

Ueber den Geruchssinn und die wichtigsten Riechstoffe.

Von Dr. Ernst Erdmann.

Der Angriff von Herrn Heinrich Walbaum in dieser Zeitschrift 1900 Seite 419 nöthigt mich, ihm auch an dieser Stelle¹⁾ seinen Irrthum nachzuweisen.

Herr Walbaum sagt: „Der Anthranilsäuremethylester wurde von mir im Jahre 1894 als ein Bestandtheil des Neroliöles aufgefunden. Als Beleg wird der Bericht von Schimmel & Co., Aprilheft 1895 S. 72 angegeben. Ich constatire hiermit, dass sich an der citirten Stelle weder der Name des Herrn Walbaum noch das Wort Anthranilsäuremethylester befindet.“

Zur Berichtigung der weiteren Behauptungen von Herrn Walbaum habe ich zu bemerken:

1. Im Jahre 1897 war mir das Vorkommen von Anthranilsäuremethylester im südfranzösischen Orangenblüthenöle aus eigener Untersuchung längst bekannt. Für die gegenheilige unbegründete Annahme Walbaum's ist der Wunsch Vater des Gedankens gewesen²⁾.

2. Die erste zur Veröffentlichung bestimmte Mittheilung der Entdeckung findet sich nicht im Berichte von Schimmel & Co. vom 1. April 1899, sondern in der vom deutschen Patentamte ausgelegten Anmeldung E 5958 vom 28. Mai 1898³⁾.

Es heisst dort wörtlich:

„Bei der Untersuchung des südfranzösischen Orangenblüthenöles (Nérolé Pétales, Nérolé Bigarade) haben wir einen noch nicht bekannten, aber für den Geruch und die Eigenschaften dieses ätherischen Öles charakteristischen stickstoffhaltigen Bestandtheil aufgefunden: es ist dies der Anthranilsäuremethylester. Derselbe ist aus dem Neroliöl so zu isoliren, dass die bei 10 mm Druck um 125° siedende Fraction mit wasserfreiem Äther verdünnt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet wird; es fällt dann in Krystallnadeln das salzsaure Salz einer primären Base aus, welche mit dem aus Anthranilsäure synthetisch hergestellten Anthranilsäuremethylester identisch ist. Selbst in dem nicht fractionirten Öl lässt sich die Anwesenheit des Amidoesters dadurch nachweisen, dass man dasselbe mit Salzsäure schüttelt, die saure Lösung diazotirt und mit einem Phenol, z. B. Naphtoldisulfosäure R, zu einem in orangefarbenen Flocken ausfallendem Farbstoffe combinirt.“

Die starke, bisher nicht zu erklärende blaue Fluorescenz des Bigarade-Öles hat in diesem Gehalt an Anthranilsäuremethylester ihre Ursache.“ . .

3. Die von Schimmel & Co. in ihrem Aprilberichte über Orangenblüthenöl gemachte Mittheilung⁴⁾ ebenso wie die Publication Walbaums⁵⁾ war eine directe Folge der von meinem Bruder und mir begonnenen Veröffentlichungen über diesen Gegenstand, speciell eine Folge der Auslegung unserer Patentanmeldung auf Darstellung von Anthranilsäuremethylester⁶⁾.

Referate.

Organische Chemie.

C. F. Cross, E. J. Bevan und Th. Heiberg. **Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.** (Berichte 33, 2015.)

Lässt man Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisensulfat auf Acetylen einwirken, so bildet sich Alkohol, Aldehyd und Essigsäure.

Benzol reagirt mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensulfat unter Bildung von Phenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und eines sauerstoffhaltigen Productes mit 12 C-Atomen. Aus 10 g Benzol wurden 1,5 g Phenol und 3,5 g Brenzcatechin erhalten, Hydrochinon war nur in geringen Mengen entstanden.

Kl.

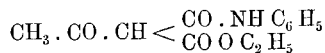
¹⁾ Wie in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1900 Heft 13.

²⁾ Vgl. Handelsbericht von Schimmel & Co., Octoberheft 1897, woselbst es mit Bezug auf meinen Bruder heisst: „Wir können nur wünschen, dass die Herrn Erdmann verdriessenden „Zusätze“ (zu Neroli, Schimmel & Co.) ihm noch recht lange „geheimnissvoll“ bleiben möchten.“ — Dieser Wunsch kam zu spät.

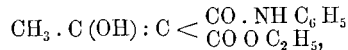
³⁾ Ernst Erdmann und Hugo Erdmann. Darstellung synthetischer Blumengerüche unter Verwendung von Anthranilsäuremethylester.

W. Dickmann. **Ueber das Verhalten von Phenyl-i-cyanat gegen Acetessigester.** (Berichte 33, 2002.)

Man hat bisher angenommen, dass Phenylcyanat ein zur Diagnose tautomerer Verbindungen geeignetes Reagens sei, insofern als es nur mit den Enolformen, nicht aber mit den Ketoverbindungen Derivate lieferte, welche die Gruppe: $\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ enthalten. Verf. hat versucht, in gleicher Weise die Constitution des Acetessigesters festzustellen, hat aber das überraschende Resultat gefunden, dass das Cyanat nicht mit der Hydroxylgruppe, sondern mit dem benachbarten Kohlenwasserstoffrest in Reaction tritt. Das Product ist Acetylmalonanilidsäureester



bez.



dessen Identität durch Überführung in Malonanilidsäure zweifellos festgestellt werden konnte. Demnach erscheint es nicht ausgeschlossen, dass auch

⁴⁾ „Infolge einer von anderer Seite eingebrachten Patentanmeldung sehen wir uns veranlasst, folgendes hier zu veröffentlichen.“ (Schimmel & Co. Aprilheft 1899 S. 34.)

