

auszüge verwendet. Die Versuche wurden mit 3 Futtermitteln, Heu, Weizenkleie und Baumwollsaatmehl, vorgenommen. Die Versuche ergaben, daß bei der Behandlung mit saurem Magensaft während 48 Stunden unter Anreicherung des Salzsäuregehaltes von 0,2 bis auf 1,0% eine gleiche Menge Stickstoff gelöst wird, wie bei aufeinander folgender Behandlung mit saurer Pepsinlösung und alkalischer Trypsinlösung unter der Voraussetzung, daß bei der Einwirkung von Trypsin ein bestimmtes, aber je nach der Art des Futtermittels schwankendes Verhältnis zwischen Trypsin und Alkali vorhanden ist. Die Vorbehandlung mit Magensaft, welcher 0,2% Salzsäure enthalten muß, hat 8—12 Stunden, die Einwirkung der Trypsinlösung mindestens 2 und höchstens 8 Stunden zu dauern. Eine Entfettung der Futtermittel hatte bei der Pepsinverdauung keinen günstigen Einfluß, bei der Pepsin-Trypsin-Verdauung bewirkte sie eine Hemmung. Die künstliche und natürliche Verdauung führten zu gleichen Ergebnissen, wenn für die künstliche Verdauung der Futtermittel und des Kotes die gleichen Verfahren zur Anwendung kamen, nämlich 48-stündige Behandlung mit Magensaft mit bis zu 1% Salzsäure.

A. Schoil.

**E. Müller:** Stoffwechselversuche an 32 Kindern im 3. bis 6. Lebensjahre mit besonderer Berücksichtigung des Kraftwechsels auf Grund direkter kalorimetrischer Bestimmungen. (Biochem. Zeitschr. 1907, 5, 143—303.)

**G. Franchini:** Über den Ansatz von Lecithin und sein Verhalten im Organismus. (Biochem. Zeitschr. 1907, 6, 210—225.)

**H. Rozenblat:** Experimentelle Untersuchungen über die Wirkung des Kochsalzes und des doppeltkohlensauren Natrons auf die Magensaftsekretion. (Biochem. Zeitschr. 1907, 4, 500—541.)

## Butter, Speisefette und Öle.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. I. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1903, 36, 3752—3758.) — Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin entsteht ein krystallisierter Körper  $C_{27}H_{42}N_2O_6$ , welcher durch Reduktion und unter Abspaltung von Ammoniak in das Keton Cholestanonol  $C_{27}H_{44}O_2$  übergeführt wird. Das Cholestanonol unterscheidet sich von seiner Stammsubstanz dadurch, daß die ungesättigte Gruppe  $.CH:C:$  in  $.CO.CH:$  übergegangen ist. Es enthält jedoch noch die sekundäre Hydroxylgruppe des Cholesterins; diese läßt sich durch Chromsäure zur Ketogruppe oxydieren und das entstehende Diketon  $C_{27}H_{42}O_2$  ist als Cholestandion zu bezeichnen. Das letztere geht durch Einwirkung von Chromsäure in eine krystallisierte Monoketodicarbonsäure  $C_{27}H_{42}O_5$ , die Cholestanondisäure, über, welche die eine Ketogruppe des Cholestandions unverändert enthält, während an der anderen Ketogruppe eine Sprengung des Kohlenstoffskelettes stattgefunden hat. Aus der Formel folgt, daß die beiden Kohlenstoffatome, zwischen denen die Aufspaltung erfolgte, sich in einem Ringe befinden, und dieser Ring kann nur ein reduzierter sein. Da aber Diels und Abderhalden aus dem Cholesterin eine Säure  $C_{20}H_{32}O_3$  ohne doppelte Bindung und sekundäres Hydroxyl erhielten, so läßt sich bei der Annahme, daß der Zerfall des Cholesterins an der Stelle seiner Doppelbindung stattfindet, die Formel des Cholesterins auflösen in  $C_{20}H_{32}:C_7H_{12}O$ , wobei in dem Rest  $C_7H_{12}O$  ein reduzierter Ring mit einem sekundären Hydroxyl anzunehmen wäre.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. II. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, 37, 2027—2032.) — Die Oxydation des Cholestandions zur Cholestanondisäure  $C_{27}H_{42}O_5$  (vergl. vorsteh. Referat) entspricht der Bildung der Kampfersäure aus Kampfer und beweist die Spaltung eines eine  $CO.CH_2$ -Gruppe enthaltenden Ringes an der Ketogruppe. Diese Auffassung wird bestätigt durch Oxydation des Cholestandions mit Ammoniumpersulfat, da letzteres nach Bayer und Villiger cyk-

