

ist ja das allgemeine Kennzeichen des Riemannschen Raumes, daß er in infinitesimalen Gebieten in den euklidischen Raum übergeht, ähnlich wie eine krumme Fläche in der Nah-Umgebung eines Punktes sich nahezu wie eine Ebene verhält; für den neuen Einsteinischen Raum gilt dies zwar auch noch, aber bei gleicher Ausdehnung der Punktumgebung in geringerem Genauigkeitsgrade. Anders ausgedrückt: konstruiert man in einem infinitesimalen Gebiet des Riemannschen Raumes zwei Paar paralleler Vektoren von gleicher Länge, so werden sie sich in erster Ordnung zu einem Parallelogramm schließen; in dem neuen Einsteinischen Raum dagegen tun sie es schon in erster Ordnung nicht; es entsteht hier ein „offenes“ Parallelogramm. Andererseits dagegen bedeutet der neue Einsteinische Raum einen spezielleren Fall als der Riemannsche Raum, weil in ihm Parallellinien für endliche Entfernung existieren; es gibt also in diesem Raum so etwas wie „Richtungen“. Wir möchten hier allerdings darauf verzichten, eine genauere Charakterisierung dieses mathematisch interessanten Raumtyps zu geben, weil er für den physikalischen Gehalt der Theorie belanglos ist; besitzt er doch eben nur die Bedeutung der erwähnten Rechenmaschine. Anstatt dessen sei versucht, den physikalischen Gehalt der Theorie kurz zu schildern.

Das Wichtigste ist, daß jetzt eine Gleichung an die Spitze gestellt wird, aus der sich durch Ableitungsoperationen sowohl die Gravitationsgleichungen der bisherigen Relativitätstheorie als auch die Maxwellischen Gleichungen ergeben. Das formale Ziel, beide Gleichungssysteme in einem zu verschmelzen, ist also erreicht. Man dürfte dem freilich nicht zu viel Gewicht beilegen, denn daß eine solche Verschmelzung auf formalem Wege erreichbar ist, hatte sich schon früher ergeben. Das Wichtigste ist vielmehr, daß dabei eine gewisse Verkettung beider Gleichungssysteme eintritt, derart, daß eine physikalische Abhängigkeit zwischen Elektrizität und Gravitation behauptet wird. Diese Abhängigkeit ist nur schwach; das muß auch so sein, denn nach bisheriger Experimentiergenauigkeit ist ja ein Einfluß elektrischer Ladungen auf Gravitationserscheinungen nicht bekannt. Erst feinere Experimente können diese Verkettung nachweisen — freilich ist die Theorie einstweilen noch gar nicht so weit gefördert, daß sich genau

erkennen ließe, was für Effekte hier eigentlich zu erwarten sind. Natürlich wäre es von größtem Wert, wenn es gelänge, durch diese abgeänderte Theorie von Elektrizität und Mechanik der Quantenerscheinungen Herr zu werden, in denen ja offensichtlich eine neue Mechanik und eine neue Elektrodynamik vorliegt; leider läßt sich darüber noch gar nichts aussagen, und auch Einstein selbst hat noch keinerlei Vermutung, ob die Lösung des Quantenrätsels auf diesem Wege gelingen wird.

Eine weitere wichtige Leistung der neuen Theorie besteht darin, daß sie die Möglichkeit eröffnet, auch innerhalb der Mechanik noch eine gewisse Verschmelzung zu vollziehen. Bisher stehen in der relativistischen Mechanik zwei getrennte Grundgesetze: neben den Gravitationsgleichungen steht unabhängig das Postulat, daß ein bewegter Massenpunkt auf einer kürzesten Linie läuft, jene Verallgemeinerung des Galileischen Trägheitsgesetzes also, durch welche Einstein Trägheitsbewegung und Gravitationsbewegung in ein geometrisches Gesetz des nichteuklidischen Raumes zusammenfassen konnte. Schon seit längerer Zeit verfolgt Einstein das Ziel, auch dieses Gesetz als eine mathematische Folgerung aus den Feldgleichungen nachzuweisen. In der neuen Theorie scheint ihm die Möglichkeit dazu eröffnet — wie dies mathematisch durchzuführen ist, kann er vorläufig nicht angeben.