⁵⁾ Journal für praktische Chemie (2) 59, 350.

⁶⁾ Deutsches Reichspatent 110 386, ausgelegt am 20. Februar 1899.

andere, bisher als Carbanilsäureester bezeichnete Condensationsproducte des Phenylcyanats C-Derivate darstellen. *Kl.*

O. Ruff und G. Ollendorff. Abbau der d-Galactose und von Milchzucker. (Berichte 33, 1798.)

Bei der Oxydation von Galactonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisen nach dem Ruff'schen Verfahren gelang es d-Lyxose krystallisirt zu erhalten. Der Zucker sintert bei 99°, schmilzt bei 101°; $[\alpha]_D$ nach 4 Minuten — 3°, nach 24 Stunden — 13,9°; das Benzylphenylhydrazon schmilzt bei 116°; das Osazon ist mit dem Xylosazon identisch (Schmelzpunkt 160°). Natriumamalgam verwandelt den Zucker in d-Arabit.

Aus Milchzucker wird durch Vermittlung der Lactobionsäure bei gleicher Behandlung ein aldehydartiges Disaccharid mit 11 Kohlenstoffatomen, die Galactoarabinose gewonnen. Der Zucker krystallisirt nicht, liefert aber ein krystallinisches Osazon vom Schmelzp. 236 bis 238° und ein Benzylphenylhydrazon vom Schmelzp. 223°. Bei der Spaltung entsteht d-Galactose und d-Arabinose, woraus folgt, dass die Aldehydgruppe des Milchzuckers dem Glycoserest angehört, nicht wie Lobry de Bruyn und A. van Ekenstein (Rec. d. trav. chim. 18, 147) annehmen, dem Galactoserest. *Kl.*

H. Kauffmann. Untersuchungen über das Ring-system des Benzols.¹⁾ (Berichte 33, 1725.)

Setzt man stark verdünnte Dämpfe der Einwirkung von Tesla-Strömen aus, so leuchten sie bekanntlich. Bei grösserer Dichte tritt im Allgemeinen kein Leuchten auf, die Dämpfe werden höchstens bei starken Spannungen von grün gefärbten Funken durchschlagen. Verf. hat nun eine Reihe von Ausnahmen beobachtet und hat constatirt, dass die Dämpfe einer Anzahl von Benzolderivaten beim Sieden unter normalen Druck durch Teslaströme zu mehr oder minder intensivem Leuchten gebracht werden. Die Färbung der leuchtenden Dämpfe ist verschieden, meist jedoch violett. Die violett leuchtenden Verbindungen fasst Verf. in eine Gruppe zusammen. Er nimmt, durch vielfache Versuche unterstützt, an, dass diese Eigenschaft von dem in den betreffenden Verbindungen herrschenden Zustand des Benzolkerns abhängig ist, den er den X-Zustand nennt. (Von physikalischen Eigenschaften hängt das Leuchten nicht ab, wie daraus hervorgeht, dass im Siedepunkt und Moleculargewicht sich sehr nahe stehende Körper den Teslaströmen gegenüber ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen können.) Dieser X-Zustand findet sich bei allen Benzolverbindungen, welche leicht in Chinone übergeführt werden können und erhält sich auch in solchen Derivaten derselben, in denen die Chinonbildung erschwert ist, beispielsweise in den Alkylderivaten des Hydrochinons, ein Beweis, dass der Einfluss des Benzolrings das Leuchten verursacht. Da alle sehr beständigen, schwierig oxydirbaren Benzolderivate nicht oder nur wenig, dagegen alle leicht zu Chinonen etc. oxydirbaren Verbindungen eine mit der Oxydirbarkeit steigende Leuchtkraft zeigen, so lässt sich schliessen, dass die Leuchtfähigkeit

eine Eigenschaft des gelockerten Benzolkerns ist. — Von Einzelheiten sei Folgendes angegeben. Einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe leuchten wenig oder nicht, ebensowenig Dibenzyl und Diphenylmethan; Triphenylmethan nähert sich dem X-Zustande wesentlich. Die mehrkernigen Kohlenwasserstoffe, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Chrysen, (auch Diphenyl, das bisher nicht zum Chinon oxydirt werden konnte) leuchten sämmtlich. Die einkernigen Phenole leuchten nicht, die zwei- und mehrwerthigen sämmtlich, stark aber nur diejenigen, welche zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten. Phenole mehrkerniger Ringe leuchten wie die Stammsubstanzen auch dann, wenn sie nur ein Hydroxyl enthalten. Wie erwähnt, wird das Leuchtvermögen durch Alkylierung verstärkt, so dass die Hydrochinonäther stärker leuchten als das Phenol selbst; die alkylierten einwerthigen Phenole leuchten dagegen nicht. Die Aminoderivate leuchten sämmtlich; Diamine noch weit energischer als die Aniline; Alkylierung und Einführung von Phenolhydroxyle steigert die Leuchtkraft, das Maximum wird im Dimethyl-p-phenyldiamin und p-Phenetidin (Paraverbindungen) erreicht. Verringert oder ganz aufgehoben wird das Leuchtvermögen durch Acetylgruppen (und zwar nicht nur bei der Substitution der Hydroxyle und Aminogruppen, sondern auch beim Eintritt in den Benzolkern; Aminoacetophenon leuchtet nicht), die Benzyliden-, die Nitrogruppe, die Halogene (von letzteren wirkt Brom der Leuchtkraft mehr entgegen als Chlor) und die Carboxylgruppe, allgemein Gruppen, welche den Benzolkern gegen Oxydation schützen.