lische Ketone in Oxy Säuren bezw. die entsprechenden Lactone überführt, indem die Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  übergeht in  $\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  und  $\text{COOH}$ , von denen die erstere weiter zu  $\text{COOH}$  oxydiert werden kann, sodaß eine zweibasische Säure entsteht. Aus dem Cholestandion entsteht auf diese Weise zunächst eine  $\delta$ -Oxyketocarbonsäure, bei der sich Carboxyl und Hydroxyl also in 1,5-Stellung zueinander befinden. Hieraus folgt, daß der ursprünglich im Cholesterin vorhandene Ring, bei dessen Aufspaltung die Säure entsteht, ein Pentamethylenring sein muß. Die Oxyketosäure geht bei weiterer Oxydation in die bereits bekannte Cholestanondisäure über, welche ihrerseits ein Anhydrid bildet, indem ihre beiden Carboxyle in 1,5-Stellung zueinander stehen. — Das Vorkommen eines reduzierten Ringes im Cholesterin stellt seine Beziehung zum Petroleum in ein besonderes Licht. Ebenso wie Mauthner und Suida bei der Destillation von Cholesterilen und Cholesterylchlorid ein dem hochsiedenden Petroleum ähnliches Destillat erhielten, so konnte auch Verf. bei der Destillation von Cholesterin mit Borsäureanhydrid und von Cholesterylacetat ohne Zusatz ein dem Petroleum ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen erhalten. Wenn nun das Fett als Quelle für das Petroleum anzusehen ist, so nimmt an der Bildung des letzteren auch das weitverbreitete Cholesterin teil und die gesättigten cyklischen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , welche in wechselnder Menge im Petroleum vorkommen, stehen möglicherweise in nahem Zusammenhang zum Cholesterin.

A. Scholl.

**A. Windaus und G. Stein:** Über Cholesterin. III. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 3699—3708.) — Wenn im Cholestanonol die Hydroxylgruppe mittels Phosphorpentachlorids durch Chlor ersetzt wird, so gibt das so gebildete Chlorcholestanon mit heißer Salpetersäure eine Chlordicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{ClO}_4$ . In dieser läßt sich das Chloratom mittels Kalilauge durch die Hydroxylgruppe ersetzen. Die so entstehende Oxydicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_5$  gibt mit Chromsäure über eine Ketodicarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$  unter Aufspaltung eines Ringes eine Tetracarbonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8$ . Die Oxydicarbonsäure enthält daher die Hydroxylgruppe wahrscheinlich weder in  $\alpha$ -, noch in  $\beta$ -Stellung zu einer der Carboxylgruppen. Aus der Entstehung der Tetracarbonsäure folgt, daß in dem Cholesterin noch ein zweiter reduzierter Ring vorhanden ist, welcher die Doppelbindung enthält. Da aber diese zweifellos gesättigte Säure  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_8$  noch sechs Atome Wasserstoff weniger enthält als die entsprechende Säure der Paraffinreihe, so müssen in ihrem Molekül noch weitere Ringe vorhanden sein; dabei kann es sich nur um drei reduzierte Ringe handeln, da bei Gegenwart eines Benzolringes schon acht Atome Wasserstoff weniger als bei dem entsprechenden aliphatischen Derivat vorhanden sein müssten. Hiernach besteht das Cholesterinmolekül aus fünf reduzierten Ringen, von welchen einer eine Doppelbindung, ein anderer eine sekundäre Hydroxylgruppe enthält. Da die Harzsäuren dem Cholesterin verwandt zu sein scheinen, weil sie fast alle Cholesterinreaktionen geben, so ist es wahrscheinlich, daß dem Cholesterin ein mit dem reduzierten Reten, welches in der Abietinsäure nachgewiesen wurde, verwandter Kohlenwasserstoff mit fünf Ringbildungen zugrunde liegt. Demnach wäre das Cholesterin als ein kompliziertes Terpen aufzufassen.

