

mehrerer Ursachen auf die Berechnungswerte begründet sind. Während also ein Einfluß des Aschengehaltes nicht festgestellt werden kann, ist ein Zusammenhang zwischen dem Gasgehalt des Brennstoffes und der Genauigkeit der Heizwertbestimmung bei Verwendung der *Langbeinschen* Formel für die Errechnung der Temperaturkorrektur unverkennbar. Auch in dieser Tatsache liegt eine Bestätigung für die Behauptung von *Schultes-Nübel*, daß die Vereinfachungen, die *Langbein* für die Formel von *Regnault-Pfaund-*

*ler* getroffen hat, keine Allgemeingültigkeit haben, sondern allenfalls bei jungen Brennstoffen zutreffen. Diese starke Einschränkung läßt die Formel von *Langbein* als ungeeignet für die Berechnung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung erscheinen. Die Gleichungen von *Regnault-Pfaundler*, *Roth* und *Schultes-Nübel* erfüllen dagegen alle Voraussetzungen und geben unabhängig von der Zusammensetzung der Brennstoffe gut übereinstimmende Heizwerte. [A. 9.]

## VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

### AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

**Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien.** Sitzung am 13. Dezember 1935 im Chemischen Institut der Universität Breslau. Vorsitzender Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 68 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. W. Hückel, Breslau: „*Strukturchemische Untersuchungen an bicyclischen Systemen.*“

Die Tetraederhypothese von *t Hoff*s wurde nicht immer von allen Forschern für bis in die letzten Konsequenzen anwendbar gehalten. Lange Zeit hindurch war auf Grund von Versuchen, die nicht genügend kritisch betrachtet wurden, die Annahme einer ebenen Struktur des Cyclohexanrings weit verbreitet. Vorstellungen von *Sachs* und *Mohr* sowie von *Bredt* wurden nicht allgemein anerkannt. Eine folgerichtige Anwendung der Tetraederhypothese im Sinne dieser Forscher ließ voraussehen:

1. Die Existenz stabiler, vielgliedriger Ringe.
2. Die Existenz cis-trans-isomerer bicyclischer Systeme, z. B. beim Dekalin und Hydrindan.
3. Die Lage der Doppelbindung bei ungesättigten kondensierten Ringsystemen an der Ringverzweigungsstelle.

Diese Folgerungen sind heute alle als richtig erkannt. Die Verhältnisse bei vielgliedrigen Ringen hat *Ruzicka* geklärt, für die Synthese solcher Ringe hat später *Ziegler* wichtige Beiträge geliefert. Über die bicyclischen Systeme hat Vortr. ausführliche Untersuchungen angestellt.

Es wurde der Nachweis der Existenz des cis- und trans-Dekalins, des cis- und trans-Hydrindans, des cis- und trans-Dekahydrochinolins geführt. Die aus den Verbrennungswärmen hergeleiteten Energieverhältnisse zeigen, daß hier die letzten Feinheiten durch die Spannungstheorie nicht wiedergegeben werden können, sondern daß dazu noch Kraftwirkungen entfernterer Atome in Rechnung zu stellen sind.

Die Herstellung des  $\Delta_{1,9}$ -Oktalins beweist die Existenzfähigkeit von kondensierten Ringsystemen mit der Doppelbindung an der Ringverzweigung in Übereinstimmung mit dem Modell.

Vom  $\Delta_{9,10}$ -Oktalin führte die Spaltung der Doppelbindung zum Cyclodekan-dion und weiter zum Cyclodekan, das eine normale Verbrennungswärme aufweist, also spannungsfrei ist.

Die bei der Herstellung der stereoisomeren Dekaline und Hydrindane verwendeten stereoisomeren Alkohole lieferten ein günstiges Material zur Bearbeitung des Problems der sterischen Hinderung. Es wurden Verseifungsgeschwindigkeiten von Bernsteinsäureestern und Phthalsäureestern bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus den erhaltenen Werten wurden nach der *Arrheniusschen* Formel:

$$k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{R} \cdot T}$$

die Aktionskonstante  $\alpha$  und die Aktivierungsenergie  $q$  berechnet und damit der Einfluß eines sterischen und eines energetischen Faktors ausgeschält. Es ergibt sich dabei, daß der Begriff der sterischen Hinderung nicht ganz einfach zu erklären ist und noch weitere Messungen gemacht werden müssen, um zu einem vollständigen Verständnis der Erscheinungen zu gelangen.

