

Deutung der Vorgänge gehen die Ansichten noch auseinander. Jedenfalls ist die große Bedeutung dieser Verfahren für Landwirtschaft und Gärtnerei unverkennbar und erfordert ein noch engeres Zusammenarbeiten der angewandten Chemie und der angewandten Botanik.

Literatur.

1. *Benecke-Jost*, Pflanzenphysiologie, Bd. II, IV. Aufl., Jena 1923. — 2. *F. E. Denny*, The effect of small amounts of chemicals in increasing the life activities of Plants, Proceed. National Acad. Sciences, Washington, 13, Nr. 7 [1927]. *Denny* u. *Stanton*, Chemical treatments for shortening the rest period of pat grown woody plant, Amer. Journ. Bot. 1928. — 3. *H. E. Dolk* u. *E. von Slogteren*, Über die Atmung und die Absterbeerscheinungen bei Hyazinthenzwiebeln ..., Gartenbauwiss. 4 [1930/31]. — 4. *W. Ext.*, Phytotoxische Vers. mit neuartig. künstl. Nebeln, sog. Säurenebeln ..., Angew. Bot. 13 [1931]. — 5. *H. Fischer*, Vers. über Humus-Kohlensäure-Düngung, Ang. Bot. 10 [1928]. *H. Fischer*, Beitrag zur Frage der Kohlenstoffernährung der Kulturpflanzen, ebenda 12 [1930]. *H. Fischer*, Vers. über Kohlenstoffernährung d. Pflanzen, Beitr. Biol. Pflanz. 19 [1931], Ber. 1930. — 6. *G. Gafner*, Blausäurebel. als Stimulationsmittel im prakt. Pflanzenbau, Ang. Bot. 7 [1925]. *G. Gafner*, Fröhreiberners. mit Blausäure, Ber. Dtsch. botan. Ges. 43 [1925]. *G. Gafner*, Fröhreiberners. mittels Calciumcyanid, Der Blumen- u. Pflanzenbau 44, 3 [1929]. *G. Gafner* u. *W. Heuer*, Praktische Anleitung zum Fröhreiberners. mittels Blausäure, Verlag P. Parey, Berlin 1927 u. 1929. *G. Gafner* u. *H. Rabien*, Fröhreiberners. mit Rosen, Der Blumen- u. Pflanzenbau, Aug. 1928 (Sondernummer). *G. Gafner* u. *H. Rabien*, Weitere Unters. zur Frage des Fröhreiberners. durch gasförm. Blausäure, Gartenbauwiss. 1, 4 [1928]. *G. Gafner* u. *H. Rabien*, Vergleichende Fröhreiberners. mit Cyancalciumpräp., ebenda 2, 1 [1929]. — 7. *M. A. Guillaumin*, Aufbew. von Samen in einem sauerstoffl. Raum ..., Landw. Rundschau 1929, S. 387. Compt. rend. Acad. Sciences 187 [1928]. — 8. *G. Haberlandt*, Wundhormone als Erreger von Zellteilungen, Berlin 1921. — 9. *R. Hurder*, *Keppler* u. *Reuß*, Beobachtg. über d. Pflanzenwachstum u. d. Kohlensäureassimilat., Gartenbauwiss. 5 [1931]. — 10. *K. Hassebrauk*, Über den Einfluß d. Blausäure auf die Keimreife von Samen, Ang. Bot. 10, 5 [1928]. — 11. *F. Heydemann*, Unters. über den Nährstoffbedarf u. den Verlauf d. Nährstoffaufnahme bei d. Tomate ..., Gartenbauwiss. 1 [1928]. — 12. *Höstermann*, Primelsamenkonservierung, Ber. d. Lehr- u. Forschungsanst. Berlin-Dahlem 1927. *Höstermann*, Samenkonser-