Besonders interessant ist die Beobachtung, dass zwar die zur Chinonbildung befähigten Verbindungen leuchten, nicht aber die Chinone selbst. Allgemein hat sich ergeben, dass gefärbte Benzolderivate nicht leuchten; von Farbstoffen nur die Leukoverbindungen, bez. deren Stammsubstanzen, nicht aber die Farbstoffe selbst. Beispielsweise leuchtet Thiodiphenylamin und Leukomethylenblau, Methylenblau selbst aber nicht. — Auxochrome erhöhen das Leuchtvermögen (s. vorher), dagegen verringern es die Chromophore, die Keto-, Azo-, Nitro- und die Benzylidengruppe. *Kl.*

G. Lunge und J. Akunoff. Ueber das Verhalten eines Gemenges von Benzoldampf und Wasserstoff zu Platin- und Palladiumschwarz. (Z. f. anorg. Chem. 34, 191.)

Drehschmidt hat gefunden, dass Palladiumschwamm ein Gemenge von Wasserstoff und Benzol condensirt. Lunge hat früher bei der Einwirkung von Platinschwamm auf ein gleiches Gemenge keine Additionswirkung constatiren können; Verf. haben aber jetzt unter etwas veränderten Bedingungen auch mit Platin die Drehschmidt'schen Resultate bestätigen können. Quantitative Versuche erweisen, dass durch Contactwirkung des Platins Hexahydrobenzol, durch Palladiumschwamm dagegen Tetrahydrobenzol gebildet wird (Drehschmidt hatte die Bildung von Hexahydrobenzol angenommen). Die Reaction geht langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, schnell bei 100°. Kohlenoxyd verhindert die Addition; vor-

¹⁾ Vergl. Zeitschr. angew. Chemie 1900, 431.

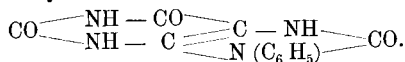
herige Einwirkung eines Gemenges von Äthylen und Wasserstoff ist ohne nachtheiligen Einfluss. Nach längerer Thätigkeit nimmt die Wirksamkeit der Metalle stark ab, die Activität kann ihnen aber durch Behandlung mit reinem Wasserstoff wieder gegeben werden. *Kl.*

S. Thiele und E. Winter. Ueber Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. (Liebigs Ann. **311**, 353.)

In den homologen Phenolen kann das Alkyl zur Aldehydgruppe oxydirt werden, wenn man durch Anwendung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dafür sorgt, dass die Hydroxyle acetylirt werden. Der primären Entstehung der Aldehydacetate ist es wohl zuzuschreiben, dass die Oxydation über die Bildung von Aldehyden nicht hinausgeht. Zur Ausführung der Reaction trägt man in das Gemisch von Ausgangsmaterial, Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure bei niederen Temperaturen feste Chromsäure ein. — Die Methode lässt sich auf Kohlenwasserstoffe übertragen. Die drei Xylole liefern bei gleicher Behandlung die Tetracetate der drei Phtalaldehyde, von denen die viel umstrittene Orthoverbindung in gelblichen, wasserlöslichen Krystallen vom Schmelzp. 55–56° erhalten wurde. *Kl.*

E. Fischer. Ueber aromatische Derivate der Harnsäure. (Berichte **33**, 1701.)

Nach Analogie der Synthesen der Harnsäure und ihrer Alkylderivate aus Uramil einerseits und Cyansäure bez. Alkylcyanaten andererseits hat E. Fischer Uramil und Phenylcyanat durch Vermittelung von Alkali zu Phenylpseudoharnsäure condensirt, welche beim Kochen mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in 9-Phenylharnsäure

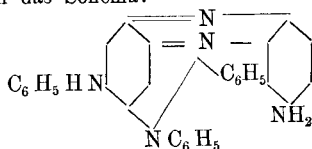


übergang.

Die phenylirte Harnsäure ist wider Erwarten in Wasser erheblich leichter löslich als das entsprechende Methylderivat. Beim Behandeln mit Phosphoroxchlorid entsteht 9-Phenyl oxydichlorpurin, mit Jodmethyl und Alkali 1.3.7 Trimethyl-9-Phenylharnsäure, welche in kaltem Alkali unlöslich ist, von kochendem Alkali unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt wird. *Kl.*

O. Fischer und E. Hepp. Ueber den Abbau der Induline der Amidoazobenzolschmelze. (Berichte **33**, 1498.)

Nach D.R.P. No. 50 534 der Farbwerke Höchst wird aus der Amidoazobenzolschmelze ein leicht löslicher blauvioletter Farbstoff gewonnen, dem zunächst die Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ zuertheilt wurde. Verf. haben gefunden, dass der Farbstoff nicht der angegebenen, sondern der complicirteren Formel $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5$ entspricht, und dass seine Constitution durch das Schema:

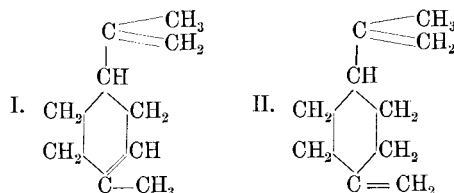


ausgedrückt wird.