Das ist für die gegenwärtige Situation überhaupt charakteristisch: es handelt sich hier nicht um eine fertige Theorie, wie es die allgemeine Relativitätstheorie war, als die Öffentlichkeit davon erfuhr, sondern zunächst nur um einen Ansatz, dessen genauere Durchrechnung noch bevorsteht. Gewisse mathematische Eigenschaften sprechen für die Bedeutung dieses Ansatzes; aber man wird mit dem endgültigen Urteil noch zurückhalten müssen, bis sich der physikalische Gehalt der neuen Idee übersehen läßt. Das stärkste Argument, das man gegenwärtig für die neue Theorie vorbringen kann, ist, daß Einstein selbst von ihrer Bedeutung überzeugt ist; gerade Einstein hat in seinen physikalischen Theorien die Gabe des richtigen Instinkts schon so oft bewiesen, daß man einen neuen Ansatz von ihm stets ernst zu nehmen hat und bis in seine letzten Konsequenzen durchdenken muß. Das endgültige Urteil aber wird erst die Zukunft sprechen.

[A. 12.]

## Untersuchungen über die Rauchgasschäden der Vegetation.

Von Prof. Dr. KURT NOACK.

(In Gemeinschaft mit Dr. O. Wehner und H. Grießmeyer.)

Botanisches Institut der Universität Erlangen.

(Eingeg. 9. Januar 1929.)

Vor einiger Zeit hat der Verfasser in dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> die Wirkung kleinster Schwefeldioxydmengen auf die Vegetation auf Grund eigener Versuche dargelegt. Als Ausgangspunkt diente ihm die Feststellung, daß die bekannte Giftwirkung belichteter, fluoreszierender Farbstoffe, wie z. B. Eosin, in einem photooxydative Angriff auf das Protoplasma beruht, und daß das Chlorophyll, das in der Pflanze infolge seiner adsorptiven Bindung an Eiweiß in monomolekulärer Schicht<sup>2)</sup> lebhaft rot fluoresciert, am Ort seines natürlichen Vorkommens dieselbe Wirkung ausübt, sobald seine photochemische Energie vom normalen Akzeptor, dem Kohlendioxyd, abgelenkt wird. Alle Maßnahmen, die bei währender Belichtung eine Ausschaltung der Kohlensäure bewirken, haben auf dem Weg einer physiologischen Freilegung der photochemischen Energie

des Chlorophylls Zelltod und Ausbleichen des Farbstoffs auf photooxydativem Weg unter meßbarem Sauerstoffverbrauch zur Folge. Wie Kohlensäureentzug wirkt in diesem Sinn Narkotisierung des hierfür besonders empfindlichen Assimilationsapparats oder auch Vergiftung mit kleinsten Mengen von Stoffen wie Schwefeldioxyd. Während die Wirkung der Narkotica auf Oberflächen- d. h. Verdrängungerscheinungen zurückzuführen ist, muß der unmittelbare Angriffspunkt des Schwefeldioxyds im Eisen des Chloroplasten gesucht werden, das dort nachweisbar vorhanden ist und nach O. Warburg bei der Assimilation als Katalysator eine Rolle spielt, wie auch der Genannte die durch Cyankali und andere Stoffe bewirkbare Assimilationshemmung auf Abbindung des katalytischen Eisens zurückführt. Hierfür spricht auch die vom Verfasser<sup>3)</sup> festgestellte Tatsache, daß die photooxydative Wirkung des

<sup>1)</sup> K. Noack, Ztschr. angew. Chem. 39, 302 [1926].

<sup>2)</sup> K. Noack, Biochem. Ztschr. 183, 195 [1927].

<sup>3)</sup> K. Noack, ebenda 183, 158 [1927].