vierung durch Einbettung in indifferente Gase, Landw. Jahrbücher, Berlin 1929, S. 28 (Sonderdruck). — 13. Äthylengasvers. zur Beschleunig. d. Reife, Institut f. ang. Bot., Hamburg, Jahresbericht 1929. Einfluß von Blausäure auf Saatgut, ebenda 1932. — 14. *Johannsen*, Das Ätherverfahren beim Fröhreibern, Jena 1900: II. Aufl. 1906. — 15. *Kochs*, Vers. betr. Beeinfl. d. Reife von Früchten durch Äthylen, Ber. d. Lehr- u. Forschungsanst. f. Gartenbau 1928, Berlin 1929. *Kochs*, Beeinfl. d. Reife von Früchten durch Äthylen, ebenda 1931. — 16. *Kollermann*, Ang. Bot. 9 [1927]. — 17. *W. Liebisch*, Chem. Mittel zum Fröhreibern v. Schnittblumen, Angew. Chem. 46, 10 [1933]. — 18. *H. Lundegårdh*, Antreiben von Gurken u. Erdbeeren, Medd. Centralanstalten Försöksväsendet Jordbruksområdet 384 [1930]. — 19. *Fr. Mörtzsch*, Praktische Erfahrungen mit elektr. Bodenheizung, Elektrizitätswirtschaft 30 [1931]. — 20. *H. Molisch*, Referat Der Tabakrauch, Bot. Zentralbl. 137 [1918]. *H. Molisch*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I, 125 [1916]. — 21. *H. Müller-Thurgau* u. *Schneider-Orelli*, Beitr. zur Kenntnis d. Lebensvorg. I. Flora 101 [1910]; II. Flora 104 [1912]. — 22. *Fr. Muth*, Die Wirkung des Schwefelkohlenstoffs auf d. Pflanzen, Zellstoffforschung III, 1 [1927]. — 23. *A. Nielhammer*, Über d. Wirkung von Photokatalysat. auf d. Fröhreibern ..., Biochem. Ztschr. 158 [1925]. *A. Nielhammer*, Die Grundlagen chem. Reizwirkungen an höheren Pflanzen, Ztschr. Pflanzenerähr. Düngung (A) 19 [1931]. *A. Nielhammer*, Biochem. Studien im Zusammenhang mit Fröhreiberners., Biochem. Ztschr. 232 [1931]. — 24. Über das Brom in der Pflanzenpathologie, Pharmaz. Ztg. 78, 162 [1933]. — 25. *O. Richter*, Konzent. H_2SO_4 , konzent. KOH als Treibmittel, Ber. Dtsch. botan. Ges. 40 [1922]. — 26. *M. Popoff*, Die Zellstimulation in der Pflanzenzüchtg. u. Medizin, P. Parey, Berlin 1931. *M. Popoff*, Biolog. Möglichkeiten zur Hebung des Ernteertrages, Biolog. Zentralbl. 42 [1922]; 43 [1923]. — 27. *N. C. Thornton*, The use of carbon dioxide for prolonging the life of cut flowers ..., Amer. Journ. Bot. 17, 614 [1930]. — 28. *F. Weber*, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien I, 125, 189 [1916]. *F. Weber*, Fröhreiberners. durch Quetschen, Ber. Dtsch. botan. Ges. 40 [1922]. — 29. *H. L. White*, Carbon dioxide in relation to glasshouse crops, Ann. appl. Biol. 17, 755 [1930]. — 30. *Wiltmack*, Sitzungsber. Ges. naturf. Freunde, Berlin 1918, S. 279—289. — 31. *P. W. Zimmermann*, *Hitchcock* u. *Crocker*, The effect of ethylene and illuminating gas on roses, Contrib. Boyce Thompson Inst. 3, 459 [1931]. *P. W. Zimmermann*, *Hitchcock* u. *Crocker*, The movement of gases into and through plants, ebenda 3, 313 [1931]. [A. 66.]

Über die Autoxydation des Tetralins.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI,

Chemisch-technisches Laboratorium, Berlin.

(Eingeg. 20. Juli 1933.)

Tetralin¹⁾ ist ein in desmotrope Formen übergehender an der Luft autoxydabler Körper^{2, 3, 4, 5, 6)}.

Die Veränderung des Tetralins bei der Autoxydation kommt in seinen Konstanten zum Ausdruck. Nach *L. Piatti*⁷⁾ sind Dampfdruck- und Siedekurven des Handelsproduktes nicht immer gleich wegen der mehr oder weniger starken Oxydation⁸⁾. Die stärkste Wirkung hat eine auf die Oxydation folgende Erhitzung, die weitgehende Veränderungen des Tetralins bei seiner Verwendung als Absorptionsmittel zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel⁹⁾ bedingt.

¹⁾ Der Name „Tetralin“ ist der Firma Deutsche Hydrierwerke A.-G. als Warenzeichen für Tetrahydronaphthalin geschützt.

²⁾ *C. Graebe* u. *Ph. A. Guye*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 3028 [1883]. ³⁾ *M. Weger*, ebenda 36, 309 [1903].

⁴⁾ *E. Bamberger* u. *M. Kilschell*, ebenda 23, 1561 [1890].

