

und vermag sich nicht mit Natriumbisulfit zu verbinden. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig, das Acetoxim krystallisirt aus Ligroin in breiten Tafeln vom Schmp. 86—87°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.38) entsteht Dinitroäthan und Metanitroparatoluylsäure (Schmp. 187°). Beim Nitriren mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.51) erhält man Metanitroparatolyläthylketon,  $C_6H_3CO$   
 $C_2H_5 \cdot NO_2 \cdot CH_3$ , aus Alkohol in strohgelben Blättchen vom Schmp. 50—51°. Die Constitution der Verbindung folgt aus der Thatsache, dass sie bei der Oxydation Metanitroparatoluylsäure giebt. Die Phenylhydrazinverbindung des Ketons krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 147—149°. — Bei der Darstellung des Paratolyläthylketons entsteht neben diesem stets in erheblicher Menge Diparatolylketon. Von diesem wurde dargestellt das Acetoxim, welches aus Petroleumäther in farblosen Prismen vom Schmp. 160 bis 162° anschießt. Durch Nitriren erhält man ein aus Alkohol in gelben, prismatischen Nadeln krystallisirendes Nitroproduct. — Das Paraxylylmethylketon wird durch Destillation von homoparatoluylsaurem und essigsauerm Baryum erhalten. Die Homoparatoluylsäure wurde aus Paraxylyl durch Bromiren der Seitenkette, Ersetzung des Broms durch Cyan und Verseifung des entstandenen Nitrils dargestellt. Das Keton siedet bei 232—233° und giebt eine Bisulfitverbindung. Die Phenylhydrazinverbindung ist flüssig. Das Acetoxim krystallisirt aus Petroleumäther in dicken, schiefwinkligen Prismen vom Schmp. 90—91°. Beim Nitriren erhält man ein nicht krystallisirbares Mononitroderivat, dessen Phenylhydrazinverbindung aus Alkohol in langen, lebhaft rothen Nadeln vom Schmp. 212—213° krystallisirt. Bei der Darstellung des Paraxylylmethylketons entsteht neben diesem in nicht unerheblicher Menge Diparaxylylketon, welches bei langsamem Krystallisiren aus Alkohol in den Gyps ähnlichen Krystallen vom Schmp. 54° anschießt. Sein Acetoxim krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 106°.

Foerster.

### Physiologische Chemie.

Ueber die Bestimmung der mineralischen Stoffe des Ackerbodens und ihre Bedeutung für die Landwirthschaft, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 117—121). Wie eine genaue Bestimmung des Schwefels und Phosphors im Ackerboden nur in der Weise vorgenommen werden kann, dass man das Object im Sauerstoffstrom verbrennt unter Berücksichtigung der flüchtigen Pro-

ducte (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 80), so lassen sich die Alkalien, Magnesia, Thonerde, Kalk und Eisenoxyd im Ackerboden bestimmen, wenn man zuvor die Kieselsäure durch Behandlung mit Flusssäure resp. durch Schmelzen mit Kali entfernt hat. Durch kochende Mineralsäuren wird dem Erdboden, — selbst wenn er zuvor ausgeglüht war, — der volle Gehalt an Alkalien und Oxyden nicht entzogen. — Von der langsamen Wirkung der Atmosphärien und der schnelleren Einwirkung der Mineralsäuren auf die Bestandtheile der Ackerkrume ist die Wirkung der Pflanzen durchaus verschieden: sie vermögen dem Boden die geringsten Spuren Phosphor, Schwefel, Kali und Eisen zu entziehen und entnehmen ihm erheblich grössere Mengen, als er an reine Mineralsäuren abzugeben vermag. Bei der Alkalibestimmung in Pflanzen muss man deshalb meist gleichfalls Flusssäure zu Hilfe nehmen.

Gabriel.