Chlorophylls und anderer fluoreszierender Farbstoffe (auf Benzidin z. B.) durch kleinste Eisen(II)-salzmengen stark beschleunigt wird und diese Eisenwirkung durch Cyankali oder schweflige Säure völlig gehemmt werden kann.

Zusammen mit den obengenannten Mitarbeitern<sup>4)</sup> hat nun der Verfasser mit dankenswerter Unterstützung durch die Industrie und die „Notgemeinschaft“ neuerdings die Frage untersucht, ob nicht auch andere für die Praxis wichtige Luftverunreinigungen, wie nitrose Gase, Salzsäure und Ammoniak, eine Vegetationsschädigung nach Art der Schwefeldioxydwirkung verursachen und ob die Beteiligung des Eisens bei dem Krankheitsprozeß genauer festgelegt werden kann.

Um den Feldbedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde nicht nur das für Assimulationsversuche besonders günstige Wassermoos *Fontinalis* verwandt, sondern die Untersuchung des Assimilationsgaswechsels, wie auch die Feststellung der allgemeinen Schädigungssymptome auf wichtige Kulturpflanzen ausgedehnt, wobei zur Bestimmung des Gaswechsels nach der Methode von Willstätter verfahren wurde, jedoch mit der Abänderung, daß nicht nur abgeschnittene Blätter, sondern auch ganze Pflanzen zur Untersuchung kamen und vor allem mit Luft von normalem Kohlensäuregehalt gearbeitet wurde. Dieserhalb wurde auch die Wirkung des Schwefeldioxyds nochmals untersucht.

Da die zu untersuchenden Stoffe allgemeine Protoplasmagifte darstellen, mußte danach getrachtet werden, den Assimulationsapparat möglichst selektiv zu erfassen, was, wie bei den früheren Schwefeldioxydversuchen, dadurch leicht erreichbar war, daß der Assimulationsapparat den weitaus empfindlichsten Teil der Blattzellen darstellt und schon kleinste Giftmengen auch im Dunkeln in diesem verankert werden, ohne daß es dabei zunächst zu physiologischer Schädigung kommt. Dadurch ist es möglich, die eigentliche Untersuchung im Dunkeln vorvergifteter Pflanzen, die natürlich im Licht erfolgen muß, in völlig reiner Luft auszuführen und den Grad der Vergiftung nach Giftdosis und Einwirkungsdauer beliebig zu variieren, so daß die wirksamen Minimalkonzentrationen ungetrübt erfaßt werden können.

Ganz allgemein ergab sich, daß vor allem nitrose Gase auf den Assimulationsapparat eine Wirkung ausüben, die der des Schwefeldioxyds qualitativ und quantitativ entspricht; weniger stark wirkte Chlorwasserstoff, während Ammoniak, wie übrigens auch Kalilauge, kaum als spezifisches Assimilationsgift anzusprechen sind, da hierbei Assimilationshemmung nicht klar von einer auch im Dunkeln sich zeigenden allgemeinen Protoplasmenschädigung abgetrennt werden konnte und erst relativ hohe Dosen eine Wirkung ausübten. Außerdem zeigte sich die bemerkenswerte Tatsache, daß Vorbehandlung mit Giftmengen, die unter der zur Assimilationshemmung nötigen Minimalkonzentration lagen, umgekehrt eine starke Steigerung der Assimulationsleistung, unter Umständen bis fast auf das Dreifache, zur Folge hatte. Dies gilt gleichermaßen für Schwefeldioxyd und nitrose Gase.

Da eine zahlenmäßig genaue Giftdosierung auf einfache Weise nur bei dem im Wasser lebenden Moos *Fontinalis* möglich war, sei ein Versuch mit rauchender Salpetersäure an dieser Pflanze als Beispiel mitgeteilt:

Einzelne Portionen des Mooses wurden zunächst im Dunkeln während 30 Minuten mit abgestuften Mengen von rauchender Salpetersäure im Intervall von  $5 \cdot 10^{-1}$  bis  $1 \cdot 10^{-7}$ % vorbehandelt, hierauf eine Stunde gut aus-

gewaschen und in der folgenden halben Stunde im Licht auf ihre Assimilationsleistung geprüft. In dieser Zeit wurden von den verschiedenen Versuchsportionen folgende Mengen an Assimulations-sauerstoff abgegeben:

Vorbehandelt mit rauch. Salpetersäure in folgenden Konzentrationen (%)	Assimilationsleistung in % der Norm
$5 \cdot 10^{-1}$	0
$1 \cdot 10^{-1}$	20
$1 \cdot 10^{-2}$	26
$5 \cdot 10^{-3}$	44
$1 \cdot 10^{-3}$	60
$1 \cdot 10^{-4}$	119
$1 \cdot 10^{-5}$	200
$1 \cdot 10^{-6}$	270
$5 \cdot 10^{-7}$	100

Bei gleicher Vorbehandlung hatte schweflige Säure in Mengen von  $1 \cdot 10^{-1}$  bis  $1 \cdot 10^{-4}$ % Assimilationshemmung in abnehmendem Maß zur Folge, während die Dosis von  $5 \cdot 10^{-6}$ % Steigerung der Assimilation auf etwa 140% der Norm bewirkte. Wurde die Belichtung der auf diese Weise vorbehandelten Pflanzen länger ausgedehnt, so ging bei den in der Assimilation gehemmten Portionen die Assimilationsleistung immer weiter zurück, und zwar um so rascher, je höher die angewandte Lichtstärke war, während die Dunkelkontrollen noch völlig normal waren. Schließlich trat Tod und Ausbleichen bei den Versuchspflanzen ein. Bei den Portionen mit gesteigerter Assimilationsleistung hatte dagegen Fortdauer der Belichtung im Laufe der nächsten Stunden nur Absinken der Assimilation auf die Norm zur Folge, was durch eine zwischengeschaltete Verdunklungsperiode verlangsamt werden konnte.

Bei Kulturpflanzen waren die Ergebnisse grundsätzlich dieselben, jedoch zeigten sich gewisse artspezifische Unterschiede, die mindestens zum Teil auf die verschiedenen anatomischen Verhältnisse der Blätter zurückzuführen sind. Besonders empfindlich erwies sich Klee, was mit den praktischen Erfahrungen über Rauchgas-schäden in Industriegegenden übereinstimmt: In Erde kultivierte Kleepflanzen wurden z. B. während 20 Minuten im Dunkeln in  $6\frac{1}{2}$  Liter fassenden Glasglocken mit nitrosen Gasen vorbehandelt, derart, daß die Glocken zuvor mit abgestuften Mengen von rauchender Salpetersäure beschickt worden waren, und zwar mit je einem Tropfen einer Säure von 50—20%. Nach Entfernung von überschüssigen Gasresten unter der Luftpumpe wurde die Assimilationsleistung nach einstündiger Belichtung im Luftstrom bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Vorbehandelt mit 1 Tropfen rauch. Salpeter- säure von %	Assimilationsleistung in % der Norm
50	20
33	65
25	100
20	120

Ähnliche Befunde wurden mit Schwefeldioxyd erhalten, wie auch bei Anwendung anderer Kulturpflanzen, die sich nur im Grad der Empfindlichkeit verschieden erwiesen. Dies zeigt folgender Vergleichsversuch, bei dem die unten genannten Pflanzen gleichmäßig 20 Minuten lang mit zehn Tropfen einer schwefeligen Säure von 20% auf  $6\frac{1}{2}$  Liter im Dunkeln vorbehandelt worden waren. Nach einstündiger Belichtung ergab sich bei

Klee	eine Assimilationsleistung von	27%	der Norm
Tabak	"	73%	"
Spinat	"	125%	"

<sup>4)</sup> O. Wehner, Planta 6, 543 [1928]. Die Arbeit des Herrn Griesmeyer ist noch im Gang.

Auch hier hatte längere Belichtung bei den in der Assimilation gehemmten Pflanzen Absterben und Ausbleichen zur Folge innerhalb einer Zeit, in der sich an Dunkelkontrollen keine Schädigung zeigte.