A. Scholl

**A. Windaus:** Über Cholesterin. IV. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1904, **37**, 4753—4756.) — Beim Behandeln mit Brom in essigsaurer Lösung gibt die Cholestanondisäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_5$  eine bromierte Säure  $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{Br}$ . Diese Brom-Cholestanondisäure, in welcher für das Bromatom die Orthostellung zur Carboxylgruppe anzunehmen ist, verliert leicht Bromwasserstoff, indem sie in eine Lactonsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$  übergeht. Hieraus ergibt sich, daß das Bromatom in  $\gamma$ - (oder vielleicht in  $\delta$ -) Stellung zu einer der beiden Carboxylgruppen steht. Wird diese Laktonsäure mit überschüssiger starker Kalilauge einige Zeit erwärmt, so geht sie in eine andere isomere Oxyketodicarbonsäure über, die nicht mehr zur Laktanbildung befähigt ist

Dieses Verhalten läßt sich so erklären, daß in der ersten Oxyketodicarbonsäure die Hydroxyl- und Carboxylgruppe in cis-Stellung zueinander stehen, während sie sich in der zweiten, kein Laktone bildenden Säure in cis-trans-Stellung befinden. Derartige geometrische Isomere können auch bei Additionen an die Doppelbindung des Cholesterins auftreten, wie die Existenz von zwei Cholestendibromiden und zwei Cholesterylacetatdibromiden zeigt. Im Gegensatz zu den Resultaten von Diels und Abderhalden, wonach das Cholesterin ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigter Alkohol wäre, deuten die Befunde des Verf.'s darauf hin, daß sich die doppelte Bindung in größerer Entfernung von der Hydroxylgruppe befindet.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Notizen über Cholesterin. V. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 518—523.) — Das von Diels und Abderhalden durch Erhitzen von Cholesterin mit Kupferoxyd erhaltene Cholestenon läßt sich auch in der Weise gewinnen, daß man die Doppelbindung des Cholesterins durch Addition von zwei Bromatomen schützt, das Dibromcholesterin zum Dibromcholestenon oxydiert und dem letzteren mit Zinkstaub das Brom entzieht. Hieraus folgt, daß bei der bei hoher Temperatur verlaufenden Reaktion von Diels und Abderhalden keine Umlagerung innerhalb des Moleküls stattfindet. Die Überführung des Cholesterins in das Dibromcholesterin mittels Broms in Eisessiglösung kann auch zum Nachweis des Cholesterins und zu seiner Unterscheidung von Phytosterin benutzt werden. Allerdings verhalten sich ähnlich wie das Cholesterin auch einige seiner Ester, z. B. Cholesterylacetat und Cholesterylchlorid, gegen Brom. Das Cholestenon unterscheidet sich vom Cholesterin durch seine Beständigkeit gegen Chromsäure, welche das letztere leicht in Oxycholestenon überführt. Gegen Kaliumpermanganat ist dagegen das Cholestenon wesentlich unbeständiger als das Cholesterin. Mit starker Salpetersäure bildet das Cholestenon ein Nitroderivat, welches vielleicht mit dem von Latschinoff beschriebenen Trinitrocholesterin identisch ist. Verf. beschreibt auch ein Anlagerungsprodukt von Piperidin an das Cholestenon. Bei der Reduktion des Cholestenons mit Natriumamalgam entsteht ein dimolekulares Produkt, welches ungesättigt ist und keine Ketoneigenschaften zeigt. Dieses Ergebnis widerspricht der Annahme von Diels und Abderhalden, daß das Cholestenon ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Keton sei. Denn nach Harries geben nur  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigte Ketone zum Teil dimolekulare gesättigte Diketone, während andere ungesättigte Ketone sich normal verhalten, d. h. ungesättigte Pinakone liefern.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. VI. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, **39**, 2008—2014.) — Verf. hat die Frage der Stellung der Doppelbindung im Cholesterin, welche von Diels und Abderhalden als  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung angesehen wird, nachgeprüft durch Behandlung des dem Cholesterin entsprechenden Ketons, des Cholestenons, mit neutraler Kaliumpermanganatlösung, welche die meiste Gewähr gegen intramolekulare Bindungsverschiebungen bietet. Er gelangte so zu einer gesättigten Ketomonocarbonsäure  $C_{26}H_{42}O_3$ , welche weiter zu einer Tricarbonsäure  $C_{26}H_{42}O_6$  oxydiert werden kann, indem die zyklisch gebundene Ketogruppe unter Ringsprengung in die Carboxylgruppe übergeht. Die Entstehung der Ketonsäure  $C_{26}H_{42}O_3$  läßt sich mit der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung der Doppelbindung zur Hydroxylgruppe nicht in Einklang bringen, da sich kein Reaktionsverlauf konstruieren läßt, bei dem ein  $\alpha$ - $\beta$ -ungesättigtes Ringketon der fraglichen Art in eine um ein Kohlenstoffatom ärmere gesättigte Ketomonocarbonsäure mit zyklisch gebundenem Carboxyl übergeht. Verf. gibt daher folgende Deutung der Reaktion: Im Cholestenon ist eine endständige Gruppe  $CH:CH_2$  anzunehmen. Bei der Einwirkung des Permanganats wird als Zwischenprodukt die (tatsächlich in geringer Menge isolierte) Säure  $C_{27}H_{44}O_4$  gebildet, in welcher die obige Gruppe zu  $CH(OH).COOH$  oxydiert ist. Die letztere wird weiter unter Abspaltung von Kohlendioxyd oxydiert, sodaß eine um ein Kohlenstoffatom ärmere Säure ent-

