

stoff zu nennen, dessen Nachwirkung auf den Assimilationsapparat der Verfasser nicht untersuchte, von dem jedoch durch Negelein<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 Giftmengen 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. Negelein, 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 Klees vermieden wird.

Andererseits ist auch die Möglichkeit starker Assimilationssteigerung durch ganz geringe Mengen von nitrosen 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 Giftmengen 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.

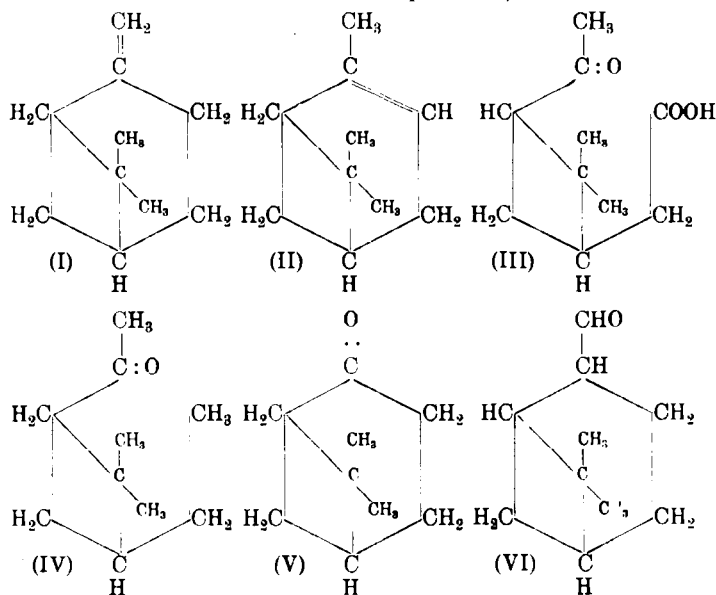
Zentrallaboratorium der Akt.-Ges. Lignose, Zerbst in Anh.

(Eingeg. 17. Dezember 1928.)

Nopinen (I) — von Wallach als  $\beta$ -Pinen bezeichnet — ist seit einigen Jahren ein leicht zugängliches Produkt. Im französischen Terpentινό 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.

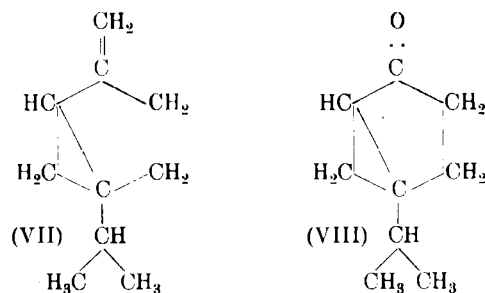
Über die Ozonisation des Terpentινόls (Pinen) liegen ausführliche Arbeiten von C. Harries und Mitarbeiter vor<sup>2)</sup>. Nach den Angaben dieser Forscher entstehen bei der Zerlegung der Pinenozonide vorwiegend Pinonsäure (III) und je nach der Art der Spaltung mehr oder weniger Pinonaldehyd (IV). Daneben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

Die Spaltung des Nopinenozonides führt zu ähnlichen Produkten wie beim Terpentινό, 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 Dihydromyrtensals (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.

Ähnlich wie das Nopinen verhält sich auch das semicyclisch ungesättigte Sabinen (VII) bei der Ozonidspaltung. Es bildet sich hauptsächlich Sabina-keton (VIII).

### Beschreibung der Versuche.

**Ozonisation von Nopinen:** Die Ozonisation einer größeren Menge Nopinen wurde lebenswürdigerweise 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°,  $d_4^{20}$  0,869,  $n_D^{20}$  1,4780. 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.

Farbe. Um das Ozonid zu spalten, wurde es kräftig mit Wasserdampf behandelt.

Untersuchung des Wasserdampfdestillates: Die mit Dampf flüchtigen Anteile enthielten noch viel unverändertes Nopinen, das sich aber leicht durch Destillation entfernen ließ. Bei einem größeren Versuche zeigten dann die über dem Nopinen siedenden Anteile folgende Konstanten:  $d_{20}$  0,9672,  $\alpha_D$  +3,4°. 225 g dieses Ölgemisches wurden bei 20 mm Vakuum fraktioniert destilliert:

Temperatur	Menge	$d_{20}^4$	$\alpha_D$	Semicarbazone aus je 2 g Öl	Schmp. Semicarbazone nach einmaligem Umkristallisieren
Grad	g		Grad	g	Grad
1. 60—75	18	0,894	—12	—	—
2. 75—90	16	0,939	+3,6	1,7	173
3. 90—105	120	0,978	+12,8	3,9	173 175
4. 105—125	31	0,981	+2	2,2	162—164
5. 125—145	34	0,993	—13,8	0,5	202

Alle Fraktionen, mit Ausnahme von 1, reduzierten Fehlingsche Lösung, und zwar am stärksten Fraktion 5.

Fraktion 3. Diese Fraktion reagierte quantitativ mit Semicarbazidmischung. Semicarbazone wurde dreimal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert und bildete lange, glänzende Nadeln, die bei 188° schmolzen. Das aus dem Semicarbazone regenerierte Keton war ein farbloses, angenehm riechendes Öl mit folgenden Eigenschaften: Sdp. 209°,  $d_{20}$  0,977,  $\alpha_D$  +18,20°.

Trichlorid: Schöne Prismen, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 148° schmolzen.

Benzalverbindung: Nadeln vom Schmp. 106°. In alkoholischer Lösung schwache Linksdrehung.