⁵⁾ Literaturangaben siehe *H. Hock* u. *W. Susemihl*, ebenda 66, 61 [1933]. ⁶⁾ *H. Hock* u. *W. Susemihl*, ebenda.

⁷⁾ Erdöl u. Teer 5, 421 [1929].

⁸⁾ Es ist z. B. ein großer Unterschied, ob man frisch hergestelltes Tetralin sofort verwendet oder ob man aus einem großen Behälter während eines längeren Zeitraumes häufig kleinere Tetralinmengen entnimmt.

⁹⁾ Vgl. *L. Piatti*, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel, Berlin 1932, S. 168.

Über die technischen Auswirkungen der Oxydation des Tetralins, der sog. „Verharzung“, wurde bereits berichtet¹⁰⁾. In dieser Arbeit werden die sich bei dieser Oxydation abspielenden Vorgänge genauer untersucht.

Das Durchleiten von Luft durch erwärmtes Tetralin zwecks Oxydation erschien wegen der Entfernung der niedrigsiedenden Anteile nicht zweckmäßig. Es wurden daher 500 g frisches, klares und wasserhelles Tetralin (spez. Gew. von 0,975/20°) in einem Rundkolben mit Rückflußkühler (Siedekurve siehe Abb. 1 und Viskositätskurve Abb. 2) auf etwa 160° erhitzt und hierauf die Flamme wieder entfernt. Die beim Erhitzen aus dem Kolben verdrängte Luft wurde beim Abkühlen durch andere, vorher getrocknete ersetzt, so daß durch häufige Wiederholung der verbrauchte Sauerstoff dauernd ergänzt wurde. Nach mehrmaligem Erhitzen und darauffolgendem Abkühlen färbte sich der Kolbeninhalt dunkelgelb, nach einigen Tagen hellbraun. Nach etwa 14 Tagen wurde der Versuch abgebrochen. Das Tetralin war tiefdunkelbraun geworden. In dem Kolben hatte sich etwas Wasser angesammelt. Eine Wägung ergab einen Verlust von nur 1%.

¹⁰⁾ *L. Piatti*, Nitrocellulose 3, 182 [1932].

Das oxydierte Produkt hatte ein spez. Gewicht von 0,983/20°; die Zunahme betrug demnach 8,2%. Die Siedekurve des oxydierten Produktes nach Engler liegt nicht unwesentlich höher als die des frischen Tetralins.

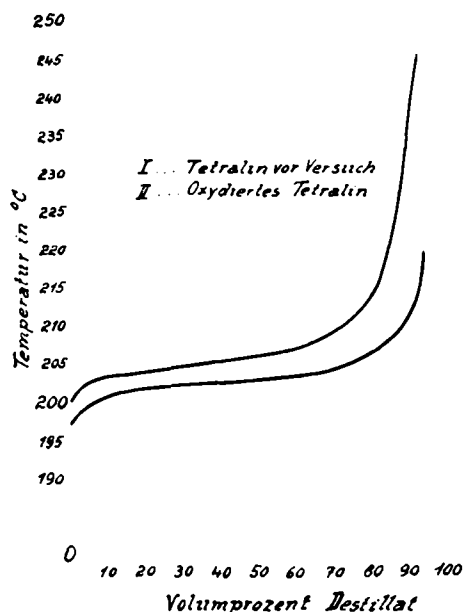


Abb. 1. Siedekurven von frischem und von oxydiertem Tetralin.

Vor dem Versuch gingen 95% bis 220° über, von dem oxydierten Tetralin destillierte die gleiche Menge erst bis 247,5° über. (Abb. 1.)

Die Viscositätswerte von 0° bis 50° (Vogel-Ossag-Viscosimeter) sind aus Abb. 2 ersichtlich. Die innere Reibung ist durch die Autoxydation durchschnittlich um 14% gestiegen.

Vor der Oxydation wurde das Tetralin mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert (50 g der Substanz + 50 cm³ destilliertes Wasser). Bis zum Farbumschlag wurden 1,0 cm³ für 100 g frisches Tetralin verbraucht. Beim Abdestillieren solchen Tetralins reagierte der hinterbleibende Rückstand in etwa 5% der Gesamtmenge weitaus stärker sauer. Ver-

brauch für 100 g dieses über 220° siedenden, dunkelbraun gefärbten Produktes: 19,6 cm³ $\frac{1}{10}$ Natronlauge.

Das oxydierte Tetralin hatte eine wesentlich höhere Azidität als das frische: Verbrauch 8,0 cm³ $\frac{1}{10}$ Natronlauge für 100 g. Der über 248° siedende Destillationsrückstand benötigte 35,0 cm³ Lauge für 100 g.