steht. Wenn diese Interpretation richtig ist, so muß sich die Doppelbindung im Cholesterin in einer offenen Kette befinden, während die Ketogruppe des Cholestanonols, die aus der doppelten Bindung hervorgeht, zyklisch gebunden ist. Demnach scheint entweder bei der Bildung des Cholestanons oder bei der des Cholestanonols eine Umlagerung bezw. Bindungsverschiebung einzutreten.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. VII. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1906, 39, 2249–2262.) — Diese Arbeit befaßt sich mit dem von Mauthner und Suida durch Oxydation des Cholesterins mit Chromsäure dargestellten Oxycholestenon, welches das dem  $\alpha$ -Oxycholestenol, einem ungesättigten sekundären Alkohol von der Formel  $C_{27}H_{42}O_2$ , entsprechende Keton ist und daher die Formel  $C_{27}H_{40}O_2$  hat. Der Umstand, daß das Oxycholestenon einen Äthyläther bildet, würde für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe sprechen, welche nach der Beständigkeit gegen Chromsäure tertiärer Natur sein müßte. Während aber in tertiären Alkoholen beim Erhitzen mit Zinkstaub im Rohr das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, führte die Reduktion beim Oxycholestenon zu dem bereits früher auf anderem Wege erhaltenen Cholestandion,  $C_{27}H_{42}O_2$ , das Oxycholestenon enthält demgemäß anscheinend keine tertiäre Hydroxylgruppe. Der Übergang des Oxycholestenons in das Cholestandion beweist, daß ersteres ein ungesättigtes Diketon ist, dessen Ketogruppen in zwei verschiedenen hydrierten Ringen stehen. Die Doppelbindung ist in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung mindestens zu einer der beiden Ketogruppen anzunehmen. Die erwähnte Bildung eines Oxycholestenonäthyläthers ist dadurch zu erklären, daß die eine der beiden Ketogruppen nach der Enolform reagiert. — Das Oxycholestenon addiert leicht 1 Mol. Brom; aber auch das Cholestandion gibt ein Dibromsubstitutionsprodukt, welches mit dem ersteren identisch ist. Im Oxycholestenondibromid stehen die beiden Bromatome in 1,2-Stellung, da sie an die Doppelbindung addiert sind, andererseits steht jedes Bromatom auch in  $\alpha$ -Stellung zu einer Ketogruppe; das Dibromid muß daher die Gruppe  $\cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot$  enthalten, das Oxycholestenon wäre demnach ein ungesättigtes Diketon mit der Gruppe  $\cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot$  und das Cholestandion das entsprechende gesättigte Diketon. Daß die Ketogruppen tatsächlich in 1,4-Stellung stehen, konnte durch Reaktion des Oxycholestenons mit Hydrazin und o-Phenylendiamin bewiesen werden. — Bei der Oxydation des Cholesterylacetats entsteht nach Mauthner und Suida das Acetat einer dem  $\alpha$ -Oxycholestenol isomeren Substanz, des  $\beta$ -Oxycholestenols. Da nun das  $\alpha$ -Oxycholestenol ein Diketon ist, so lag die Vermutung nahe, daß auch  $\beta$ -Oxycholestenol ein solches sei, was durch den Versuch auch bestätigt wurde. — Bei der Wasserabspaltung aus Cholesterin, welche das Cholesterilen gibt, muß entweder ein neuer Ring oder eine zweite Doppelbindung gebildet werden. Versuche zeigten, daß das Cholesterilen nur einfach ungesättigt ist, daß also bei seiner Bildung ein neuer Ringschluß stattgefunden hat und daß sein Verhalten demnach kein Argument zugunsten der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung der Doppelbindung im Cholesterin bildet. Beim Übergang des Cholesterins in Oxycholestenon handelt es sich um eine komplizierte, anormale Reaktion. Die Doppelbindung des Oxycholestenons entspricht nicht derjenigen des Cholesterins. Oxycholestenon und Cholestandion sind  $\gamma$ -Diketone, deren eine Ketogruppe aus der sekundären Hydroxylgruppe des Cholesterins, deren andere Ketogruppe aus der Doppelbindung hervorgeht. Beide Ketogruppen stehen in zwei hydrierten verschiedenen Ringen. Es ist wahrscheinlich, daß das Cholesterin die Doppelbindung in einer offenen Kette mit der endständigen Gruppe  $\cdot CH : CH_2$  enthält. Bei der Bildung des Oxycholestenols und des Cholestanonols müßte also ein neuer Ringschluß stattfinden.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. VIII. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, 40, 257–261.) — Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat erweist sich das Cholesterin in neutraler Lösung beständig, in alkalischer Lösung dagegen entsteht ein