Der weiteren Frage, der einer Beteiligung des Eisens bei der Assimilation und damit der Rauchgasvergiftung, wurde von dem Gedanken aus nachgegangen, das durch die Assimilationsgifte etwa abgebundene Eisen durch neu zugeführtes zu ersetzen. In gewissem Umfang ist dies bei der Anwendung zweiwertiger Eisenalze auch gelungen; jedoch erwies sich hierbei nur eine im Dunkeln nach der Vergiftung erfolgende Behandlung als wirksam, während eine prophylactische Vorbehandlung keinen Erfolg zeigte.

Fontinalissprosse z. B. wurden 30 Minuten lang mit  $5 \cdot 10^{-3}$ %iger, rauchender Salpetersäure im Dunkeln vorbehandelt, ausgewaschen und weiterhin im Dunkeln 72 Stunden lang in einer 0,02%igen Ferroammoncitratlösung belassen. Eine nicht mit Eisen behandelte Kontrollportion zeigte unmittelbar nach der Säurebehandlung eine Assimilationsleistung von 49% der Norm. Nach der 72stündigen Eisenbehandlung betrug die Assimilationsleistung der Versuchsportion 51% der Norm, während eine Kontrollportion, die ebenfalls 72 Stunden, jedoch ohne Eisen, im Dunkeln belassen worden war, bei der folgenden Belichtung in ihrer Leistung auf 35% der Norm zurückging. Durch die Eisenbehandlung war also die geschwächte Assimilationsleistung auf das 1,5fache gestiegen. Ähnlich verliefen Versuche mit Tabakblättern, wenn auch die Hebung der Vergasungsschäden durch Eisen in diesem Fall geringer war, und z. B. nur das 1,15fache betrug. Versuche, intakte Pflanzen von der Wurzel aus mit Eisen zu versorgen, schlugen fehl, wie auch die Versuche mit abgeschnittenen Blättern wohl daran litten, daß der Weg des Eisens zu den Chloroplasten bei ihnen weit komplizierter ist als bei den einfach gebauten, von Eisensalz unmittelbar umspülten Fontinalisblättern. Organische Eisenverbindungen erwiesen sich wirksamer als anorganische; am besten wirkte Ferroammoncitrat, worauf mit abnehmender Wirksamkeit das Lactat, Sulfat und Bicarbonat folgten.

Daß die Hebung der geschädigten Assimilations-tätigkeit nicht auf eine allgemeine Protoplasmastimulation durch die Eisentherapie zurückzuführen ist, zeigt die Tatsache, daß die durch das Narcotikum Phenylurethan gehemmte Assimilation durch Eisennachbehandlung nicht gesteigert werden konnte und somit die Eisenwirkung nach Vergiftung mit Schwefeldioxyd usw. mit dem Charakter der Photosynthese als Eisenkatalyse verbunden sein muß. Jedoch kann noch nicht mit Sicherheit behauptet werden, daß die in der obigen Form angewandte Eisentherapie einen Ersatz des durch die Rauchgasvergiftung abgebundenen Chloroplasteneisens durch das neu zugeführte darstellt. Es ist nämlich zu beachten, daß die durch Vorvergiftung geminderte Assimilationsleistung durch die Eisentherapie nie bis auf die Norm zurückgesteigert werden konnte, sondern immer bis zu ungefähr der Größe, die sie unmittelbar nach der Vergiftung, d. h. vor der Eisenbehandlung aufwies, während die eisenfreien Kontrollen wie oben erwähnt, ihre Assimilationsleistung weiter verminderten. Somit wäre es auch denkbar, daß das künstlich zugeführte Eisen nur dazu diente, die noch nicht während der Vergiftung im Chloroplasten verankerten Gifstreste abzufangen. Dadurch wird jedoch der wesentliche Punkt, der auf der gegenseitigen Einwirkung von Eisen und spezifischen Assimilationsgiften beruht, nicht betroffen.