Alle diese Eigenschaften kennzeichnen das Keton als Nopinon<sup>4)</sup>. Fraktion 5. Die Analyse dieses schwach gelben angenehm riechenden Öles stimmte annähernd auf die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$ . Mit Semicarbazidmischung reagierte das Öl sehr langsam, und erst nach mehrtägigem Stehen trat eine geringe Kristallabscheidung ein. Das Semicarbazone schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 210—212°.

4,465 mg Sbst.: 8,410 mg  $CO_2$ ; 2,990 mg  $H_2O$ . — 3,970 mg Sbst.: 1,02 ccm  $N_2$  (766 mm, 19°).

$C_{12}H_{22}N_6O_2$ . Ber.: C 51,06; H 7,80; N 29,79.

Gef.: C 51,38; H 7,44; N 29,63.

Die Analysenwerte stimmen auf das Disemicarbazone des Pinonaldehyds. Harries<sup>5)</sup> gibt für Pinonaldehyd

<sup>4)</sup> Vgl. Wallach, Terpene u. Campher, 2. Aufl., S. 247 und 248.

<sup>5)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 42, 879 [1909] u. Chem. Ztrbl. 1916, II, 994.

eine Drehung von +15° an. Worauf der Unterschied der Drehung von dem aus Nopinenozonid gewonnenen Pinonaldehyd ( $\alpha_D$  —13,8°) beruht, ist nicht klar ersichtlich. Möglicherweise liegen stereoisomere Pinonaldehyde vor, oder das von Harries verwandte Terpentinöl war kein französisches Öl, da es nur eine Drehung von 0° 30' zeigte.

Oxydation des Pinonaldehyds zur Pinonsäure: 5 g Öl von Fraktion 5 wurden mit 3%iger Permanganatlösung so lange unter öfterem Schütteln behandelt, bis die rote Farbe bestehen blieb. Das Oxydationsprodukt war ein dickflüssiges Öl ( $d_{20}$  1,095), das leicht ein in Methylalkohol schwer lösliches und in schönen, kleinen Nadeln kristallisierendes Semicarbazone bildete. Schmp. 204—206°.

4,390 mg Sbst.: 8,800 mg  $CO_2$ ; 3,140 mg  $H_2O$ . — 4,440 mg Sbst.: 0,664 ccm  $N_2$  (758 mm, 21°).

$C_{11}H_{18}O_3N_3$ . Ber.: C 54,77; H 7,88; N 17,4.

Gef.: C 54,67; H 8,00; N 17,32.

Untersuchung des Wasserdampf-Destillationsrückstandes: Der wässrige Kolbenrückstand wurde filtriert, und das milchig trübe Destillat mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Ich erhielt ein gelbes Öl, das mit Natronlauge in einen neutralen und einen sauren Anteil zerlegt wurde. Der saure Teil war Pinonsäure und bildete sofort ein gut kristallisierendes Semicarbazone vom Schmp. 204°.

4,655 mg Sbst.: 9,330 mg  $CO_2$ ; 3,310 mg  $H_2O$ . — 4,490 mg Sbst.: 0,674 mg  $N_2$  (758 mm, 22°).

$C_{11}H_{18}O_3N_3$ . Ber.: C 54,77; H 7,88; N 17,4.

Gef.: C 54,66; H 7,95; N 17,33.

Ozonisation des Sabinens: Das Ausgangsmaterial zeigte: Sdp. 162—164°,  $d_{20}$  0,940,  $\alpha_D$  +63°. Ozonisationsprodukt wurde mit Wasserdampf zerlegt, und das flüchtige Öl fraktioniert destilliert. Die über 190° siedenden Anteile reagierten sofort mit Semicarbazidmischung. Schmp. des Semicarbazons nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol 141°. Das aus dem Semicarbazone mit Oxalsäure regenerierte Keton war ein farbloses, gegen verdünnte kalte Permanganatlösung beständiges Öl mit folgenden Konstanten: Sdp. 217—219°,  $d_{20}$  0,957,  $\alpha_D$  —23°. Diese Eigenschaften kennzeichnen das Öl als Sabina-keton<sup>6)</sup>.

#### Nachtrag:

Während der Drucklegung dieser Arbeit erhielt ich Kenntnis von einer am 26. 11. 1928 in den Comptes Rendus, 187, 984, erschienenen Arbeit: Sur l'ozonide du nopinène de M. M. Georges Brus et G. Peyresblagues. Die französischen Forscher erhielten bei der Spaltung des Nopinenozonides vorwiegend Nopinon. [231.]

<sup>6)</sup> Vgl. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 496.

## Das Chemiestudium im Sommersemester 1928 nach der amtlichen Statistik.

Von Dr. F. SCHARF, Berlin.

(Eingeg. 7. Dezember 1928.)

Eine in berufskundlicher Beziehung höchst wichtige Arbeit ist soeben erschienen, nämlich die „Deutsche Hochschulstatistik“, Sommerhalbjahr 1928, zu der erfreulicherweise die bis dahin nur für Preußen bearbeitete Hochschulstatistik erweitert worden ist. Die Bearbeitung, die sich eng an die Gliederung der bisherigen „Preussischen Hochschulstatistik“ anlehnt, ist der Preussischen Hochschulverwaltung übertragen worden. Die im Vorwort ausgesprochene Absicht, das Werk jeweilig nach

Ablauf jedes Semesters erscheinen zu lassen, ist das erstemal zwar noch nicht voll erreicht, immerhin muß aber in Anbetracht der sicherlich großen Anfangsschwierigkeiten, das gewaltige Zahlenmaterial in seiner reichen Gliederung hereinzubekommen, der Ausgabetermin (9. November) als sehr frühzeitig anerkannt werden.

Die nachstehenden Tabellen zeigen, wie sich die Besuchsziffern der Universitäten und Technischen Hochschulen insgesamt und in ihrer Verteilung auf die wich-