neutraler Körper von der Formel  $C_{27}H_{46}O_3$ . Dieser Körper ist kein Keton, da er gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin indifferent ist; dagegen liefert er ein Diacetat und ein Dipropionat, enthält also mindestens zwei Hydroxylgruppen. Bei Behandlung mit Chromsäure verliert er vier Wasserstoffatome und gibt die Verbindung  $C_{27}H_{42}O_3$ , welche mit dem von Mauthner und Suida dargestellten Oxycholestendiol isomer ist und ebenso wie das letztere durch Abspaltung von ein Mol.  $H_2O$  in Oxycholestenon übergeführt wird. Das letztere ist ein ungesättigtes  $\gamma$ -Diketon, die Verbindung  $C_{27}H_{42}O_3$  daher ein gesättigter Diketoalkohol, indem an die Stelle der Doppelbindung des Oxycholestenols ein Mol.  $H_2O$  angelagert ist, und der Körper  $C_{27}H_{46}O_3$  demnach das dem Diketoalkohol entsprechende Triol, dessen sämtliche Sauerstoffatome also in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind. Der dem Oxycholestendiol isomere Körper  $C_{27}H_{42}O_3$  zeigt ein dem ersteren sehr ähnliches Verhalten: beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure entsteht nicht Oxycholestenon, sondern ein Äthyläther desselben, welcher sich als Enoläther mit Essigsäure leicht verseifen läßt und hierbei in Oxycholestenon übergeht.

