

und der Makromethode J. Bangs⁵⁾ und erhielt die folgenden Werte:

Makromethode nach Bang mg %	Mikromethode (colorimetris.) mg %
140	142
115	108
130	125
150	148
75	73

Aus diesen Werten ist eine gute Übereinstimmung zu ersehen. Die vorhin erwähnten Einwände scheinen also für diesen Fall nicht zu Recht zu bestehen. Nach Abschluß meiner methodischen Untersuchungen wurde mir eine vor kurzem erschienene Arbeit L. Lorber⁶⁾ bekannt, die sich mit einer Zuckerbestimmungsmethode befaßt, welche auf dem gleichen Prinzip wie die von mir beschriebene aufgebaut ist. Der Autor erhält bei richtiger⁷⁾ Berechnung ebenfalls gute Resultate bei Vergleichen mit der Methode von Bang.

Es sind ferner viele Einwände gegen die Colorimetrie als Bestimmungsmethode erhoben worden. Ohne die tatsächlich vorhandenen — zu Fehlern möglicherweise führenden — Schwierigkeiten (z. B. beim Einstellen und Ablesen des Colorimeters) zu übersehen, möchte ich doch demgegenüber feststellen, daß man bei genauestem Arbeiten weitgehend fehlerfreie Bestimmungen mit der vorliegenden Methode durchführen kann. Bei jedem Vergleich im Colorimeter mache ich mindestens fünf Ablesungen und lege erst dann das Mittel aus diesen Werten den Berechnungen zugrunde.

Die Methode verwenden wir seit einigen Monaten zur Blutzuckerbestimmung in Lalimanns Sanatorium Weißer Hirsch unter häufiger Kontrolle mit anderen Bestimmungsmethoden (Bang). Die Resultate waren durchaus brauchbare — ein weiteres Zeichen dafür, daß die beschriebene Methodik den Anforderungen an eine Blutzuckerbestimmungsmethode im bezug auf Genauigkeit der Werte vollkommen gerecht wird.

Auch an dieser Stelle spreche ich Fräulein H. Wolff für die Mitarbeit an den vorliegenden Versuchen meine besten Dank aus.

[A. 151.]

Ein merkwürdiges Auftreten von Phosphorwasserstoff.

Mitteilung aus dem Chemischen Untersuchungslaboratorium
Prof. Dr. Haupt, Bautzen.

von Dr. W. STEFFENS.
(Eingeg. 26.8. 1925.)

In einem alten Hause am „Fleischmarkt“ in Bautzen wurde bei Renovierungsarbeiten eine Mauerstelle entdeckt, deren Verputz sich gelockert hatte und die sich beim Befühlen als merklich wärmer erwies als die übrigen Stellen der Wand. Nach Abschlagen des gelockerten Verputzes wurde das zeitweilige Entstehen kleiner Flämmchen auf dem Mörtel beobachtet und deshalb eine Probe desselben sofort in der hiesigen chemischen Untersuchungsanstalt zur Untersuchung eingeliefert.

5) a. a. O.

6) L. Lorber, Biochem. Ztschr. 158, 205 [1925].

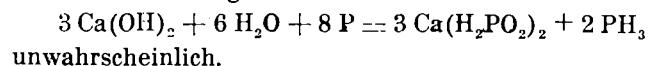
7) Lorber gibt als 0,5 mg Kupfer entsprechend 0,25 mg Dextrose an. Nach meinen Ermittlungen entsprechen jedoch etwa 0,35 mg Traubenzucker jener Menge Kupfer. Es erklären sich vielleicht die zum Teil erheblich niedrigeren Werte, die Lorber bei seinen Bestimmungen im Vergleich zu der Bangschen Methode erhält, durch den Aufbau seiner Bemerkungen auf der irriegen Zahl.

