

BULLETIN INTERNATIONAL  
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 4.

Avril

1908.

- Sommaire:** 19. T. KOŹNIEWSKI and L. MARCHLEWSKI. On the conversion of phyllotaonine into phytorhodines.  
20. L. HILDT, L. MARCHLEWSKI und J. ROBEL. Über die Umwandlung des Chlorophylls unter dem Einfluss von Säuren.  
21. J. BIELECKI et AL. KOLENIEW. Recherches sur l'influence des groupes méthylés sur les propriétés tinctoriales des colorants basiques dérivés du triphénylméthane.  
22. J. DUNIN-BORKOWSKI. Sur le phénomène de Gürber.  
23. J. NOWAK. Untersuchungen über Cephalopoden der oberen Kreide in Polen. I. Teil. Genus Baculites Lamarek.  
24. H. WIELOWIEYSKI. Weitere Untersuchungen über die Morphologie und Entwicklungsgeschichte des Insektenovariums. Zweite Mitteilung.  
25. B. PETSCHENKO. Sur la structure et le cycle évolutif de Bacillopsis stylopygae; nov. gen. et nov. spec.

Séance du lundi 6 Avril 1908.

PRÉSIDENCE DE M. K. OLSZEWSKI.

19. *Przemiana filotaoniny w fitorodiny. — On the conversion of phyllotaonine into phytorhodines.* Mémoire de MM. T. KOŹNIEWSKI et L. MARCHLEWSKI m. t.

(Planches VII, VIII, IX).

It is well known that chlorophyll behaves quite differently towards acids than alkachlorophyll. Whereas the former yields chlorophyllan<sup>1)</sup>, phyllocyanine and phylloxanthine, the latter gives under similar conditions the so called ethers of phyllotaonine. These ethers were obtained by the action at ordinary temperature of gaseous hydrochloric acid on alkachlorophyll dissolved in alcohol. The product of saponification of these ethers has been the subject of a research communicated in this Bulletin<sup>2)</sup>. We have shown that phyllotaonine is converted into a new substance which we have called allophyllotaonine by simply heating it to somewhat higher

<sup>1)</sup> Comp. Hildt, Marchlewski, Robel „On the action of acids on chlorophyll“ in this issue.

<sup>2)</sup> 1907. p. 616.

temperatures with or without a solvent. Allophyllotaonine differs in many respects very materially from phyllotaonine. Its absorption spectrum is quite different and resembles closely the spectrum of the ethyl ether of phyllotaonine. It is a much weaker base: whereas phyllotaonine is extracted from its ethereal solution by a 6% hydrochloric acid solution, allophyllotaonine does not leave the ether under the treatment of a 15% hydrochloric acid.

Allophyllotaonine may be converted into phyllotaonine by the prolonged action of alkalis at ordinary temperature, or much quicker by heating the alkaline solution for a short time to the boil. It is quite possible that the conversion of allophyllotaonine into phyllotaonine and vice versa is due to closing and reopening of a lactam grouping.

The transformation of alkachlorophyll under the influence of acids yields quite different results if the reaction is lead at higher temperatures, as has been shown by Willstätter<sup>1)</sup>. In this case substances are formed which received the name of phytorhodines. They are coloured red, whereas solutions of phyllotaonine in neutral solvents have an olive green, and allophyllotaonine a reddish grey, not easily defined colour.

The fact that the transformation of alkachlorophyll takes a different course according to the external physical conditions lead us to suppose that the formation of Willstätter's phytorhodines from alkachlorophyll must take place in two stages. The action of alcoholic hydrochloric acid in the cold must lead at first to the formation of phyllotaonine, which under the action of the subsequent rise of temperature is converted into allophyllotaonine which finally must be converted into phytorhodines. This view has been proved by our experimental investigations which we intend to describe in this paper.

Allophyllotaonine used in this research has been obtained by us by a new method which is based upon the results of our former investigations. One of us and C. A. Schunck have already shown<sup>2)</sup> that the baryum sediment of chlorophyll solutions obtained according to Hartley yields when treated with hydrochloric acid a substance showing six absorption bands, which formerly has been

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 350, 1.

<sup>2)</sup> Journ. Chem. Society 1900, 1080.

looked upon as characteristic of phyllotaonine. According to our latest<sup>1)</sup> researches this spectrum is due to a mixture of phyllotaonine and allophyllotaonine. If instead of the baryum compound of alkachlorophyll the potassium salt prepared at ordinary temperature is used, the reaction with hydrochloric acid takes place on analogous lines but the allophyllotaonine is the chief product of reaction. Alkachlorophyll prepared at elevated temperatures yields also allophyllotaonine but the reaction is more complicated, a considerable amount of byproducts being formed.