Im Zusammenhang mit der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der stereoisomeren Alkohole steht ihre Fähigkeit zur Assoziation. Die zur Ermittlung der Assoziation gemachten Messungen von Gefrierpunktniedrigungen haben außerdem ergeben, daß Beziehungen zwischen dem räum-

lichen Bau des Kohlenstoffgerüsts und den Abweichungen der kryoskopischen Konstanten vom theoretischen Wert bestehen, die man beobachtet, wenn man Cyclohexan als Lösungsmittel anwendet.

**Sitzung am 8. Januar 1936** im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 73 Mitglieder und Gäste.

Dozent Dr. habil. Wurm, Astrophysikalisches Institut der Universität Berlin, Potsdam: „*Photochemische Prozesse in Kometen*“<sup>1)</sup>.

**Sitzung am 24. Januar 1936** im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 47 Mitglieder und Gäste.

Dozent Dr. habil. Voss, Breslau: „*Über den Aufbau verholzter Zellwände.*“

Vortr. brachte eine Erweiterung des auf der Chemie-dozenten-Tagung in Halle Vorgetragenen<sup>2)</sup> und nahm außer der Besprechung der Unterschiede der verschiedenen Xylane (nach *E. Schmidt* leichtlöslich und schwerlöslich) auch zu den von *Hilpert* in letzter Zeit entwickelten Anschauungen über Lignin Stellung, wobei er auf das experimentelle Material der bisherigen Forschung besonders in morphologischer Beziehung verwies, das mit den *Hilpertschen* Anschauungen unvereinbar ist. Aus eigenen Untersuchungen erwähnte Vortr. Beobachtungen beim Lösen des Ligninanteils in 2%iger methylalkoholischer Salzsäure. Isolierte Ligninkörper, die unmittelbar nach der Darstellung in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, verlieren diese Löslichkeit vollkommen, wenn sie in trockenem Zustand mehrere Monate im Exsiccator aufbewahrt werden. Eine derartige Kondensation ist mit dem Übergang der noch löslichen und schmelzbaren Resolstufe von Phenoplasten in die nicht mehr lösliche und schmelzbare Resitstufe vergleichbar. Da bei Substanzen, die aus kohlenhydratartigem Material durch Einwirkung von alkoholischer Säure zu gewinnen sind, in keinem Falle eine gleiche oder ähnliche zeitliche Veränderung zu beobachten ist, muß in verholzten Zellwänden ein Anteil vorhanden sein, der sich im chemischen Aufbau grundsätzlich von Kohlenhydraten unterscheidet.

**Bezirksverein Nordbayern.** Sitzung vom 27. Januar im Künstlerhaus, Nürnberg. Jahreshauptversammlung. Teilnehmerzahl: 18.

Prof. Dr. R. Dietzel, Erlangen: „*Die Entstehung und biologische Funktion der Alkaloide.*“

Für die biologische Bedeutung der Alkaloide ist von Bedeutung, daß sie nicht in allen Pflanzenfamilien, sondern nur in einigen wenigen vorkommen, und auch hier nicht in allen Arten, ja, daß die spezifischen Alkaloide in ein und derselben Art in verschiedenen Mengen enthalten sind, selbst ganz fehlen können, ohne daß morphologische oder anatomische Veränderungen damit Hand in Hand gehen. Die Alkaloide können demnach für die Pflanze nicht die gleiche biologische Bedeutung wie die Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe haben, d. h. sie können nicht wie diese als Nähr- und Lebensstoffe aufgefaßt werden. Da an dem Aufbau der Alkaloide der für die Pflanze so wichtige Stickstoff beteiligt ist, ist zunächst an die Möglichkeit gedacht worden, daß die Alkaloide Nähr- bzw. Reservestoffe für die Pflanze seien. Gegen diese zuerst von *Heckel* geäußerte Auffassung haben sich im Laufe

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu diese Ztschr. 48, 165 [1935].

<sup>2)</sup> S. diese Ztschr. 48, 709 [1935].