**Ueber Anwesenheit und Bedeutung des Schwefels in den Pflanzen**, von Berthelot und G. André (*Compt. rend.* 112, 122 bis 125). Verfasser haben bei einer Reihe von Pflanzen (z. B. *Sinapis alba*) die Vertheilung des Schwefels auf die verschiedenen Pflanzentheile (Wurzel, Stamm, Blätter, Blüten) und zwar vor, während und nach der Blüthe und während der Fruchtreife bestimmt, indem sie gleichzeitig seine 3 Verbindungsformen (Sulfat, flüchtige und nicht-flüchtige organische Verbindung) berücksichtigten. Hierbei ergab sich u. A., dass *Sinapis alba* während der Blüthezeit den höchsten Schwefelgehalt und gleichzeitig das Maximum an organischen Schwefelverbindungen aufweist; viel Schwefel ist stets, mit Ausnahme der beginnenden Blüthezeit, in den Wurzeln und gegen Ende der Blüthezeit sowohl in den Wurzeln wie im Stamm enthalten. Die flüchtigen organischen Schwefelkörper treten stets in sehr geringer Menge und zwar nach vollendeter Blüthezeit auf; der nur geringe Betrag erklärt sich vielleicht durch eine erhebliche, weil beständig stattfindende Abgabe. Im Samen von *Avena sativa* ist wenig Sulfat und viel »organischer« Schwefel enthalten; das Umgekehrte ist bei der weissen Lupine der Fall. Einen Höchstbetrag an »organischem« Schwefel weisen während der Blüthe ausser *Sinapis alba* auch *Camelina sativa*, *Tropeolum majus*, *Allium cepa*, *Avena sativa* und *Lupinus albus* auf; die schliesslich eintretende Verminderung des organischen Schwefels scheint theils mit seinem Uebergange in flüchtige Producte, theils mit seiner Reoxydation während der Fruchtreife zusammenzuhängen.

Gabriel.

**Zur Geschichte der Stickstoffverbindungen in dem Pflanzenboden**, von Berthelot und André (*Compt. rend.* 112, 189—195). Wie Verfasser früher (*diese Berichte* XX, Ref. 14) gezeigt haben, rührt das Ammoniak des Erdbodens von amidartigen Körpern her, welche

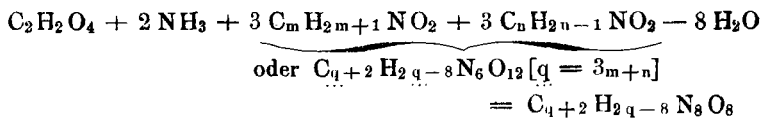
im Boden enthalten sind und durch Säuren, Alkalien und selbst Wasser mehr oder minder leicht unter Ammoniakabgabe zerfallen. Die amidartigen Stoffe sind entweder wahre Amide (Säureamide), welche verschieden leicht in Säure und Ammoniak zerfallen, oder Alkamide, d. h. Verbindungen von Säuren mit stickstoffhaltigen flüchtigen oder nichtflüchtigen Basen (resp. verwandten Körpern), welche bei der Spaltung flüchtige bzw. nicht flüchtige Stickstoffkörper geben. Verfasser haben zur Erkennung der im Boden vorhandenen Stickstoffverbindungen eine Bodenprobe mit Säuren und mit Alkalien unter verschiedenen Versuchsbedingungen behandelt, und den Stickstoff sowohl im Destillate, wie im wasserlöslichen und wasserunlöslichen Antheile des Rückstandes, und ausserdem den Kohlenstoff bestimmt. Es ergab sich, dass der ursprüngliche »unlösliche« Stickstoff der Huminsubstanzen durch andauernde Behandlung mit Alkalilauge oder durch abwechselnde Behandlung mit Alkali und Säure allmählich löslich und assimilirbar wird; wenn nun auch die Wirkungen der Vegetation mit derjenigen, welche von den genannten Agentien und unter obigen Versuchsbedingungen ausgeübt werden, sicherlich nicht identisch sind, so sind sie doch mit einander vergleichbar: bei der Vegetation treten nämlich als chemische Agentien die Erdalkalicarbonate, Kohlensäure und Pflanzensäuren auf, und die natürlichen Bedingungen vermögen, da sie andauernd obwalten, die Rolle der stärkeren aber nur kürzeren Wirkung des Alkalis und der Mineralsäuren zu übernehmen.

Gabriel.

**Neue Beobachtungen über die flüchtigen Stickstoffverbindungen aus dem Pflanzenboden**, von Berthelot (*Compt. rend.* 112, 195—197). Verfasser theilt ähnliche Beobachtungen mit, wie sie bereits in *diesen Berichten* XXII, Ref. 700 angeführt worden sind. Bemerkenswerth ist, dass unter den innegehaltenen Bedingungen der Ammoniakstickstoff weit geringer war, als der in den übrigen flüchtigen Stickstoffverbindungen enthaltene Stickstoff. Letztere stellen anscheinend eine Art von Pflanzenptomainen dar und verdanken ihren Ursprung einer Vegetation von Mikroben oder niederen Pflanzen.

Gabriel.