Oxydiertes Tetralin greift, was für die Praxis wichtig erscheint, Kupfer und Eisen langsam an, im Gegensatz zu frischem Tetralin. Der Säuregehalt des oxydierten Tetralins sinkt bei der Einwirkung auf die Metalle.

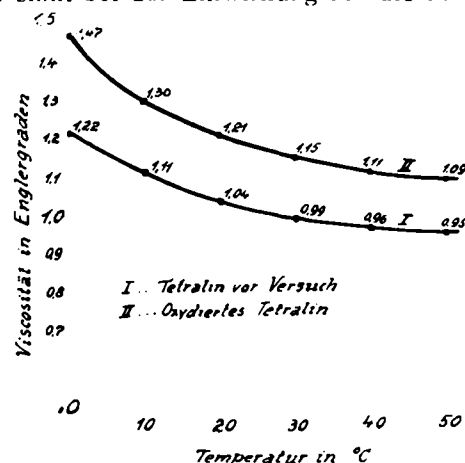


Abb. 2.

Viscositätskurven von frischem und von oxydiertem Tetralin.

Zusammenfassung.

1. Durch Aufnahme von Luftsauerstoff und nachfolgendes Erhitzen steigen das spez. Gewicht des Tetralins sowie die Siedetemperatur und die Viscosität.
2. Es bilden sich bei diesem Vorgang höhersiedende Säuren, die in der Lage sind, Metalle anzugreifen.
3. Der Verbrauch an Lauge ist ein Maßstab für die eingetretene Oxydation. [A. 86.]

Berichtigung.

Müller-Löffler: „Zur Kenntnis der Färbung von gefällttem Cadmiumsulfid.“ (46, 538 [1933].) Auf Seite 539, rechte Spalte, 12. Zeile von unten, in der Klammer, muß es statt a -- 5.280: a -- 5.820 heißen.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung, Heidelberg.

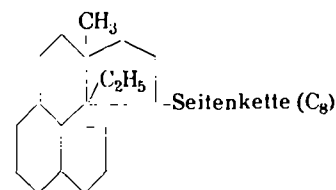
24. Juli 1933.

Vorsitz: R. Kuhn.

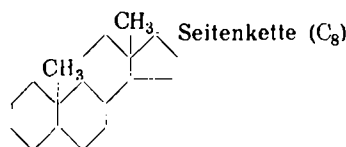
A. Butenandt, Göttingen (Danzig): „Die Sterine in ihren Beziehungen zu anderen physiologisch wichtigen Stoffklassen, insbesondere zu den Sexualhormonen.“

Die Klasse der Sterine ist uns schon sehr lange bekannt. Infolge des guten Kristallisationsvermögens einiger Vertreter wurden diese frühzeitig aus den Lipoiden in reinem Zustande isoliert. Man unterschied Zoo-, Phyto- und Mycosterine, und mit Ausnahme der Bakterien, die aber, wie später erwähnt werden wird, Sterinabkömmlinge enthalten, wurden in allen untersuchten Lebewesen Sterine angetroffen. Über die physiologische Bedeutung dieser weitverbreiteten Klasse hatte man nur unvollkommene Vorstellungen. Man vermutete einen Zusammenhang zwischen Steringehalt und Zellpermeabilität und kannte die Entgiftung gewisser hämolytisch wirkender Stoffe durch Sterine. — Vortr. unternimmt es, einen Überblick über die Zusammenhänge zwischen den Sterinen und anderen physiologisch interessanten Stoffen zu geben, die wir heute auf Grund der Konstitutionsermittlungen, an denen die Arbeiten des Göttinger Institutes hervorragend beteiligt waren, feststellen können.

Für die Sterine war seit etwa zehn Jahren folgende Konfiguration als gesichert angesehen worden:



Doch heute vor etwa einem Jahr kam der Engländer Bernal auf Grund kristallographischer Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß diese Formel falsch sein müsse. Rosenheim und King schlugen auf Grund theoretischer Erwägungen, die sich nachträglich übrigens als falsch erwiesen, die später durch Arbeiten von Wieland und von Windaus bewiesene Formel für den Grundkohlenwasserstoff, das Cholestan, vor:



Von diesem Grundkörper leiten sich die bekannten Sterine mit 27 C-Atomen ab. Einige enthalten noch in der Seitenkette Methylsubstitutionen, so das Ergosterin (C₂₈!). Diese Sterine gehören aber zum gleichen Grundkörper.