Daß eine prophylaktische Eisenbehandlung, d. h. Eisenzufuhr vor der Vergiftung, ohne Wirkung war, erklärt sich wohl daraus, daß der physiologisch erzielbare Eisenüberschuß nur klein sein kann und somit auch schon von kleinsten Mengen der Assimilationsgifte zugleich mit dem normalen Eisenbestand erfaßt wird.

Wenn somit feststeht, daß die pflanzenschädigende Wirkung des Schwefeldioxyds und nitroser Gase eine Eisenabbindung mit der Folge einer photooxydativen Vergiftung des Protoplasmas durch das Chlorophyll darstellt, so erhebt sich die Frage, ob sich die unmittelbare Rauchgaswirkung nicht an der Zustandsänderung des Chloroplasteneisens selbst nachweisen läßt. Da anzunehmen ist, daß das Eisen in adsorbiertem oder sonstwie locker gebundenem Zustand seine katalytische Wirksamkeit entfaltet, wurde mittels der empfindlichen Rhodanidmethode von Willstätter geprüft, ob sich etwa der wasserlösliche Anteil des Eisens nach Einwirkung der spezifischen Assimilationsgifte erhöht.

Als Versuchspflanze diente Mais, der mit Cyankali, rauchender Salpetersäure und Natriumbisulfit in der Weise vorbehandelt wurde, daß zunächst keine starke Schädigung, sondern lediglich Assimilationshemmung eingetreten war. Die folgende Tabelle zeigt, daß durch diese Vorbehandlung der Anteil des wasserlöslichen Eisens tatsächlich bis auf das Vierfache erhöht wird. Die Werte beziehen sich auf je 5 g Blatt-Trockensubstanz:

Mais	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Wasser- auszug mg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im Rückstand mg	Summe mg	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> d. Wasseraus- zug in % v. d. Summe
Normal . . . . .	2,39	32,14	34,53	6,9
Cyankali . . . . .	3,1	31,22	34,32	9,3
Rauch. Salpeter- säure . . . . .	4,13	30,12	34,25	12,1
Natriumbisulfit.	9,51	25,01	34,52	27,8

Zur Feststellung, ob sich diese Erhöhung des Gehalts an wasserlöslichem Eisen tatsächlich auf das Eisen der Chloroplasten bezieht, wurden diese mittels der Hämatoxylinmethode mikroskopisch-chemisch untersucht. Es zeigte sich, daß die Farbreaktion des Eisens mit Hämatoxylin im Chloroplasten nach Vergiftung der Pflanze in der obigen Weise deutlich stärker ist als bei normalen Pflanzen. Dies spricht dafür, daß durch die Vergiftung eine Herauslösung des im Chloroplasten gebundenen Eisens erzielt wird, wodurch sich zugleich die Berechtigung ergibt, die obigen Analysenergebnisse mindestens zum Teil auf das Chloroplasteneisen zu beziehen.

Nach alledem besteht die Wirkung der Rauchgase auf die Vegetation unmittelbar in einer Aufhebung der katalytischen Wirksamkeit des Chloroplasteneisens. Als sekundäre Folge hiervon wird die photochemische Energie des Chlorophylls von seinem normalen Akzeptor, der Kohlensäure, im Sinn einer Photooxydation auf das Protoplasma und den Farbstoff selbst abgelenkt, derart, daß das dadurch bewirkte Absterben und Ausbleichen der Zellen ceteris paribus um so rascher eintritt, je stärker die Belichtung ist, wofür in der oben zitierten Abhandlung von O. Wehner für Kulturpflanzen Belege zu finden sind.

Aus den mitgeteilten Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei der Untersuchung einer Industrieluft auf ihre Schädlichkeit für die Vegetation muß beachtet werden, daß auch andere Gase als das Schwefeldioxyd in kleinsten Mengen eine diesem der Größenordnung nach gleiche Wirkung ausüben können. Neben den hier besonders untersuchten nitrosen Gasen und dem in einem Abstand folgenden Chlorwasserstoff wäre auch der Schwefelwasser-

stoff zu nennen, dessen Nachwirkung auf den Assimilationsapparat der Verfasser nicht untersuchte, von dem jedoch durch Neglein<sup>5)</sup> bekannt ist, daß er in kleinsten Mengen assimilationshemmend wirkt.