Die Untersuchung ergab, daß an einigen Stellen des Mörtels beim Betupfen mit Wasser Phosphorwasserstoff entstand, auf dessen Bildung das Entstehen der winzigen Feuererscheinung zurückzuführen war. Schon sehr bald hörte allerdings die Entstehung von Phosphorwasserstoff auf, auch waren es nur wenige kleine Stellen, an denen eine Entwicklung stattfand, so daß es sich um die Bildung nur sehr geringer Mengen Phosphorwasserstoff handelte.

War auch die Tatsache des Auftretens von Phosphorwasserstoff erwiesen, so schien uns weiter ein Nachforschen nach der Entstehungsursache dieser Verbindung von Bedeutung, und zwar schon aus dem Grunde, um Anhaltspunkte zu gewinnen, ob mit der Bildung größerer Mengen Phosphorwasserstoff zu rechnen war. Da es nicht ohne weiteres klar war, wie diese Verbindung aus dem Mauerwerk entstanden sein konnte, wurde die betreffende Stelle besichtigt.

Es handelte sich um eine Innenwand eines alten Hauses; Ausbesserungsarbeiten jüngeren Datums waren an der Wand nicht vorgenommen. An der fraglichen Stelle, die etwa 20 cm im Durchmesser groß war, war der Verputz abgeschlagen. Gerade dort hatte sich der Steckkontakt einer elektrischen Lichtleitung befunden, die erst einige Monate vorher gelegt war. Auffällig war die sehr feuchte Luft in dem Raum. Die Rohrleitung, in welcher der Leitungsdraht gelegen hatte, war stellenweise durchgerostet, so auch der Teil des Rohres, welcher an der schadhaften Stelle der Wand gelegen hatte.

Da mit der Anwesenheit von molekularem Phosphor sowie auch mit der Entstehung desselben in der Wand wohl nicht gerechnet werden kann, so kann die Bildung von Phosphorwasserstoff wohl nicht auf die Einwirkung von Phosphor auf Calciumhydroxyd zurückgeführt werden. Das Vorhandensein von Calciumhydroxyd ließe sich ja erklären durch die Annahme, daß die äußeren Schichten des Mörtels so schnell verhärtet sind, daß eine Einwirkung von Kohlensäure auf die inneren Teile des Mörtels nicht mehr vor sich ging, wie dies auch wohl bisweilen beobachtet wurde. Es könnte auch in dem eingelieferten Material Calciumhydroxyd nachgewiesen werden, aber doch ist uns die Entstehung von Phosphorwasserstoff etwa nach der Gleichung



Auf Grund der Tatsache, daß in dem Mörtel gerade an den Stellen, wo Selbstentzündung auf Zugabe eines Tropfen Wassers eintrat, mit der Lupe kleine, zum Teil verkohlte Holzteilchen wahrnehmbar waren, glauben wir folgenden Entstehungsvorgang annehmen zu dürfen. Unter Einwirkung des elektrischen Stromes, vielleicht durch Entstehung von Kurzschluß, hat sich aus vorhandenem Calciumphosphat und Kohle Phosphorcalcium gebildet, so daß es nur noch der Feuchtigkeit bedurfte, um daran den selbstentzündlichen flüssigen Phosphorwasserstoff entstehen zu lassen.

[A. 156.]

Wie benutzt man Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie?

Von FRIEDRICH RICHTER.
Redakteur des Beilstein-Ergänzungswerkes.
(Eingeg. 10/10. 1925.)

Vor kurzem ist von Beilsteins Handbuch der organischen Chemie der achte Band erschienen, der die Oxy-oxo-Verbindungen der isocyclischen Reihe enthält. Da das ganze Werk voraussichtlich etwa 18 Bände umfassen wird, liegt nun bald die Hälfte des gesamten bis

1910 veröffentlichten Materials in neuer Bearbeitung vor. So bietet der Beilstein schon heute für ausgedehnte Gebiete der Theorie und Praxis unentbehrliche Informationen, und der Nutzeffekt seiner Verwendung wird nunmehr mit jedem neuen erscheinenden Bande rasch ansteigen. Angesichts der außerordentlichen Mühe und Kosten, mit denen die Herstellung des Buches verknüpft ist, erscheint seine volle Ausnutzung als ein dringendes Gebot wissenschaftlicher Ökonomie, und es seien deshalb im folgenden einige Angaben darüber gemacht, was man im Beilstein findet und wie man beim Aufsuchen einer bestimmten Verbindung vorzugehen hat.

