

bromid oder von trans-Dipentendihydrochlorid bei Zimmertemperatur mit fein verteiltem („molekularem“) Silber oder Kupfer schüttelte. Die Reaktion, bei der Halogenwasserstoffsäure abgespalten, Dipenten gebildet und zu Diterpen polymerisiert wurde, war beendet, sobald sich beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser kein Niederschlag mehr bildete. — Bei längerem Schütteln (144 Stunden) von *l*- α -Phellandren mit sirupöser Phosphorsäure erhielten P. G. Carter, H. G. Smith und J. Read⁹⁷⁾ neben 19,5 % α -Terpinen und neben γ -Terpinen 40 % eines Diterpens (Sdp. 182 bis 184° [16 mm]; ($\alpha_D^{20} + 14.95^\circ$). Ebenso gelangten die Genannten von *d*-Limonen, *d*- und *l*-Pinen oder Cineol ausgehend zu Diterpenen. Mit Ausnahme des Drehungswinkels, der zwischen -0.1° und $+15^\circ$ variierte, waren die physikalischen Konstanten aller erhaltenen Diterpene praktisch dieselben. Jedoch war das Diterpen aus Phellandren chemisch von den Diterpenen aus Limonen, Pinen und Cineol verschieden.

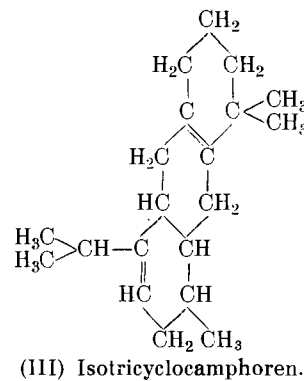
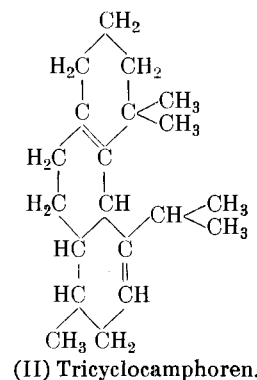
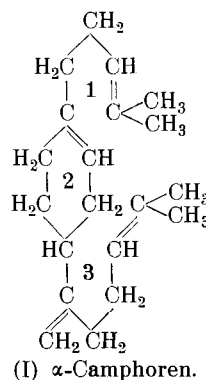
Eigenschaften: Die von Kondakow und Saprikin (siehe oben) gewonnenen Diterpene waren nach Destillation über Natrium farblose, fast geruchlose, bitterschmeckende, sirupartige und blau fluoreszierende Flüssigkeiten. Sie waren leicht löslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw., ziemlich löslich in Amylalkohol, nur in der Wärme löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Bei niedriger Temperatur nahmen die Diterpene Brom auf. Sie verbanden sich zwischen -20° und $+20^\circ$ mit Haloidsäuren und bildeten amorphe, z. B. 8 % Chlor enthaltende Produkte. Aus der Reaktion der Diterpene mit Chlorwasserstoffsäure ging hervor, daß sie aus einem Gemisch von mindestens zwei Isomeren bestanden, von denen sich das eine wie ein ungesättigtes Diterpen, das andere wie ein gesättigter Kohlenwasserstoff verhielt. Die aus den halogenierten Verbindungen wiedergewonnenen Diterpene hatten andere Eigenschaften als die ursprünglichen. Bei hoher Temperatur wurden die Diterpene in Monoterpene verwandelt. Aus den oben erwähnten Polyterpenen konnten Kondakow und Saprikin auch das Triterpen $C_{30}H_{48}$ (Sdp. 250 bis 255° [11 mm]) und zwischen 75 und 90°, meist zwischen 75 und 80° schmelzende Tetraterpene $(C_{10}H_{16})_4$ isolieren. — Die synthetischen Diterpene sind von den natürlichen sehr verschieden. Erstere kann man auffassen als Substitutionsprodukte eines Terpens (zwei Terpenmoleküle sind nur an einer Stelle verbunden). Bei den natürlichen Diterpenen sind die Sechsringe an mindestens zwei benachbarten Atomen miteinander verbunden, sie gehören somit zu den hydrierten Naphthalin- oder Phenanthrenderivaten. Der Übergang der synthetischen Diterpene in natürliche ist durch besondere Reaktionen möglich, ebenso der umgekehrte Vorgang. —

⁹⁷⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 44, T. 543 [1925].