Die Normierung einer Industrieluft nach ihrem Gehalt an bestimmten Stoffen, die schon oft angestrebt wurde<sup>6)</sup>, ist kaum durchführbar. Verschiedenes Verhalten der einzelnen Kulturpflanzen und geradezu entgegengesetzte Wirkung verhältnismäßig sehr wenig unterschiedener Giften stehen dem ebenso entgegen, wie vor allem die Tatsache, daß schon ganz kurz dauernde, nach Minuten zählenden Begasung zu starker, unter Umständen erst nach Tagen eintretender Schädigung führen kann und daß dabei diemeteorologischen Verhältnisse, vor allem Sonnenstärke und Windrichtung während eines kleinen Zeitintervalls von ausschlaggebender Bedeutung sind. Von Seiten der Landwirtschaft könnte den Verhältnissen insofern Rechnung getragen werden, als an ex-

<sup>5)</sup> E. Neglein, Biochem. Ztschr. 165, 203 [1925].

<sup>6)</sup> Vgl. M. Bamberger und J. Nußbaum in dieser Ztschr., Heft 1 d. Jahrg., S. 22.

ponierten Stellen die Anpflanzung des besonders empfindlichen Klee vermieden wird.

Andererseits ist auch die Möglichkeit starker Assimilationssteigerung durch ganz geringe Mengen von nitroen Gasen und schwefliger Säure beachtenswert. Es dürfte sich wohl lohnen, im geschlossenen Raum, d. h. in Gewächshauskulturen, der Möglichkeit einer Ertragssteigerung durch entsprechende Vergasung, vielleicht in Kombination mit einer Kohlensäureanreicherung, nachzugehen.

Mit dieser Betrachtung ist selbstverständlich die Wirkung der Rauchgase auf die Vegetation nicht erschöpft, da Bodenansäuerung und anderes ebenfalls zu beachten ist. Immerhin glaubt der Verfasser, daß diese Erscheinungen, ohne allerdings vernachlässigt werden zu dürfen, hinter der Wirkung der schädlichen Luftbestandteile auf den Assimilationsapparat zurücktreten, da gerade die wichtigsten Ernährungsorgane der Pflanze, die Chloroplasten, schon von solch geringen Giften erfaßt werden, wie sie stöchiometrisch mit keinem anderen biologischen Faktor als mit dem Chloroplasteneisen in Zusammenhang zu bringen sind. [A. 2.]

## Ozonisation des Nopinens und Sabinens.

Von Dr. HARRY SCHMIDT.

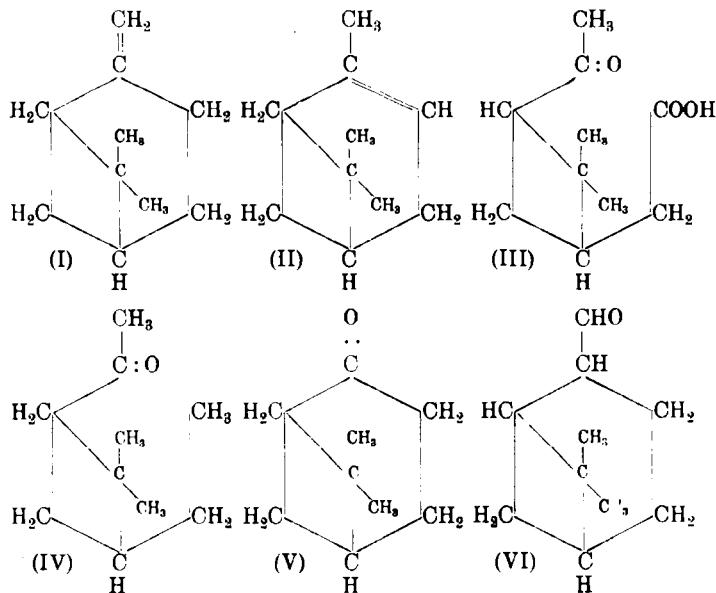
Zentrallaboratorium der Akt.-Ges. Lignose, Zerbst in Anh.