der Zeit verschiedene Bedenken geltend gemacht. So ist experimentell bewiesen worden, daß der Alkaloidgehalt von Samen für die Keimung ohne Bedeutung ist, daß eine Verwendung zum Gewebeaufbau nicht stattfindet (*Pfeffer*), daß der zu beobachtende Alkaloidschwund aus den Samen während der Keimung auf Auslaugungsvorgänge zurückzuführen ist (*Clautriau, Schmidt, Feldhaus*), und daß bei alkaloidführenden Pflanzen die in kräftiger Entwicklung begriffenen Gewebe besonders reich an Alkaloiden sein können, so daß bei der Keimung kein Verbrauch, sondern im Gegenteil eine Neubildung von Alkaloid stattfindet. In manchen Fällen dürfte die *Heckelsche* Theorie brauchbar sein, so z. B. bei Papaver somniferum, dessen Alkaloidgehalt nicht nur relativ, sondern auch absolut abhängig ist von dem Assimilationsprozeß. Von vornherein versagen muß die *Heckelsche* Theorie dort, wo die Alkaloide im toten Gewebe, das sich außerhalb des Kreislaufes der Säfte befindet, lokalisiert sind, da ja in diesen Fällen die Wiedereinfuhr in den Saftkreislauf ausgeschlossen ist (z. B. Cinchona-Arten, die in hohem Maße Alkaloide in der abgestorbenen Rinde aufzuspeichern vermögen).

Die Wertlosigkeit der Alkaloide für das Wachstum der Pflanze erhellt auch aus Versuchen von *Schmidt* und *Meyer*, die Daturareiser auf drei Zweige einer ausgetriebenen Kartoffel pflanzten. Hierbei entwickelte sich nicht nur eine kräftige Daturapflanze, sondern gleichzeitig eine größere Anzahl normal ausgebildeter Kartoffelknollen. Eine Wanderung von Hyoscyamin aus den Pfropfreisern in die entstandenen Knollen war jedoch nicht zu erkennen.

Der *Heckelschen* Nährstofftheorie steht eine von *Clautriau* begründete und besonders von *Pictet* ausgebaute Theorie gegenüber, nach der die Alkaloide als Abfallstoffe (Exkret- oder Fäkalstoffe) anzusehen sind. Die *Pictetsche* Ansicht wird gestützt durch die Tatsache, daß vielfach die Lokalisation der Alkaloide in peripherem, dem Absterben verfallendem Gewebe stattfindet, wie z. B. in den Cinchon und Daturasamen; ferner dadurch, daß in anderen Fällen die Alkaloide zusammen mit Stoffen auftreten, die als ausgesprochene Exkretstoffe aufgefaßt werden (Alkaloide des Mohne). Gegen die *Pictetsche* Fäkaltheorie ist einzuwenden, daß in manchen Fällen eine Weiterverwendung der Alkaloide im Organismus der Pflanze stattfindet.

Die häufig anzutreffende periphere Anordnung des alkaloidhaltigen Gewebes hat schließlich die in teleologischer Hinsicht naheliegende Anschauung gezeitigt, daß den Alkaloiden die Rolle eines Schutzstoffes gegen tierische und pflanzliche Schädlinge zukommt. Es läßt sich jedoch nicht nachweisen, daß nahe Verwandte einer Familie, von denen die einen Alkaloid führen, die anderen nicht, im Kampf ums Dasein eine verschiedene Widerstandskraft besitzen.

Beachtlich ist die von *Ciamician* ausgesprochene Vermutung, daß die Alkaloide hormonartige Wirkung besitzen, d. h. durch ihre Gegenwart die Organe der Pflanze zu ihrer spezifischen Tätigkeit anregen.

Der Widerspruch der verschiedenen Ansichten über die biologische Bedeutung der Alkaloide kann nur gelöst werden, wenn jedes Alkaloid im Lebensprozeß seiner zugehörigen Pflanze betrachtet wird. Die Fragestellung darf nicht lauten: Welche biologische Bedeutung haben die Alkaloide für die Pflanzen? sondern sie muß lauten: Welche Bedeutung hat ein bestimmtes Alkaloid oder auch eine Gruppe von Alkaloiden für eine bestimmte Pflanze? Denn das eine Alkaloid kann sehr wohl als Reservestoff am Assimilationsprozeß beteiligt sein, das andere die Bedeutung eines Reizstoffes (Hormon) besitzen und wieder ein anderes als Abfallstoff auftreten. Für diese Auffassung spricht u. a. die Beobachtung *Gadamers*, daß Papaver orientale während der Zeit hoher Vegetations-tätigkeit nur Thebain, im Zustand relativer Ruhe dagegen nur Isothebain führt. Wären die Alkaloide nur Abfallstoffe, so wäre nicht zu verstehen, daß der Pflanzenhaushalt Thebain in Isothebain verwandelt.