Von den von Carter und Mitarbeitern (siehe oben) dargestellten Diterpenen hatte das reinste Produkt folgende Konstanten: Sdp. 193 bis 195° (24 mm), d_{20}^{20} 0,9240, n_D^{20} 1,5175. Die Diterpene waren in allen

Fällen bemerkenswert beständig und ließen sich bei gewöhnlichem Druck im Gegensatz zu Colophon unzersetzt destillieren.

Camphoren, $C_{20}H_{32}$. Konstitution. L. Ruzicka und M. Stoll⁹⁸⁾ geben dem Diterpen Camphoren die Konstitutionsformel I. Zu diesem Ergebnis kamen die Autoren aus theoretischen Überlegungen auf Grund der physikalischen Eigenschaften des Camphorens und folgender Tatsachen: Es wurde der Nachweis erbracht, daß α -Camphoren ein *p*-disubstituiertes Hydrobenzolderivat ist. Ferner erhielten die Autoren durch wiederholtes Kochen des α -Camphorens mit 95%iger Ameisensäure ein tricyclisches Produkt, bestehend aus den isomeren Diterpenen Tricyclocamphoren (II) und Isotricyclocamphoren (III), die bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure in Mellophansäure, Pyromellithsäure und Benzolpentacarbonsäure übergeführt werden konnten.



[A. 346.]

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

⁹⁸⁾ Helv. chim. Acta 7, 271 [1924].

Arsenmittel und Flugzeugbekämpfung.

Von Dr. K. FRIEDRICI, Hamburg.

Zu den Ausführungen des Herrn Dr. Gademann, Schweinfurt⁹⁹⁾.

Den Ausführungen des Verfassers in Nr. 7 dieser Zeitschrift kann in manchen Punkten beigestimmt werden. Seine Forderung, daß Pflanzenschutzmittel auch in Deutschland unter ihrer chemischen Bezeichnung bzw. unter Angabe des Gehalts an wirksamen Bestandteilen statt unter einem nichtssagenden Firmennamen in den Handel gebracht werden sollten, ist schon an den verschiedensten Stellen erhoben worden. Dagegen ist die Ansicht des Verfassers über die Vorzüge des Schweinfurtergrüns für den Pflanzenschutz irrig. Andere Präparate, wie Bleiarseniat, Natriumarseniat und Calciumarseniat haben

⁹⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 202 [1927].

das Schweinfurtergrün infolge ihrer besseren Eigenschaften stark vom Markt verdrängt; so schreibt z. B. das Bureau of Entomology, Washington, u. a.: „Das Bleiarseniat hat in Amerika in der Behandlung der Weinberge und Obstgärten bei weitem die anderen Arsenmittel aus dem Felde geschlagen.“ Wie in den ausländischen Märkten haben auch diese Präparate sich zum Teil den Inlandmarkt zu erobern gewußt, und nur dadurch kam der Verfasser, dem anscheinend nur Schweinfurtergrün aus eigener Anschauung bekannt zu sein scheint, zu der Auffassung, der Markt sei auch für andere Arsenpräparate äußerst ungünstig.