(Eingeg. 17. Dezember 1928.)

Nopinen (I) — von Wallach als  $\beta$ -Pinen bezeichnet — ist seit einigen Jahren ein leicht zugängliches Produkt. Im französischen Terpentinöl von Pinus maritima ist Nopinen neben  $\alpha$ -Pinen (II) zu etwa 25% enthalten und wird hieraus nach einem Verfahren von G. Austerweil<sup>1)</sup>, das auf einer Trennung der beiden Terpene durch ihre verschiedene Löslichkeit in verdünntem Alkohol beruht, technisch gewonnen.

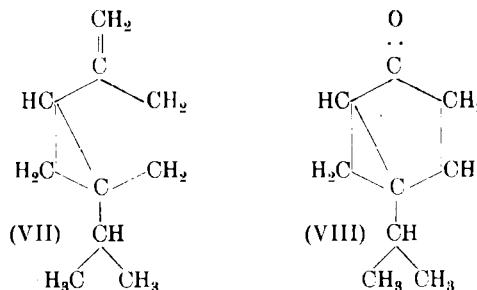
Über die Ozonisation des Terpentinöls (Pinen) liegen ausführliche Arbeiten von C. Harrys und Mitarbeiter vor<sup>2)</sup>. Nach den Angaben dieser Forscher entstehen bei der Zersetzung der Pinenozonide vorwiegend Pinonsäure (III) und je nach der Art der Spaltung mehr oder weniger Pinonaldehyd (IV). Daneben wurde in geringen Mengen Nopinon (V) nachgewiesen.

Die Spaltung des Nopinenozonides führt zu ähnlichen Produkten wie beim Terpentinöl, nur bildet sich



<sup>1)</sup> Deutsche Patentanmeldung A 43 347 vom 18. 11. 1924; vgl. auch Chem.-Ztg. 50, 5 [1926].

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 41, 38 [1908]; 42, 879 [1909]; Chem. Ztrbl. 1916, II, 994.



vorwiegend Nopinon. In untergeordneter Menge entstehen Pinonsäure und Pinonaldehyd und es ist anzunehmen, daß diese Stoffe aus  $\alpha$ -Pinen, das dem Nopinen noch beigemengt sein dürfte, hervorgegangen sind. Ein Aldehyd von der Formel des Dihydromyrtens (VI), der nach den Ergebnissen bei der Ozonisation des Camphens und Fenchens<sup>3)</sup> erwartet werden konnte, wurde nicht gefunden.

Wir haben im Nopinen ein gutes Ausgangsmaterial, um mit Hilfe von Ozon und Spaltung der Ozonide mit Wasserdampf auf bequeme Weise optisch aktives Nopinon herzustellen.

Ahnlich wie das Nopinen verhält sich auch das semicyclisch ungesättigte Sabinen (VII) bei der Ozonidspaltung. Es bildet sich hauptsächlich Sabiketon (VIII).

### Beschreibung der Versuche.

**Ozonisation von Nopinen:** Die Ozonisation einer größeren Menge Nopinen wurde liebenswürdigerweise von der Vanillin-Fabrik G. m. b. H. in Hamburg-Billbrook ausgeführt. Ich danke dieser Firma, insbesondere Herrn Dr. A. Blumann, dafür bestens.

Als Ausgangsprodukt diente ein Nopinen mit folgenden Konstanten: Sdp. 162—164°,  $d_{40}^{\circ}$  0,869,  $\alpha_D^{20}$  —17,80°. Ozonisiert wurde in alkoholischer Lösung bei einer Temperatur von 0°. Das Reaktionsprodukt war nach Entfernung des Alkohols ein viscoses Öl von bläulicher

<sup>3)</sup> W. Semmler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 248 [1909]; Roschier, Chem. Ztrbl. 1919, I, 726.