Dem Titel des Werkes „Handbuch der Organischen Chemie“ entsprechend sind im Beilstein alle analysierten oder sonst durch ihr Verhalten einwandfrei charakterisierten organischen Verbindungen aufgeführt (mit Ausnahme der wenigen schon in den Handbüchern der anorganischen Chemie abgehandelten Kohlenstoffverbindungen, z. B. Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Carbonaten und einigen Carbiden). Darauf hinaus werden auch alle in chemischer Beziehung stark bearbeiteten Naturprodukte mehr oder weniger ausführlich behandelt, mögen es nun in ihrer Zusammensetzung weitgehend erforschte Gemische (wie z. B. ätherische Öle) oder chemische Verbindungen bisher unaufgeklärter Zusammensetzung oder Struktur (viele Farbstoffe, Proteine usw.) sein. Dagegen bleiben künstliche Produkte der organischen Technologie, soweit sie nicht einheitliche chemische Individuen darstellen, außer Betracht. Produkte, wie z. B. Formaldehydharze, werden mithin nicht in eigenen Artikeln behandelt, sondern höchstens in den Artikeln der Ausgangsstoffe kurz erwähnt. Das Gebiet der organischen Chemie wird also den Traditionen der großen Lehrbücher folgend als die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen und ihren Ausgangsmaterialien in der lebenden Natur abgegrenzt.

Wäre somit der Umfang des in den Beilstein aufgenommenen Stoffes bestimmt, so ist nunmehr die Frage zu beantworten, nach welchem System dieses riesige Material von heute annähernd 200 000 Verbindungen geordnet ist. Von den beiden am nächsten liegenden Methoden — Registrierung auf Grund der Bruttoformel („Formelregistrierung“ nach M. M. Richter) und Registrierung auf Grund der Strukturformel — wird im Beilstein die letztere zur Anwendung gebracht. Ausführlichere Darlegungen über das bewährte System, das der 4. Auflage des Handbuchs zugrunde liegt und im wesentlichen von P. Jacobson und B. Prager aufgebaut worden ist, finden sich im ersten Band des Handbuchs¹⁾.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß ein System, welches den Anspruch darauf erhebt, 200 000 Verbindungen auf Grund ihrer Struktur eine eindeutige Stelle zuzuweisen, kompliziert sein muß, und daß eine von der gewohnten in vielen Fällen abweichende Anordnung des Materials im Beilstein unvermeidlich ist. Durch eine kurze Überlegung überzeugt man sich, daß dies nicht Schuld einer unzureichenden oder pedantischen Systematik ist, sondern eine notwendige Folge der Aufgabe, alle organischen Verbindungen in einem logischen System unterzubringen. Bei der außerordentlichen Entwicklung, die die organische Chemie in den letzten 25 Jahren durchgemacht hat und die uns neben bedeutenden Entdeckungen auch eine Fülle völlig belanglosen Materials beschert hat, ist die Orientierung in dem umfangreichen Stoff naturgemäß ein schwieriges Problem,