**Versuche über die Synthese von Proteïnstoffen**, von P. Schützenberger (*Compt. rend.* 112, 198—201). Nachdem die früheren analytischen Untersuchungen des Verfassers (*diese Berichte* XIX, Ref. 30 und XXI, Ref. 528) ergeben hatten, dass die Bildung einer Proteïnsubstanz (z. B. des Albumins) auf Grund ihrer Spaltung im grossen Ganzen nach der Gleichung:



aufgefasst werden kann, so zwar, dass, wenn  $q = 28$ , nahezu die bei der Elementaranalyse des Albumins beobachteten Zahlen sich berechnen, hat Verfasser nunmehr auf synthetischem Wege im Sinne obiger Reaktionsgleichung, d. h. durch Wasserentziehung aus relativ einfachen Amidokörpern in der That complexere Substanzen mit den Eigenschaften der Proteinstoffe erhalten. Zu dem Ende wurde ein inniges, trockenes Gemisch der Amidokörper  $C_m H_{2m+1} NO_2$  und  $C_n H_{2n-1} NO_2$  mit ca. 10 pCt. Harnstoff nach Zusatz von 1.5 Theilen Phosphorsäureanhydrid auf  $125^\circ$  erhitzt. Die Mischung wurde breiig und erstarrte zu einer nicht wesentlich gebräunten Masse, welche man mit wenig Wasser, dann mit viel Alkohol versetzte, wodurch eine Schmiere ausfiel, welche man mit Alkohol wusch, in Wasser löste, filtrirte, mit Baryt von Phosphorsäure und dann vom überschüssigem Baryt befreite; die Lösung lieferte beim Eindampfen eine amorphe, wasserlösliche, durch Alkohol in käsigen Klümpchen fällbare Substanz, welche im Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Peptonen zeigte. Sie gab Fällungen mit Tannin, Pikrinsäure, Sublimat, Mercurinitrat, Millon's Reagens, Jodjodkalium, Jodkaliumquecksilber, Phosphorwolframsäure (+ Salzsäure), Phosphormolybdänsäure, Bleiacetat und -subacetat, keine Fällung mit gelbem Blutlaugensalz (+ Essigsäure); sie färbte sich mit Kali und Kupfervitriol rosa, gab mit Salpetersäure eingedampft eine gelbe Masse, welche mit Ammoniak orangefarben wurde und beim Erhitzen sich plötzlich unter Bildung einer schwammigen Kohle zersetzte (Aehnlichkeit mit der Gelatine). Auf Platinblech verbrannt, entwickelte sie den eigenartigen Geruch nach verbrannten thierischen Stoffen.

Gabriel.

**Chemische Theorie der Blutgerinnung**, von Maurice Arthus und Calixte Pagès (*Compt. rend.* 112, 241 — 244). Gestützt auf die Arbeiten von Alexander Schmidt und Hammarsten, sowie auf eigene Beobachtungen, stellen Verfasser folgende Theorie der Blutgerinnung auf: unter dem gleichzeitigen Einfluss des Fibrinfermentes und von Kalksalzen zerfällt das Fibrinogen des Blutplasmas in 2 Körper: der eine (hypothetische) giebt eine unlösliche Kalkverbindung, das Fibrin; der andere bleibt gelöst im Serum (Globulin, bei  $64^\circ$  gerinnend).

Gabriel.

**Ueber Huminsubstanzen, ihre Entstehung und ihre Eigenschaften**, von F. Hoppe-Seyler (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 66 bis 121). Die in der Natur vorkommenden Huminsubstanzen bilden sich bei der Zersetzung abgestorbener, feuchter Pflanzentheile, ohne Mitwirkung von Spaltpilzen und ohne wesentliche Betheiligung von Chlorophyll, vermuthlich aus Gerbstoffen und Kohlenhydraten, durch Wasserabspaltung. Bei der Methangährung mit Flussschlamm bilden

Cellulose und Holzgummi keine Huminsubstanzen; dagegen entstehen aus Cellulose beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°: Humin, Huminsäure, Furfurol, nichtflüchtige organische Säuren. Die früher beobachtete Bildung von Brenzcatechin und Protocatechusäure ist auf Alkali zurückzuführen, welches dem Glase entzogen war. Für Schmelzversuche von Huminsubstanzen mit Aetzkali wird empfohlen, die Substanzen mit der fünffachen Menge von Alkali und Wasser im Oelbade auf 200—250° zu erhitzen, bis die Gasentwicklung aufhört. Auf diese Weise behandelt giebt Cellulose bei Abschluss von Luft: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protocatechusäure, wenig Brenzcatechin, Wasserstoffgas und wenig Methan, aber keine Huminsubstanzen. Verfasser theilt die Huminsubstanzen in 3 Gruppen: 1. in Alkali und Alkohol unlösliche, 2. in Alkali lösliche, in Alkohol unlösliche, 3. in Alkali und Alkohol lösliche, welche jedoch nach dem Verdunsten des Alkohols hierin unlöslich werden. Zu dieser Gruppe gehören die braunen Säuren, welche beim Schmelzen der 1. und 2. Gruppe mit Aetzkali entstehen, und welche Verfasser »Hymatomelansäuren« nennt. Neben diesen Säuren geben alle untersuchten Huminsubstanzen dieselben Zersetzungsproducte, wie Cellulose bei gleicher Behandlung. Das wesentliche Product, die Protocatechusäure, fehlt nur bei der Zersetzung der Azulinsäure und der Huminsubstanzen aus Furfurol. Alle stickstoffhaltigen Huminsubstanzen bilden beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak. Am Schluss der Abhandlung bespricht Verfasser die physiologische Bedeutung der Huminsubstanzen für die Pflanzen und ihre Rolle bei der Bildung von Steinkohlen.

