können bei vier Doppelbindungen nur noch drei Ringe im Molekül enthalten sein. Auch das Vitamin D enthält drei Ringe und vier Doppelbindungen, ein Ring muß demnach bei der Bestrahlung aufgespalten worden sein. Zur Diskussion stehen die beiden folgenden Möglichkeiten:

Verzuckerung von 70% ein gut kristallisiertes Abbauprodukt mit sechs Glucoserenen. Diese Hexaose wird durch Maltase nicht gespalten, durch Spaltung mit  $\alpha$ -Amylase entstehen nahezu 100%  $\alpha$ -Maltose, mit  $\beta$ -Amylase nahezu 100%  $\beta$ -Maltose. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß  $\alpha$ - und  $\beta$ -glucosidische Bindung nicht, wie man früher annahm, nebeneinander vorkommen, sondern eine der beiden Bindungsarten erst durch die Wirkung des abbauenden Enzyms entsteht. Außer diesen beiden Abbauprodukten wurden noch andere gefunden mit 6, 18 oder 24 Glucoserenen. Daraus folgt in Übereinstimmung mit den chemischen Erfahrungen, daß jeweils sechs Glucosereste leicht voneinander trennbar unter sich fester gebundene Gruppen im Stärkemolekül darstellen. —

B. Flaschenrätger, Zürich: „Über den biologischen Abbau aliphatischer Ketten<sup>3)</sup>.“

Der Abbau von aliphatischen Ketten im Organismus geht im wesentlichen den Weg der  $\beta$ -Oxydation, wie Knoop gezeigt hat. In Ausnahmefällen tritt auch  $\omega$ -Oxydation ein, wie Verkade durch die Auffindung von Dicarbonsäuren im Harn zeigte, deren zweite Carboxylgruppe nur durch Oxydation der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe entstanden sein kann. Sperrt man durch Blockierung der Carboxylgruppe den Abbau durch  $\beta$ -Oxydation ab, so sucht der Organismus einen Ausweg in der  $\omega$ -Oxydation, um dann vom anderen Ende der Kette her den Abbau durch  $\beta$ -Oxydation fortsetzen zu können. Aus Verbindungen wie



fand man als Abbauprodukte Säuren, die eine geradzahlige Anzahl C-Atome weniger enthielten als das Ausgangsmaterial.

<sup>1)</sup> 47, 552 [1934].

<sup>2)</sup> 47, 271 [1934].

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu Skraup, diese Ztschr. 47, 274 [1934].