das nicht mehr ohne Anstrengung zu lösen ist. Kenntnis wenigstens der Grundzüge des Beilstein-Systems muß daher von jedem Benutzer unbedingt vorausgesetzt werden und sollte bereits auf den Hochschulen vermittelt werden²⁾. Gewiß ist zuzugeben, daß das Studium dieser Leitsätze mühselig ist; aber der nach Überwindung der anfänglichen Schwierigkeiten gewonnene Vorteil ist dementsprechend groß. Die Verhältnisse liegen (nach einem hübschen Gleichnis Jacobsons) ähnlich wie beim Reichskursbuch, bei dem ebenfalls die mit der Lektüre des in der Vorrede niedergelegten Zeichensystems verbundene Mühe durch die spätere Zeitersparnis reichlich belohnt wird. Das Ziel der folgenden Auseinandersetzungen kann deshalb auch keinesfalls sein, das Studium des Beilstein-Systems entbehrlich zu machen, sondern es sollen hier im Anschluß an einen flüchtigen Überblick über die Architektonik des Ganzen im wesentlichen die Punkte behandelt werden, welche dort weniger hervorgehoben wurden, deren Kenntnis indessen für die erfolgreiche Benutzung gleichfalls von Bedeutung ist.

Das Gesamtgebiet der organischen Verbindungen bekannter Struktur wird im Beilstein-System in die drei „Hauptabteilungen“ der acyclischen, isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen eingeteilt, wobei der dritten Abteilung rücksichtslos alle Verbindungen mit einem Heterocylus zugewiesen werden, sofern nur ihre Molekulargröße und damit die Anzahl ihrer Heteroatome bekannt ist, also auch Säureanhydride, Lactone und Lactame, die in den Lehrbüchern meist bei den Muttersubstanzen abgehandelt werden³⁾.

Innerhalb der einzelnen Hauptabteilungen erfolgt nun eine Gliederung nach Substanzen mit „funktionellen“ Gruppen, die besonders zahlreicher Veränderungen fähig sind („Funktionen“), z. B. OH, CO₂H, SO₃H, NH₂ usw. Solche Substanzen mit „funktionellen Gruppen“ bilden als „Registriersubstanzen“ die Angelpunkte des Systems. Um sie werden alle anderen Verbindungen als „funktionelle Derivate“ oder als „Substitutionsprodukte“ (zu den letzteren gehören z. B. Bromderivate usw.) nach bestimmten Regeln gruppiert. Derivate werden durchgängig zur systematisch spätesten der verschiedenen möglichen Registriersubstanzen gebracht, z. B. Acetanilid zu Anilin und nicht zu Essigsäure („Prinzip der spätesten Systemstelle“). Den Beginn jeder Hauptabteilung bilden jeweils die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff oder (in der dritten Hauptklasse) Kohlenstoff, Wasserstoff und anorganischem Ringglied bestehenden „Stammkerne“.

²⁾ Es wäre für die Erziehung unserer jungen Chemiker von allergrößtem Wert, wenn man sie verpflichten würde, im letzten Semester ihrer Ausbildung ein (etwa einstündiges) Kolleg über Systematik und Nomenklatur der chemischen Verbindungen zu hören. Mit diesem Kolleg müßten praktische Übungen in der Benutzung der Sammelwerke verbunden werden. Der Einfluß, den eine solche Vorlesung auf die Präzisierung der chemischen Sprache und damit direkt auch auf die Vertiefung des chemischen Denkens ausüben würde, kann schwerlich zu hoch angeschlagen werden. Denn bei aller Wertschätzung der Spezialausbildung kann nicht übersehen werden, daß es den Jüngern unserer Wissenschaft in ihrem Fach an Allgemeinbildung meist erheblich mangelt. Über diese Dinge soll demnächst an anderer Stelle Ausführlicheres gesagt werden.

³⁾ Als Illustration für die Anarchie, welche in dieser Beziehung in den natürlich anderen Zwecken dienenden Lehrbüchern herrscht, sei hier nur ein einziges Beispiel gegeben: in Roscoe-Schorlemers Lehrbuch findet man Cumalin unter den heterocyclischen Verbindungen, das völlig analog gebaute Cumarin dagegen bei den aromatischen Säuren. Im Meyer-Jacobson steht Cumalin bei den aliphatischen Säuren, hingewiederum Phenylcumalin bei den Heterocyclen.