Krüger.

**Zur Kenntniss der Kohlenhydrate im normalen Harn,** von N. Wedenski (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 122—127). Die Kohlenhydrate des normalen Harns werden durch Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid gefällt, aus 100 ccm Harn in Mengen von 0.138 bis 1.309 g der Benzoylverbindungen. Der Niederschlag ist stets ein Gemenge von Benzoësäureestern zweier Kohlehydrate, von denen das eine die Eigenschaften des Traubenzuckers, das andere die eines dextrinartigen Körpers zeigt, welcher vermuthlich mit dem thierischen Gummi Landwehr's identisch ist.

Krüger.

**Ueber den Einfluss des Aethylalkohols auf den Stoffwechsel des Menschen,** von H. Keller (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 128—134).

**Studien über die analytische Bestimmungsweise der Eiweisskörper mit besonderer Rücksicht auf die Milch,** von John Sebelien (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 135—180). Verfasser unterwirft die wichtigsten Methoden der quantitativen Eiweissbestimmung einer experimental-kritischen Prüfung. Nach der Methode von Ritthausen wird Caseïn vollständig gefällt. Die Methode von Storch

führt zu keiner vollständigen Fällung von Casein und Ovalbumin. Gerbsäure, selbst in grossem Ueberschuss zugesetzt, fällt Ovalbumin, Casein und Lactalbumin bei Gegenwart hinreichender Salzmengen vollständig; doch muss die Fällung in der Kälte geschehen und das Auswaschen des Niederschlages mit kaltem Wasser vorgenommen werden. Dagegen werden Peptone und Albumosen durch Gerbsäure höchst unvollständig gefällt; Pepton löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Phosphorwolframsäure fällt Eiweiss und Pepton vollständig (übereinstimmend mit Hirschler's Versuchen), Albumosen besser wie Gerbsäure. Was das Vorkommen von Pepton in Milch betrifft, so findet Verfasser dasselbe niemals, weder in Vollmilch und abgerahmter Milch, noch in saurer Milch, in Molken und im Colostrum. Dagegen gab süsse Milch, welche mit »fadenziehender Milch« inficirt war, nach einem Jahre starke Peptonreaction. Zur Trennung des Caseins vom Lactalbumin fällt Verfasser das Casein durch Magnesiumsulfat und bestimmt im Filtrat das Lactalbumin mit Gerbsäure oder Phosphorwolframsäure. Durch Erhitzen ihrer mit Essigsäure angesäuerten Lösungen können weder Lactalbumin noch Ovalbumin vollständig coagulirt werden. Die Colostralmilch enthält Casein, Albumin und als wesentlichen Bestandtheil Globulin. Zur quantitativen Bestimmung von Eiweiss empfiehlt Verfasser an Stelle der Wägungen der Niederschläge die Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes. Krüger.

**Ueber die Chinäthonsäure**, von Victor Lehmann (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 181—186). Die von A. Kossel entdeckte, durch Paarung von Phenethol mit Glycuronsäure im Thierorganismus entstehende Chinäthonsäure,  $C_{14}H_{18}O_8$ , bildet bei zweistündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Paraoxyphenetol. Der Säure kommt demnach die Constitution zu:  $C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5 \\ C_6H_9O_7 \end{matrix}$ . Krüger.

**Die physiologischen Wirkungen des Paraxanthins**, von Georg Salomon (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 187—195).

**Ueber die antiseptische Wirkung der Gallensäuren**, von Ph. Limbourg (*Zeitschr. f. physiol. Chem.* 13, 196—201). Verfasser bestätigt durch eine Anzahl von Versuchen die von Bidder und Schmidt ausgesprochene Vermuthung der antiseptischen Wirkung der Gallensäuren. Cholalsaures Natron ( $\frac{1}{4}$  pCt. bis 1 pCt.) in einer Lösung von Witte'schem Pepton mit Pancreasinfus verzögert schon nach 24—48 Stunden den Zerfall des Peptons in Amidosäuren und Ammoniak. Krüger.