Über die Entstehung der Alkaloide im Organismus der Pflanze können zurzeit nur Vermutungen ausgesprochen werden. Sicher ist, daß die Bildungsweise nicht einheitlich ist, sondern daß es sich um heterogene, von der chemischen Natur der betreffenden Alkaloide abhängige Prozesse handelt. Dies ist schon deswegen zu erwarten, weil die Alkaloide auf Grund ihrer chemischen Definition Derivate sehr verschiedener

Grundsubstanzen sind. Experimentell konnte noch nicht bewiesen werden, ob es sich um einen synthetischen Aufbau aus einfachen anorganischen oder organischen Verbindungen oder um einen Abbau hochmolekularer, stickstoffhaltiger Stoffe handelt, oder ob bald der eine, bald der andere, oder erst der eine und dann der andere dieser Vorgänge in Betracht kommt. Die verschiedenen über die Entstehung der Alkaloide bekanntgewordenen Anschauungen, insbesondere die Ansichten von *Pictet* (Entstehung aus Eiweißbauprodukten), *Wedekind*, *Winterstein*, *Trier* und *Gadamer*, sowie die neueren Anschauungen von *Robinson*, *Mannich*, *Schöpf*, *Winterfeld*, *Emde* u. a. werden vom Vortr. diskutiert. Nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse müssen wir annehmen, daß die Bildung der Alkaloide aus hochreaktionsfähigen Zwischenprodukten beim Auf- bzw. Abbau der Eiweißstoffe und Kohlenhydrate erfolgt. Doch muß es sich die wissenschaftliche Forschung heute noch versagen, für die Biosynthese ein allgemein gültiges Bild zu geben.

Die Theorien über Entstehung und Funktion der Alkaloide drängen dahin, den Begriff „Alkaloid“ schärfer zu fassen, als es auf Grund der chemischen Zusammensetzung möglich ist; der Begriff muß ein biologischer werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird es erforderlich sein, in Zukunft die Alkaloide nicht nur in der fertigen Droge, sondern viel mehr als bisher in der Pflanze von der Entstehung bis zu ihrem natürlichen Tod zu untersuchen, wobei dem Einfluß der äußeren Lebensverhältnisse auf den Gehalt und die Natur der Alkaloide besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden ist.

Nachsitzung: Grand Hotel mit etwa 15 Mitgliedern.

**Bezirksverein Südbayern.** Sitzung am 10. Januar 1936 in München. Vorsitzender: Prof. Dr. K. Täufel. Teilnehmer: 90 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. M. Strell, München: „Mechanische und chemische Methoden der Abwasserreinigung.“

Nachsitzung im Restaurant Schottenhamel.

**Ortsgruppe Mainz-Wiesbaden.** Sitzung am 10. Januar 1936 im Neuen Museum zu Wiesbaden. Vorsitzender: Dr. L. Fresenius. Teilnehmerzahl: etwa 40.

Prof. Dr. K. Fischbeck, Heidelberg: „Über das Reaktionsvermögen der festen Stoffe.“

Vortr. gab einen Überblick über die zahlreichen Umsetzungen, an denen feste Stoffe irgendwie beteiligt sind. Als besonders wichtig sind zu nennen: Auflösung fester Körper, Verbrennung der Kohle, Erzreduktion und -röstung, Zementation des Stahls, Anlauf und Korrosion der Metalle. Alle diese Reaktionen lassen sich am einfachsten verstehen, wenn man den Reaktionsablauf als einen Materiestrom auffaßt, der verschiedene Reaktions- und Diffusionswiderstände zu überwinden hat, da diese sich additiv zum Gesamtwiderstand zusammenfügen. Die einzelnen Widerstandskoeffizienten der leicht zu entwickeln den Gleichungen, welche die Form des *Ohmschen* Gesetzes annehmen, sind die Kehrwerte der sonst üblichen Geschwindigkeitskonstanten und Diffusionskonstanten.

Nachsitzung im Bahnhofs-Restaurant Wiesbaden, etwa 10 Teilnehmer.

## PERSONAL-UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Prof. Dr. K. J. Freudenberg, Direktor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg, wurde zum korrespondierenden Mitglied von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften gewählt.

Dr. phil. nat. habil. G. Rienäcker, wurde eine Dozentur für anorganische und analytische Chemie an der Universität Freiburg i. Br. erteilt.

**Von amtlichen Verpflichtungen entbunden:** Dr. F. Henrich, o. Prof. für analytische Chemie an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen, wegen Erreichung der Altersgrenze.

**Gestorben:** Prof. Dr. H. Bauch, früherer Hauptkonservator am Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Würzburg<sup>1)</sup>, am 17. Februar im Alter von 72 Jahren.

### Ausland.

**Gestorben:** Prof. Pawlow, Leningrad (Physiologie), Träger des medizinischen Nobelpreises von 1904, am 27. Februar im Alter von 86 Jahren.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 41, 486 [1928].