Die größten Schwierigkeiten werden einer systematischen Anordnung nicht durch die Unvollkommenheit des Systems, sondern durch die Unzulänglichkeit der chemischen Formeln bereitet. Die Anwendbarkeit des Systems setzt die Existenz einer eindeutigen Strukturformel voraus. Das System versagt daher 1., wenn es sich um Verbindungen unbekannter Struktur handelt oder 2. mehrere Formeln, z. B. infolge von Desmotropie, möglich erscheinen. Die Zahl der Fälle, in denen Desmotropie angenommen wird, hat sich in den letzten Jahren ungemein vermehrt, was damit zusammenhängt, daß allgemein die alte statische Formulierung einer mehr dynamischen Platz zu machen beginnt⁴⁾. Diese Tatsache erschwert die Registrierung und parallel damit natürlich auch die Benutzung des Handbuchs außerordentlich. Denn nicht nur bedarf es komplizierter Auswahlregeln, um diesen „Vagabunden“ im System eine bestimmte Stelle anzugeben, sondern es müssen auch zahlreiche Stoffe der älteren Literatur aus logischer Konsequenz entsprechenden Desmotropiebetrachtungen unterworfen werden. Besonders häufige Fälle stellen die Oxy-oxo- (Beispiel Acetessigester), Oxo-cyclo- (Zucker), Amino-imino (Aminocrotonsäure) und die Azo-hydrazon-Desmotropie (Naphthochinon-phenylhydrazon) dar. Hier hat die Redaktion in vielen Fällen durch Hinweise ausgleichend zu wirken gesucht, aber bei der Unzahl der Fälle hat es sich als unmöglich herausgestellt, etwa für jede Formel einer desmotropiefähigen Substanz einen Hinweis anzu bringen. Man möge daher den in Band I, S. 34—46, enthaltenen Desmotropieregeln ein besonders eingehendes Studium widmen, da ihr Geltungsbereich sehr viel größer ist, als der unbefangene Leser zunächst anzunehmen geneigt ist. Es steht zu hoffen, daß derartige Studien auch auf die Ausgestaltung der Theorie der desmotropen Verbindungen nicht ohne Einfluß bleiben und zur Ausrottung veralteter Anschauungen über die Struktur organischer Verbindungen beitragen werden. Hier soll jetzt nur eine wichtige Regel hervorgehoben werden, die besagt, daß Derivate desmotropiefähiger Substanzen, welche nur noch eine einzige Formulierung zulassen, genau dieser Formel entsprechend eingeordnet werden, z. B. Äthoxy-crotonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei Oxycarbonsäuren, Dichloracetessigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ bei Oxocarbonsäuren; Salze, z. B. Natriumacetessigester, werden wegen ihrer mannigfachen Formulierungsmöglichkeiten stets bei der Stammsubstanz angeordnet.

Einigermaßen willkürlich ist natürlich die Einteilung der vierten Hauptklasse, welche die Naturstoffe umfaßt. Neben in der Natur vorkommenden Gemischen, die wegen ihrer Wichtigkeit als Produkte des Stoffwechsels Aufnahme gefunden haben, und Verbindungen, deren Struktur noch nicht so weit erforscht ist, daß ihre Aufnahme in eine der Hauptklassen I—III möglich und ge rechtfertigt erscheint, finden sich hier auch einzelne Naturprodukte (z. B. Polysaccharide, Morphin, Chole sterin), die man aus Gründen der Zweckmäßigkeit einst weilen in der vierten Abteilung belassen hat, obwohl ihre Konstitution in allen in systematischer Beziehung wesentlichen Punkten aufgeklärt ist.