Was der Verfasser unter einem Hineinpressen von Arsenmitteln in den Markt versteht, ist schwer verständlich. Wer den Markt für Pflanzenschutzmittel kennt, weiß, daß der Verbrauch von dem Bedarf, d. h. von dem jeweiligen Auftreten der betreffenden Schädlinge abhängt. So ist es ohne weiteres erklärlich, daß bei dem plötzlichen Auftreten des Baumwollkäfers im Jahre 1920 nicht genügend Mittel vorhanden waren und die vorhandenen mit kolossalen Preisen beschafft werden mußten. Die Pflanzenschutzmittelindustrie muß also in der Lage sein und hat sich darauf eingestellt, plötzlich auftretenden Nachfragen entsprechen zu können. Die volle Leistungsfähigkeit der Fabrikationsanlage muß daher größer sein als die Produktion bei dem normalen Auftreten der Schädlinge. Die Flugzeugbekämpfung in Deutschland ist lediglich aus der

zwingenden Notwendigkeit entstanden, von den Behörden ins Werk gesetzt und unter ihrer Aufsicht ausgeführt worden, die Wälder vor der Vernichtung zu retten, und nicht, wie der Verfasser meint, um künstlich einen Markt für Arsenmittel zu schaffen. Die ersten Waldbestäubungen konnten erst nach kostspieligen und zum Teil sehr mühsamen Vorversuchen ins Werk gesetzt werden; sie haben die Durchführbarkeit und die Gefährlosigkeit der verwandten Mittel bei Einhalten der erlassenen Vorschriften bewiesen. Selbstverständlich trifft dies nicht ohne weiteres bei Schweinfurtergrün zu, das erheblich giftiger ist, auf dem grünen Untergrund (Laub und Wiesen) gar nicht oder nur schwer zu erkennen ist und daher entgegen der Ansicht des Verfassers viel leichter die Gefahren der Vergiftung bietet. [A. 28.]

Erwiderung auf die vorstehenden Ausführungen.

Von Dr. GADEMANN, Schweinfurt.

Zu den Bemerkungen von Dr. K. Friedrici, Hamburg, will ich bemerken, daß es nicht meine Absicht ist, all die angeschnittenen Fragen eingehend weiterzubehandeln, wenn sich auch sehr viel dazu sagen ließe. Nur kurz folgendes:

Ich kenne sehr genau die Vorzüge und Nachteile des Schweinfurtergrüns, aber auch ebensogut die der anderen von Friedrici genannten Verbindungen. Ich habe einige Nachteile der letzteren, die Farblosigkeit und dadurch bedingte Gefährlichkeit, die anscheinend von anderer Seite zu wenig beachtet wird, hervorgehoben und den Vorzug des Schweinfurtergrüns, der in seiner giftgrünen Farbe liegt, betont. Natriumarseniat ist, weil wasserlöslich und stark ätzend, als direktes Schädlingsgift nur in Ausnahmefällen verwendbar und nur als Kalk- oder sonstige Fällung mit Schweinfurtergrün in Parallele zu setzen, scheidet also hier aus, jedenfalls darf es Laien nicht in die Hand gegeben werden. Bleiarseniat ist eine wirtschaftliche Verschwendung, da Blei selbst unwirksam ist und nur verteuern wirkt, andererseits aber bei der Herstellung und Packung ganz besonders gefährlich für die Arbeiter, an die doch auch gedacht werden sollte. In Amerika hat es den größten Konsum, wie Friedrici richtig bemerkt. Aber trotz aller Anerkennung der Leistungen Amerikas auf dem Gebiete der Entomologie wird auch an den dortigen Verhältnissen Kritik geübt werden müssen. Erstens wird in Amerika weniger Wert auf Schonung von Menschenleben gelegt, man hat auch im Autowesen keinen Führerschein, jeder fährt drauf los, dann handelt es sich dort zum größten Teil um andere Schädlinge, wie solche an den Baumwollpflanzen, auch den Kartoffelkäfer haben wir, Gott sei Dank, nicht. Weiter herrscht in Amerika, wo ja die Mode eine kolossale Rolle spielt, zurzeit eben die Bleiarseniatmode: das kann sich morgen ändern. Endlich wird zurzeit in Amerika mit Arsenikmitteln, speziell mit Bleiarseniat, geradezu Verschwendung getrieben, ein Beweis dafür die sich immer wiederholenden Klagen in englischen Zeitungen über Arsenikgehalt in Äpfeln aus den Ver. Staaten, welche zu gerichtlichen Verfahren und großen Schwierigkeiten im Import solcher Früchte geführt haben. Ich habe vor mir eine