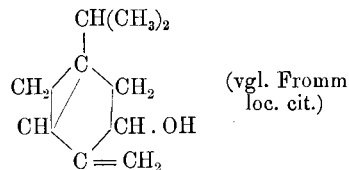
Das geht aus folgenden Umsetzungen hervor: Die Verbindung liefert mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, welche durch Alkohol in Anilidophenylaposafranin $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{N}_4$ übergeführt wird; beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 230 bis 250° entsteht Dioxyaposafranin; mit Ammoniak und Salmiak bildet sich Anilidophenosafranin $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_5$, welches mit salpetriger Säure und Alkohol ein Anilidoaposafranin $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$ bildet. Letzteres endlich lässt sich durch Zinkstaub und Essigsäure in Aposafranin und Anilin spalten. *Kl.*

F. W. Semmler. Pseudo- und Orthoklasse der Terpene, Terpenalkohole, Terpenketone u. s. w. (Berichte **33**, 1455.)

Isomere Terpenverbindungen, welche einmal ein seitenständiges Methyl enthalten, während das mit diesem Methyl verbundene C-Atom des Ringes mit einem benachbarten Ring-C-Atom doppelt verbunden ist, andererseits ein seitenständiges Methyl in doppelter Bindung an einem normalen Hexamethylenkern enthalten, unterscheidet Verf. als Ortho- und Pseudo-Terpene etc. Beispielsweise würde das Limonen I als Ortho-, die Verbindung II als Pseudokörper zu bezeichnen sein:



Eine derartige Pseudoverbindung ist, wie übrigens auch vor Kurzem (Berichte **33**, 1191; diese Zeitschrift 1900, 594) Fromm nachgewiesen hat, das Sabinol, dem Verf. die Formel



zuertheilt.

Bei vorsichtiger Oxydation bildet Sabinol den dreiwertigen Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Sabinolglycerin, welches beim Erwärmen mit Säuren Cuminalkohol bildet. Energische Reduction verwandelt Sabinol in Tanacetylalkohol, der durch die Überführung in das Keton $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ Tanacetol, identificirt wurde. — Beim Erwärmen der alkalischen Lösung des Sabinols mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Cymol.

Das im Sabinol enthaltene Terpen (vgl. Fromm loc. cit.) bezeichnet Verf. als Sabinen. Vorsichtige Oxydation verwandelt es in Sabinenglykol $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, welches durch Säuren in Dihydrocuminalkohol übergeht. In der Mutterlauge findet sich eine bei 57° schmelzende α -Oxysäure $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$, die bei weiterer Oxydation Sabinenketon $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, bei der Destillation im Vacuum Cuminsäure bildet. *Kl.*

G. Wagner und W. Brykner. Borneylen, ein neues Terpen. (Berichte 33, 2121.)

Erhitzt man 240 g Pinenjodhydrat 4 Stunden lang mit 120 g KHO und 180 g Alkohol im Autoclaven auf 170°, destillirt das Product mit Wasserdampf, fractionirt und behandelt das erhaltene Gemenge von Camphen und dem neuen, Borneylen genannten Kohlenwasserstoff 3 Stunden lang im Rohr mit Essigsäure und etwas Schwefelsäure, so lässt sich aus dem Product das neue Terpen abstractioniren. Borneylen ist ein fester, bei 97,5 bis 98° schmelzender, bei 149—150° siedender Körper, der durch ungemeine Flüchtigkeit ausgezeichnet ist. Bei der Oxydation mit Permanganat liefert er in reichlicher Ausbeute Camphersäure vom Schmp. 182°.

Kl.

A. Hesse. Ueber ätherisches Jasminblüthenöl. (Berichte 33, 1585.)

Durch Extraction von Jasminblüthen mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln wird ein Jasminöl gewonnen, das Verf. untersucht hat. Bei der Wasserdampfdestillation konnten aus diesem Rohöl 25 Proc. ätherisches Öl gewonnen werden (der Rest war geruchlos), woraus sich berechnet, dass zur Gewinnung von 1 kg desselben 5600 kg Jasminblüthen erforderlich sind. Dagegen liefern bei der Eufleurage bereits 1000 kg Blüthen 1 kg ätherisches Öl. — Das Extractionsöl enthält keinen Anthranilsäuremethylester und kein Indol. Verf. schliesst daraus, dass der Anthranilestergehalt des Eufleurageöls aus zugesetzten Orangeblüthen stammt und dass das in den Jasminpomaden ziemlich reichlich vorkommende Indol erst während der Eufleurage, also nicht in der lebenden Blüthe entsteht.

Kl.

H. v. Soden und W. Rojahn. Ueber die Auffindung eines aromatischen Alkohols im deutschen Rosenöl. (Berichte 33, 1720.)

Bei der bei Merseburg in grossem Maassstabe betriebenen Destillation von Rosen wird ausser „deutschem Rosenöl“ durch nochmalige Destillation ein „Rosenwasser“ gewonnen. Die in der Destillirblase zurückbleibende schwach riechende Flüssigkeit, das „Rückstandswasser“, enthält noch geringe Mengen eines aromatisch, aber kaum rosenartig riechenden Öls. Wird dieses Öl mit 5 proc. Natronlauge geschüttelt, so nimmt letztere ausser freien Säuren und Phenolen einen Alkohol auf, welcher der alkalischen Lösung durch Ausäthern wieder entzogen werden kann. Die Verbindung erwies sich als Phenyläthylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Seine Menge betrug 80 Proc. des Öls. Auf gleiche Weise konnte der Alkohol auch im Rosenwasser und im deutschen stearoptenfreien Rosenöl nachgewiesen werden. Ersteres enthält ca. 35 Proc., in letzterem sind nur geringe Mengen enthalten.

Kl.

H. Walbaum. Ueber Zibeth, Jasmin und Rosen. (Berichte 33, 1903.)

Verf. hat Zibeth auf Indol- und Skatolgehalt untersucht. Nach der Destillation mit Wasserdampf wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und das rückständige Öl mit benzolischer Pikrinsäure versetzt. Das ausgeschiedene

rothe Pikrat wurde mit Ammoniak zerlegt und lieferte bei 95° schmelzende Krystalle, welche mit Skatol identificirt wurden. Indol konnte nicht nachgewiesen werden.