Zum Auffinden einer bestimmten Verbindung im Beilstein genügt nach dem vorher Gesagten bei eindeutiger, völlig bekannter Struktur, auf Grund des Systems den richtigen Band auszuwählen und im Register die verschiedenen möglichen Namen aufzusuchen. Hier

bei ist lediglich zu berücksichtigen, daß Derivate im Beilstein mitunter nur unter abgekürzten Namen figu rieren, z. B. Acetat, Bromderivat, Oxim usw. In diesem Falle muß man also die Muttersubstanz aufsuchen, deren Derivat die betreffende Verbindung ist. Nicht selten sind die Fälle, wo das Suchen nach einer in der älteren Literatur beschriebenen Verbindung deshalb nicht zum Ziel führt, weil die damals angenommene Formel inzwischen durch eine andere ersetzt worden ist. Häufig erreicht man dann den gewünschten Erfolg, wenn man bei den Ausgangsmaterialien nachsieht, welche Produkte bei der betreffenden Reaktion entstehen können; meist wird man so einen Anhaltspunkt für die richtige Formel gewinnen und vielleicht auch bereits die Systemnummer oder Band- und Seitenzahl angegeben finden.

Für das Aufsuchen von Verbindungen unbekannter Konstitution ergeben sich folgende Richtlinien: Künstlich erhaltene Verbindungen suche man bei den Ausgangs substanzen; ist wenigstens der chemische Charakter des Umwandlungsproduktes, z. B. Kohlenwasserstoff, Alkohol, Amin usw. bekannt, so kann die Verbindung auch unter den Kohlenwasserstoffen usw. der betreffenden Formel eingeordnet sein, vorausgesetzt, daß ihre Zugehörigkeit zu einer der drei Hauptklassen feststeht. Ist dagegen z. B. von einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$ nicht bekannt, ob sie eine Oxy- oder eine Oxocarbonsäure ist, so kann man sie keiner von diesen beiden Klassen zuweisen und sie nur als Umwandlungsprodukt des Ausgangsmaterials registrieren. In der Natur vorkommende Verbindungen unbekannter Struktur suche man entsprechend sowohl unter den Naturstoffen als auch am Schluß der betreffenden Klasse von Verbindungen mit bekannter Struktur. Zum Beispiel wäre Zingiberen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, sowohl unter den Naturstoffen als auch unter den isocyclischen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, zu suchen, da seine cyclische Struktur zweifelsfrei festgestellt ist.

Schließlich möge noch darauf hingewiesen werden, daß etwaige Mißerfolge beim Suchen einer Verbindung auch darauf zurückgeführt werden können, daß die Substanz unter einer Strukturformel gesucht wird, die so unzureichend und mitunter leichtfertig begründet erscheint, daß die Redaktion sich außerstande sah, sie als solche zu registrieren, wenn nicht unerträgliche Widersprüche auftreten sollten. Solche Verbindungen werden entweder als Umwandlungsprodukte eingeordnet oder in irgendeiner Form im Artikel der Muttersubstanz erwähnt. Es empfiehlt sich daher auch aus diesem Grunde, bei erfolglosem Suchen den Artikel „Chemisches Ver halten“ bei den Muttersubstanzen zu studieren. Auch sonst ist die Redaktion bemüht gewesen, offenbar veraltete Formeln, wenn möglich, durch zeitgemäße zu ersetzen. Als Redakteur des Beilstein-Ergänzungswerkes möchte ich hier die Bitte wiederholen, die bereits im Vorwort des ersten Bandes ausgesprochen worden ist:

„Die Autoren, welche Gegenstände, für die in der älteren Literatur verworrene Angaben vorliegen, durch neue Untersuchungen klären, würden sich ein großes Verdienst erwerben, wenn sie in ihren Veröffentlichungen genau angeben, welche Angaben der älteren Literatur endgültig zu streichen bzw. zu ändern sind. Leider geschieht dies nur selten, und es schleppen sich daher Sätze von Auflage zu Auflage fort, welche der Herausgeber zwar als änderungsbedürftig erkennt, ohne aber trotz aller Mühe eine Handhabe zur korrekten Um gestaltung gewinnen zu können.“

[A. 197.]

⁴⁾ Man vergleiche z. B. die zahlreichen Arbeiten von Ch. K. Ingold und seiner Schule über „intraannulare“ Tautomerie (Soc. 121, 128 [1922]).