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. IX. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1907, **40**, 2637—2639.) — Bei den früheren Untersuchungen verhielten sich mehrere der erhaltenen Produkte so, als ob sie sich von einem zyklischen Umwandlungsprodukt des Cholesterins ableiteten. Ein solches zyklisches Isomeres des Cholesterins wurde nun tatsächlich erhalten durch Behandlung des Cholesterins mit fertig gebildetem Natriumamylat. Der neue Körper erweist sich gegenüber Brom als völlig gesättigt und gibt die üblichen Farbenreaktionen der Cholesterinderivate nicht mehr. Dieses „Cyklo-Cholesterin“ hat sich nun als identisch erwiesen mit dem von Diels und Abderhalden und von Neuberg durch Behandlung des Cholesterins mit siedendem Amylalkohol und Natrium erhaltenen Körper, welchen diese Forscher als ein Reduktionsprodukt auffaßten und demgemäß als  $\alpha$ -Cholestanol bzw. Dihydrocholesterin bezeichneten. Bei der Reaktion mit Natrium und Amylalkohol findet daher nicht eine Reduktion, sondern eine Umlagerung innerhalb des Moleküls statt. Versuche mit dem Koprosterin, welches bei der Darmfäulnis aus dem Cholesterin durch einen Reduktionsprozeß entstehen soll, ergaben, daß dasselbe entgegen der Annahme von Neuberg nicht identisch ist mit dem  $\alpha$ -Cholestanol (bzw. Cyklo-Cholesterin).

A. Scholl.

**A. Windaus:** Über Cholesterin. X. (Ber. Deutsch. Chem. Ges. 1908, **41**, 611—621.) — Nach den bisherigen Untersuchungen ist das Cholesterin ein einwertiger sekundärer Alkohol, dessen  $CH(OH)$ -Gruppe zwischen 2 Methylengruppen in einem hydrierten Ringe steht. Es enthält eine Doppelbindung, welche die  $\delta$ ,  $\varepsilon$ - (oder  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ -) Stellung zur Hydroxylgruppe einnimmt und einer endständigen Vinylgruppe angehört. Diese Ansicht ist durch die Versuche des Verf.'s bestätigt worden. Er erhielt aus der durch Aufspaltung des hydrierten Ringes an der sekundären Alkoholgruppe entstehenden Dicarbonsäure  $C_{27}H_{44}O_4$  durch Oxydation mit Permanganat eine Tricarbonsäure  $C_{27}H_{40}O_8$  und bei Verwendung von nur 3 Atomen Sauerstoff eine zweibasische Säure  $C_{27}H_{40}O_5$ . Die letztere addiert leicht 2 Atome Wasserstoff und gibt eine krystallisierte Dicarbonsäure  $C_{27}H_{42}O_5$ , welche für eine Doppelbindung in der Säure  $C_{27}H_{40}O_5$  in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung zu einer negativen Gruppe spricht, sodaß letztere als eine  $\alpha$ ,  $\beta$ - ungesättigte Ketodicarbonsäure anzusehen ist. Die Säure  $C_{27}H_{40}O_5$  liefert bei der Oxydation mit 3 Atomen Sauerstoff dieselbe Säure  $C_{27}H_{40}O_8$ , welche aus der Säure  $C_{27}H_{44}O_4$  mit 6 Atomen Sauerstoff entsteht und eine gesättigte Tricarbonsäure ist. Diese liefert ein Monoxim und enthält also mindestens eine Keto-Gruppe, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß auch das achte Sauerstoffatom in Form von Carbonyl vorhanden ist in der Weise, daß die Ketogruppen sich in  $\alpha$ -,  $\alpha'$ -Stellung

zu den Carboxylen befinden. Hierfür spricht die leichte Oxydierbarkeit der Säure  $C_{27}H_{40}O_8$  durch Chromsäure zu der krystallisierten Tricarbonsäure  $C_{25}H_{40}O_6$ . Diese letztere läßt sich weiter zu noch unbekannten wasserlöslichen Säuren oxydieren.