Bezüglich des von Hesse nachgewiesenen Vorkommens von Indol in Jasminpomaden schliesst sich Verf. der Ansicht an, dass sich dasselbe erst während der Eufleurage in den abgepflückten Blüthen bildet. Der Vorgang findet einen Analogiefall in dem Verhalten von Rosenblättern, welche in frischem Zustande nur minimale Mengen von Phenyläthylalkohol (siehe vorstehendes Referat) enthalten, während der Alkohol in getrockneten Rosenblättern in beträchtlicher Menge gefunden wurde.

Kl.

Wl. Gulewitsch und S. Amiradzibi. Ueber das Carnosin, eine neue organische Base des Fleischextractes. (Berichte 33, 1902.)

Zur Gewinnung der neuen Base wurde die wässrige Lösung des Fleischextractes mit Phosphorwolframsäure genau ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt und kalt durch Barytwasser zersetzt. Die Lösung wird durch Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, mit Salpetersäure neutralisirt, mit Silbernitrat versetzt und das Filtrat vom Ausgefällten nach dem Kossel'schen Verfahren mit Silbernitrat und Barytwasser behandelt. Der erhaltene Niederschlag liefert nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Neutralisation mit Salpetersäure ein aus wässriger Lösung auf Alkoholzusatz in sternförmigen Drusen krystallisirendes Nitrat. Die Lösung des Salzes zeigt schwach saure Reaction, $[\alpha]_D^{20} = +22,30$. Das Nitrat schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

Die freie Base, Carnosin, $C_9H_{14}N_4O_3$, scheidet sich aus wässriger Lösung in mikroskopischen Nadeln ab. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 239°.

Kl.

Physiologische Chemie.**H. Poda und W. Prausnitz. Ueber Plasmon, ein neues Eiweisspräparat.** (Z. f. Biologie 39, 279.)

Plasmon ist Caseinnatrium, hergestellt aus dem in Gegenwart von Essigsäure durch Coagulation bei 70° abgeschiedenen Casein der Magermilch. Der abgepresste, etwa 50 Proc. Trockensubstanz enthaltene Quark wird in Knet- und Mischmaschinen zerkleinert und mit einer seiner Acidität entsprechenden Menge Natriumbicarbonat etwa 1½ Stunden geknetet, wodurch eine schneeige lockere Masse entsteht. Diese wird bei einer Temperatur von 30—40° C. durch einen trockenen Luftstrom von 40—50° auf Excelsiormühlen getrocknet und geht dann zur Herstellung feinen Griesmehls über Walzenstühle. Für Herstellung von Plasmon-Feinmehl kommen Mahlgänge wie für Mehl in Verwendung.

Die Analyse zweier zu verschiedener Zeit hergestellten Präparate ergab

	I.	II.	
Wasser	11,17 Proc.	12,65 Proc.	
Stickstoff	12,93	12,54	
Asche	7,62	8,14	} in der Trocken- substanz
Ätherextract	0,15	0,45	
Milchzucker	2,25	2,48	

Der Eiweissgehalt der Trockensubstanz ergab sich durch Fällung mit Almén'scher Lösung zu 77,52 Proc. Ausser Eiweiss, Milchzucker, Fett und Asche enthält das Plasmon also noch grössere Mengen unbekannter Extractivstoffe.

Zur Feststellung der Ausnutzung des Plasmons wurden zwei Versuchsreihen angestellt. In der ersten erhielten 3 Individuen ausser einem Theefrühstück nur noch eine Mittagsmahlzeit bestehend aus Plasmonbrot und Butter. Das Plasmonbrot war aus einer Mischung von 4 Th. feinstem Weizenmehl und 1 Th. Plasmonmehl unter Zusatz von Hefe, Salz und Kümmel gebacken und schmeckte sehr gut. Jede Versuchsperson erhielt pro Tag etwa 120 g Plasmon in dieser Form. — In der zweiten Versuchsreihe sollte dagegen festgestellt werden, in wie weit das Plasmon das Fleisch, den wichtigsten Eiweissträger, zu ersetzen vermag. Zwischen zwei Fleischperioden, in welchen neben 350 g Fleisch täglich eine ausreichende Nahrung gereicht wurde, schalteten die Verf. bei zwei Versuchspersonen jedesmal eine Plasmonperiode ein, in welcher — bei sonst unveränderter Ernährung — die stickstoffäquivalente Plasmonmenge (17 g) an Stelle des Fleisches gegeben wurde.

Wesentliche Unterschiede in Beziehung auf die Ausscheidung von Stickstoffsubstanz und Ätherextract mit dem Koth konnten hierbei zwischen Fleischperioden und Plasmonperioden nicht aufgefunden werden. Im Mittel aller fünf Ernährungsversuche beider Reihen wurden mit dem Koth verloren:

von 100 Th. Trockensubstanz der Einnahme	3,68 Th.
- - - organ. Substanz	- 2,88 -
- - - Stickstoff	- 6,43 -
- - - Asche	- 31,47 -

Die Ausnutzung des Plasmons ist also eine ganz vorzügliche und bei Aufnahme von Plasmon werden nur geringe Mengen Koth abgeschieden.

Für die zweite Versuchsreihe ist auch die Gesamtstickstoffbilanz mitgetheilt. Es ergibt sich, dass in den Fleischperioden etwas Stickstoff vom Körper abgegeben, in den Plasmonperioden dagegen Eiweiss angesetzt wurde. Die Differenzen sind freilich zu gering, um ihnen besondere Bedeutung beilegen zu können. *Gt.*

K. Micko. Vergleichende Untersuchungen über die bei Plasmon- und Fleischnahrung ausgeschiedenen Koth. (Z. f. Biologie 39, 430.)