solche Notiz aus der „Times“ vom 23. 1. 1926, betitelt: Arsenic in imported Apples, worin festgestellt wird, daß in einem Fall in 2 lbs. Äpfeln $\frac{1}{35}$ grain Arsenik per lb., in einem anderen Fall $\frac{1}{50}$ grain per lb. nachgewiesen wurde, welcher Gehalt von den Gesundheitsbeamten als absolut gefährlich bezeichnet wurde. Das Arsenik war als Bleiarseniat vorhanden. Die Strafen für die Verkäufer waren noch mild, aber für Wiederholung wurde Verschärfung angedroht, jedenfalls haben sich solche Fälle wiederholt und dem Import sehr geschadet. Wenn dieser Gehalt an Bleiarseniat nicht von einem Spritzen der Früchte bis zur Reife herrührt, ist er nur mit einem leichtsinnigen Umgehen mit dem weißen Pulver und mit Verwechslung desselben zu erklären. Ich habe mir damals erlaubt, auf diese Umstände und die Vorzüge des Schweinfurtergrüns, gegenüber der Gefahr bei Bleiarseniat, in einer englischen Zeitung hinzuweisen.

Einer solchen Gefahr gehen wir auch in Deutschland entgegen. Nur wenige Chemiker und fast keine Entomologen kennen die Stürme, die früher die Anwendung von Arsenikverbindungen als Farbe erregte, es dürfte sehr wichtig sein, allzu eifrigen Freunden von Bleiarseniat und Calciumarseniat gerade für Deutschland vor Augen zu führen, welchen Schaden sie anrichten können, denn in Deutschland wird der Mensch stets als wichtiger betrachtet werden als der technische Nutzeffekt. Deshalb ist auch der Schutz desselben durch die Färbung des Schweinfurtergrüns wichtiger als in anderen Ländern und wiegt geringe Vorzüge in anderer Richtung sicher auf.

Daß gegenüber Menschen Bleiarseniat weniger giftig sein soll als Schweinfurtergrün, ist unrichtig, da beide gefährlich genug sind. Die Erkennbarkeit einer Bestäubung auf grünem Untergrund ist bei den hollen leichten Schweinfurtergrünsorten ohne weiteres möglich. Über die Gefahr einer Vergiftung muß ich auf meine früheren Ausführungen hinweisen. Auf die Marktlage und Preisentwicklung brauche ich nicht einzugehen, der Preissturz von Arsenik und die Preise für Arsenikgifte sagen dem Kenner völlig genug.

Analytisch technische Untersuchungen

Beiträge zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Aluminiums und seiner Begleiter sowie der oxydischen Beimengungen in aluminiumreichen Legierungen.

Von GERHART JANDER und FRITZ BAUR.

Allgemeines chemisches Institut der Universität zu Göttingen, anorganische Abteilung.

(Eingeg. 28. Okt. 1926.)

I. Allgemeiner Teil.

Vor einiger Zeit wurden von einem von uns gemeinsam mit E. Wendehorst und B. Weber in dieser Zeitschrift¹⁾ Mitteilungen gemacht über ein Verfahren zur Bestimmung und Trennung des Aluminiums von seinen Begleitern, wie Kupfer, Eisen, Mangan, Magnesium usw., in aluminiumreichen Legierungen und im

Reinaluminium des Handels. Die Methode beruhte darauf, daß Dreh- oder Schabespäne der Legierung in einem möglichst weiten Schiffschen abgewogen und in ein etwa 1,8 cm weites Glasrohr gebracht wurden. Darin wurden sie in einem absolut trockenen, luftfreien, kräftigen Chlorwasserstoffstrom vorsichtig auf etwa 200° erhitzt, wobei das Aluminium als wasserfreies Aluminiumchlorid in den kühleren Teil des Rohres sublimierte. Im Schiffschen blieben Kupfer, Mangan, Eisen usw. teils als Metalle,

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 35, 244 [1922] und 36, 586 [1923].