*A. Scholl.*

### Gewürze.

**Charles H. La Wall:** Eine Modifikation des Martin'schen Butterfarbenachweises zum Nachweis von zugesetzten Farbstoffen in Gewürzen. (Amer. Journ. Pharm. 1907, **79**, 326—327.) — Das Martin'sche Verfahren zum Nachweise von Farbstoffen in Butter beruht auf Ausschütteln mit einem Gemisch von 2 Teilen Schwefelkohlenstoff und 15 Teilen Alkohol. Der Verf. hat das Verfahren für Gewürze angewendet, welche wie Capsicum und Senf oft mit öllöslichen Teerfarbstoffen und gewissen Pflanzenfarbstoffen künstlich gefärbt werden. Die Schwierigkeit dabei war, eine Trennung der Schichten herbeizuführen; eine solche wurde durch Zusatz eines flüssigen Fettes erreicht. Man verfährt also so, daß man 2 g des verdächtigen Gewürzes mit 15 ccm Alkohol und 2 ccm Schwefelkohlenstoff tüchtig schüttelt, dann 5 ccm geschmolzenes Schweinefett oder Paraffinöl zusetzt und nochmals einige Minuten lang kräftig schüttelt. Beim Stehen scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die alkoholische abgetrennt, filtriert und dann zur Prüfung auf gelöste Farbstoffe in üblicher Weise verwendet wird. *C. A. Neufeld.*

**K. Teichert:** Über die Untersuchung und Beurteilung von Safran für milchwirtschaftliche Zwecke. II. Teil. — (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 1908, **4**, 108—111). — Die Bestimmung der Farbstärke des Safrans nach Dowzard (*Z.* 1970, **15**, 748) sowie nach der gemeinsamen Vorschrift des Deutschen, Schweizerischen, Belgischen und Japanischen Arzneibuches (0,3 g über Schwefelsäure getrockneter Safran werden mit 300 g destilliertem Wasser einige Stunden unter öfterem Schütteln mazeriert; wird 1 ccm mit 100 g Wasser versetzt, so soll letzteres rein und deutlich gefärbt erscheinen) können keinen Anspruch auf unbedingte Genauigkeit machen. Verf. empfiehlt daher auf Grund von angestellten Nachprüfungen das von W. Scheitz (*Z.* 1907, **14**, 239) angegebene Verfahren zur Wertbestimmung des Safrans. *P. Buttenberg.*

**P. Grandmont:** Verfälschung von Pimentpulver (rotem Pfeffer). (Journ. Pharm. Chim. 1908, [6] **27**, 522—523.) — Verf. berichtet über zwei im Handel vorgefundene Ersatz- bzw. Fälschungsmittel des Pimentpulvers, Pimientina und Piment neuf. Die Untersuchung der Produkte ergab, daß sie sehr wenig echten Piment enthalten, eine große Menge sehr fein gemahlener Weizenkleie und etwas Öl, welches gestattet, einen künstlichen Farbstoff (Diazofarbstoff) in der Masse gleichmäßig zu verteilen. Die Fälschung wird organoleptisch wie auch mikroskopisch leicht erkannt; außerdem gibt Verf. folgende einfache Probe zur Erkennung des gefälschten Pimentes an: Ein wenig von dem verdächtigen Piment wird mit Benzin geschüttelt, das Pulver absitzen gelassen, die Flüssigkeit abgegossen und mit dem gleichen Volumen reiner oder gewöhnlicher Schwefelsäure versetzt. In beiden Fällen geht die rote Farbe in Violett, Blau, Grün etc. über; nach  $\frac{1}{2}$  Minute langem Schütteln gibt man zu der Flüssigkeit das 10-fache Volumen Wasser und schüttelt wiederum. Lag reiner Piment vor, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe an, lag falscher Piment oder eine Mischung mit solchem vor, so erscheint wieder die ursprüngliche Rosafärbung.

*H. Röttger.*

**Franz Litterscheid:** Muskatin. (Jahresbericht des Untersuchungsamtes Hamm i. W. 1907, 5.) — Ein so bezeichnetes, den Metzgern als Ersatz für Macis geliefertes Erzeugnis bestand aus mit Macisöl aromatisiertem Maisgries. *O. Mai.*