Verf. untersuchte im Anschluss an die Arbeit von Poda und Prausnitz (siehe vorstehendes Referat) die bei deren Versuchen erhaltenen Koth. Es zeigte sich, dass in den Fäces bei Plasmonernährung weder Casein noch sein Verdauungsproduct, das Paranuclein, in irgend erheblicher Menge aufgefunden werden konnte. Die Beschaffenheit des Plasmonkoths deutet daher auf eine vollständige Resorption des Plasmons hin, welche vollständiger ist, als die des Fleisches.

In Beziehung auf die angewandten analytischen Methoden, sowie auf Einzelheiten, die sich z. B. auf den Xanthingehalt des Koths beziehen, muss auf das Original verwiesen werden. *Gt.*

E. Kobrak. Beiträge zur Kenntniss des Caseins der Frauenmilch. (Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiologie 80, 69.)

Das Casein der Frauenmilch lässt sich im Gegensatz zu jenem der Kuhmilch nicht durch einfachen Zusatz von Essigsäure in der Kälte ausfällen. Dagegen fand Verf. folgendes Verfahren zu seiner Darstellung geeignet. Die Frauenmilch (Mischmilch mehrerer Ammen, die sich ein bis drei Monate post partum befanden) wurde durch Centrifugiren aufgerahmt und die nach Abhebung der Fettschicht verbleibende Magermilch mit einem Fünftel ihres Volumens $\frac{1}{10}$ Normal-Essigsäure versetzt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in Pergamentschläuchen gegen täglich gewechseltes Chloroformwasser dialysirt. Binnen 5 bis 6 Tagen hatte sich in den Schläuchen das Casein als Niederschlag ausgeschieden, der durch Waschen bez. Extrahiren mit Wasser, Alkohol und Äther noch weiter gereinigt wurde. 100 ccm Milch lieferten bis 0,9 g Rohcasein.

Die Eigenschaften des so dargestellten Frauencaseins zeigen in vielen Punkten weitgehende Übereinstimmung mit denen des Kuhcaseins, in anderen wesentliche Abweichungen. Namentlich beträgt die Acidität des Frauencaseins nur etwa zwei Drittel von der des Kuhcaseins. Durch wiederholtes Lösen des Frauencaseins in Alkali und Fällen mit Säure erhält man jedoch aus ihm einen Körper, der nunmehr in seiner Acidität und in seinen Reactionen durchaus mit Kuhcasein übereinstimmt. Diese Beobachtungen lassen sich kaum anders erklären als durch die Annahme, dass das Frauencasein eine Verbindung ist von einem dem Kuhcasein ähnlichen Nucleoalbumin mit einem basischen Eiweisskörper, vielleicht einem Histon oder Protamin. *Gt.*

P. Müller. Ueber den organischen Phosphor der Frauenmilch- und der Kuhmilchfäces. (Z. f. Biologie 39, 451.)

Die bisherigen Untersuchungen, namentlich diejenigen von Knöpfelmacher, hatten zu dem Ergebniss geführt, dass das Casein der Frauenmilch viel leichter verdaulich sei, als dasjenige der Kuhmilch. Das stand auch im Einklang mit Beobachtungen über das Verhalten beider Caseinarten bei der künstlichen Verdauung. Knöpfelmacher stützte seine Anschauung hauptsächlich auf die von ihm beobachtete Thatsache, dass bei Säuglingen, die mit Kuhmilch aufgezogen wurden, das Verhältniss von Stickstoff zu organisch gebundenem (Nuclein-) Phosphor im Koth wesentlich niedriger ist, als bei Brustkindern. Mit anderen Worten, bei Kuhmilch-Ernährung wird im Koth auf die gleiche Stickstoffmenge mehr Nuclein-Phosphor, welcher wenigstens theilweise unverdaulichem Casein entstammen kann, ausgeschieden, als bei Muttermilch-Ernährung.

Verf. weist darauf hin, dass bei diesen Versuchen die Trennung des anorganisch gebundenen Phosphors von dem organisch gebundenen nicht völlig gelungen sei, und dass in Folge dessen die Werthe für Nuclein-Phosphor zu hoch ausgefallen sein können. Als er diesen von ihm vermutheten Fehler vermied, erhielt er in der That bei Flaschenkindern dasselbe Verhältniss zwischen Stickstoff

und organischem Phosphor wie bei Brustkindern. Es zeigt sich hiermit, dass — im Gegensatz zur bisherigen Anschauung — das Kuhmilchcasein im vollkommen normalen Säuglingsdarm nicht mehr phosphorhaltige Verdauungsrückstände hinterlässt, als das Frauenmilchcasein. Die Analyse der Milchstühle von Erwachsenen ergab ferner, dass auch bei diesen die Ausnützung des Caseinphosphors nicht geringer ist, als beim Säugling. *Gt.*

H. Steudel und A. Kossel. Ueber das Thymin.
(Z. f. physiolog. Chemie 29, 303.)

Thymin ($C_5H_8N_2O_2$) geht beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in Dichlorthymin $C_5H_4N_2Cl_2$ vom Schmelzpunkt 25 bis 26° über. Dasselbe ist isomer mit dem von Gabriel und Colman (Berichte 32, 1533) aus Methyluracil dargestellten 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin. Die Mittheilung bildet den Anfang einer Untersuchungsreihe über die Constitution des Thymins. *Gt.*

Helbig. Generationswechsel der Malaria-Erzeuger. (Pharm. Centralbl. 41, [1900], 169.)

Aus der ausführlichen Abhandlung sei nur der Schlusssatz wiedergegeben: Auf die rationelle Therapie werden die neuesten Malariaforschungen voraussichtlich Einfluss erlangen. Bis jetzt zeigte sich jedoch kein solcher, vielmehr entwickelte sich eine Serumtherapie des Wechselfiebers und die Vorbeugung dieser Erkrankung durch Serumeinspritzung unabhängig von der Protozoënforschung. Einen allgemein anerkannten Erfolg hatten diese Serumversuche bezüglich der Malariaerkrankungen bisher nicht. *-T.*

Agricultur-Chemie.

Emmerling. Ueber die verschiedenen Formen der Phosphorsäure im Boden und deren Bestimmung. (Landw. Versuchs-Stat. 52, 60; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 75.)

Verf. unterscheidet 4 Hauptformen, in denen die Phosphorsäure im Boden vorkommt: die Apatitform, die absorbirten Formen (einschliesslich aller leicht löslichen Phosphate), gewisse schwer lösliche Phosphate und Phosphorsäure bez. Phosphor in organischer Verbindungsform, namentlich als Bestandtheil von Humuskörpern. Verf. bespricht eingehend die einzelnen Formen, von denen besonders die absorbirten Formen die Pflanze mit Phosphorsäure versorgen, und erörtert ihre Bestimmungsmethoden. *Rh.*

Müller-Thurgau. Einfluss der Düngung auf die inneren Vorgänge einiger Pflanzen. (VII. Jahresber. Wädensweil, S. 36; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 225.)

Reichliche Salpeterdüngung rief bei Sellerie, Rauden und Rettig eine deutliche Productionssteigerung hervor, jedoch nahm bei Rettig und auch bei Karotten mit der vermehrten Stickstoffdüngung die Neigung zu faulen zu. Ganz anders verhielten sich Kartoffeln, die auf den mit Salpeter gedüngten Parzellen, ohne zu faulen, nur geringe Ernteerträge lieferten. Verf. erklärt dies durch das Verhalten des Chilesalpeters, der durch Krustenbildung leicht

den Boden verschliesst, während doch die Kartoffeln zu ihrem Gedeihen reichlichen Luftzutritt benötigen. *Rh.*

Müller-Thurgau. Einfluss des Stickstoffs auf das Wurzelwachsthum. (VII. Jahresber. Wädensweil; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 101.)

Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Wurzeln im Stande sind, Eiweissstoffe zu bilden, wenn ihnen von den Blättern oder von Reservestoffbehältern aus Zucker zugeführt wird, und sie von aussen Stickstoff in Form von Salpetersäuresalzen aufnehmen können. *Rh.*

H. C. Larsen. Untersuchungen über die Bedeutung verschiedener Gründungsplanzen für die Anreicherung des Bodens mit Stickstoff. (Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 230.)

Verf. folgert aus seinen Versuchen, dass die Gerste nach den Gründungen mit Buchweizen oder mit Senf nicht nur weit hinter den mit Leguminosen gedüngten, sehr kräftigen Gersteculturen zurücksteht, sondern auch schwächer ist, als in den ganz ungedüngten Gefässen. *Rh.*

U. Suzuki. Können Strontium und Baryum das Calcium in Phanerogamen ersetzen? (Bull. College of Agriculture, Tokyo, 4, 69.)

Verf. verneint diese Frage und stimmt Loew darin bei, dass Kalk einen integrierenden Bestandtheil des Nucleus und der Chlorphyllkörper bilde. *Rh.*

L. Hiltner-Tharandt. Ueber ein neues Beizverfahren für Rübenknäule und die Vortheile desselben gegenüber den bisherigen Beizmethoden. (Österr. Z. f. Zuckerind.; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 247.)

Verf. empfiehlt, die Knäule, eventuell mittels eines Rührwerks oder einer Centrifuge, mit concentrirter Schwefelsäure zu benetzen, sie alsdann mit Wasser, Kalkmilch und wieder mit Wasser zu behandeln. Die Knäule erscheinen dann geschwärzt und vollständig glatt, da alle äusserlich anhaftenden Theile, wie Kelchblätter u. dgl., die die Erreger des Wurzelbrandes beherbergen, von der Säure vernichtet sind, und nur die eigentlichen Fruchtgehäuse zurückbleiben, die jedoch noch auf Jahre hinaus dem Samen Schutz gewähren. Der sich an den Knäulen ansetzende Gyps ist ganz unschädlich. Die Beizung mit Schwefelsäure ist auch ein gutes Mittel, um die Hartschaligkeit der Leguminosensamen zu beseitigen. *Rh.*

Holdeffleiss. Weitere Untersuchungen über den Einfluss der Gährung auf den Werth des Heues. (Mittheil. d. Landwirthsch. Inst. der Universität Breslau; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 310.)

Verf. ist zu folgenden Ergebnissen gelangt: I. Die Heubereitung ist nicht nur ein Trocknungs-, sondern vor Allem ein Gährungsprocess. Man wird daher, um gutes Heu zu gewinnen, durch die Art der Werbungsmethode die Gährungsvorgänge zu fördern suchen. II. Das beste Heu wird erzielt, wenn das Futter bald nach dem Mähen in Haufen oder noch

besser in Reuter zusammengesetzt wird. III. Die durch die Gährung bewirkten Verbesserungen sind, ausser dem Entstehen aromatischer Stoffe, besonders folgende: a) Verminderung des Rohfasergehaltes und wahrscheinlich Lockerung der zurückbleibenden Rohfaser. b) Relative Vermehrung des Gehaltes an sonstigen Futterstoffen, besonders an stickstofffreien Extractstoffen, wodurch das Heu schmackhafter, gedehlicher und wahrscheinlich auch verdaulicher wird, als das schnell an der Sonne, ohne Gährung getrocknete Heu. IV. Durch die Gährungen scheint eine Abnahme des Pentosangehaltes im Heu, wenigstens im Grashen, bewirkt zu werden und auch der Gehalt an Reinprotein scheint zu sinken.

Rh.

Rolants. Gewinnung von Alkohol aus Kakteenfrüchten. (Ann. agron. 25, 395; Biederm. Centralbl. f. Agric.-Ch. 29, 276.)

Verf. empfiehlt den Anbau dieser in den französischen Colonien sehr verbreiteten Pflanze zur Spiritusfabrikation. Zu diesem Zweck werden die Früchte mittels Schnitzelmaschinen zerkleinert, abgepresst, die Schnitzel nach Zusatz ihres gleichen Gewichtes Wasser nochmals gepresst, die vereinigten Säfte aufgekocht und nach dem Abkühlen mit Hefe, am besten in verschlossenen Metallgefässen, versetzt. Der durchschnittliche Ertrag belief sich auf 41 l absoluten Alkohol pro 1000 kg Früchte. Der Alkohol zeigt einen angenehmen Geruch in Folge eines geringen Gehaltes an aromatischen Estern, die sich übrigens durch einfache Rectification entfernen lassen.

Rh.

Patentbericht.

Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. (No. 111 574. Vom 19. Januar 1899 ab. Dr. Wilhelm Stelzer in Colonie Grunewald bei Berlin.)

Der Apparat ist geeignet, ein besseres und wirksameres Bleichproduct zu erzeugen, als dies mit den bisherigen Apparaten möglich war. Er hat die Form eines Cylinders. Die Elektroden sind so angeordnet, dass in Abständen von ca. 4 cm abwechselnd positiv-elektrische und negativ-elektrische durchlöchernte Platten, die aus Kohle, aus Metallsuperoxyden oder dergl. hergestellt sind, über einander lagern. Sämmtliche positive, sowie auch sämmtliche negative Platten sind durch Kohlenstäbe oder Stäbe aus Compositionsmasse für elektrolytische Zwecke mit einander leitend verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den, mit entgegengesetzter Electricität geladenen

Platten zu verhindern, sind diese Stäbe an diesen Stellen mit Glasröhren überzogen. Das äussere Gehäuse des Apparates besteht aus einem Thoncylinder. In den untersten Zwischenräumen mündet das Zuführungsrohr für Luft und dasjenige für die zu zersetzende Salzlösung. Der Apparat hat gegenüber den jetzt existirenden Apparaten folgende guten Eigenschaften: 1. Vollständige Geruchlosigkeit während der elektrolytischen Zersetzung der Salzlösung infolge sofortiger Oxydation des auftretenden freien Chlorgases durch die eingeblasene atmosphärische bez. ozonisirte Luft, sowie Oxydation des auftretenden

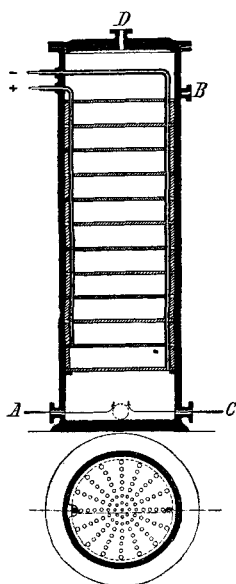


Fig. 3.

Wasserstoffgases zu Wasser. 2. Vollkommene Zersetzung der Salzlösung infolge der gleichmässigen Vertheilung der Lösung durch die zu einzelnen Kammern angeordneten, siebartig durchlöchernten Platten und Emulsionierung der Lösung mit Luft durch Einblasen derselben durch den gesammten Apparat. 3. Erzeugung eines hochwerthigen Bleichproductes. In den Zeichnungen (Fig. 3) bedeutet: A das Einführungsrohr der Salzlösung, B das Abflussrohr der Bleichflüssigkeit, C das Einführungsrohr für die atmosphärische bez. ozonisirte Luft, D das Abzugsrohr für die verbrauchte Luft und für Gase.

Patentanspruch: Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit, bestehend aus einem geschlossenen Cylinder, in welchem eine grössere Anzahl siebartig durchlöcherter Elektrodenplatten von abwechselnder Polarität in regelmässigen Abständen über einander geschaltet sind und welcher zweckmässig zugleich mit einer Vorrichtung zum Einblasen eines Stromes von event. ozonisirter Luft versehen ist, welche die mechanische Mischung des Elektrolyten bewirken und ausserdem die reducirende Wirkung des Wasserstoffgases aufheben soll.

Darstellung von Schwefelsäuredimethylester. (No. 113 239. Vom 8. März 1899 ab. Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin.)

Der Schwefelsäuredimethylester $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{O} & \text{CH}_3 \\ & \text{O} \end{matrix} \text{CH}_3$ dürfte sich zu Methylierungen eignen. Da er erst bei etwa 188° siedet, so könnte man Methylierungen mittels dieses Körpers in offenen Gefässen ausführen, worin natürlich ein grosser Vortheil liegen wird gegenüber der Anwendung von Chlormethyl und methylschwefelsauren Salzen, die meist das Arbeiten in geschlossenen Gefässen erfordern. Ebenso liegt es auf der Hand, dass die Möglichkeit, anstatt des theuren Jodmethyls den Schwefelsäuredimethylester zu verwenden, für die Technik einen wesentlichen Fortschritt bedeuten würde. Eine einfache und billige Herstellungsweise dieses Esters müsste daher für die Technik von grosser Bedeutung sein.