The preparation of the potassium salt of alkachlorophyll was carried out as follows: a double alcoholic extract (96% alcohol) of nettle leaves was treated with such an amount of potassium hydrate that a 2% solution resulted. After some time there was deposited a brown substance, soluble in water, already often described by chlorophyll investigators. From this sediment the green solution has been poured off and treated for a short time with a current of carbon dioxide. This caused the precipitation of a large amount of the potassium salt of alkachlorophyll in the form of a dark green powder. After filtering the filtrate was treated with calcium chloride or baryum chloride and in this manner the remainder of the green colouring matter obtained in the form of a baryum or calcium compound.

30 gr. of the potassium salt which contained a small amount of potassium carbonate were introduced by degrees into 350 cm<sup>3</sup> of hydrochloric acid of 1.19 spec. gravity. The dark green solution was left at ordinary temperature for two days and then poured into a large amount of water. The whole was next neutralized with sodium carbonate, care being taken that the temperature of the liquid did not rise above 25°. The sediment produced was then filtered off, thoroughly washed with water and finally dried at 100°. The product dissolved easily in chloroform, not so readily in ether, showing the spectrum of allophyllotaonine. We converted it into phyllotaonine by dissolving in boiling 1/2% sodiumhydrate solution, cooled the liquid to ordinary temperature, acidulated with acetic acid and extracted the colouring matter with ether. The filtered ethereal solution was next extracted with a 6% hydrochloric acid which dissolved the phyllotaonine, leaving brown impurities

1) I. c.

in the ether. The hydrochloric acid solution was next neutralized with sodium carbonate and the free colouring matter again taken up by ether. The ethereal solution was finally evaporated to dryness. The residue represented allophyllotaonine which originated from phyllotaonine under the influence of the elevated temperature. Allophyllotaonine may be crystallized from alcohol. We have at present a larger amount of this chlorophyll derivative at our disposal and we will shortly give a thorough description of its composition and properties.

The conversion of allophyllotaonine into substances which we hold to be identical with Willstätter's phytorhodines takes place under the following conditions.

One part of allophyllotaonine and about 50 parts of a 20% solution of HCl in alcohol were heated for six hours on a waterbath. The original green colour changes very gradually into an olive green and as soon as this stage is reached the further transformation, characterised by a reddish brown colour, takes place rapidly. The product of reaction is poured next into a large amount of cold water and the acid neutralized by adding a solution of sodium hydrate, care being taken that the temperature of the liquid does not rise above 20°. The colouring matters are now extracted by ether and divided into two fractions, a soluble one in alkalis and an insoluble one. To this end the ethereal solution has been extracted with a weak sodium hydrate solution, and after separating the alkaline layer from the ethereal one, the former acidulated with a small excess of acetic acid and extracted with ether. The ethereal solution containing the colouring matters possessing acid properties were next treated successively with a 2½%, 5%, 7½% and 10% hydrochloric acid. The two weaker acids dissolved generally little of coloured substances, the two stronger acids took up a larger amount. Sometimes the colouring matters with acid properties divided about equally between the hydrochloric acids named. The chief ethereal solution did not contain after this treatment any amount of colouring matter worth speaking of.

The ethereal solution containing colouring matters devoid of acid properties was divided similarly into four portions of substances with varying basic intensities, by shaking it successively with 2%, 5%, 10% and 12% hydrochloric acid solutions. The former two solutions took up also in this case but little of the colouring

matters, whereas the stronger acids got coloured considerably. The various fractions of the colouring matters obtained were next worked up in the same manner, viz. they were diluted with water and extracted with ether. The nonacid colouring matters dissolving in 10 and 12 $\frac{1}{2}$ % hydrochloric acids crystallized very well from ether. The general properties of the substances obtained agree with those described by Willstätter for phytorhodines. Especially convincing for the supposed identity of the above transformation products of allophylloaonine and the phytorhodines would be the identity of their absorption spectra. The phytorhodines have up to now not been studied in this respect, and in order to establish the supposed identity of both colouring matter groups definitely we have prepared the phytorhodines according to Willstätter's prescriptions and compared them with our allophylloaonine derivatives spectroscopically.

The mixture of reddish brown colouring matters obtained from the calcium chloride precipitate<sup>1)</sup> was first of all divided into substances soluble in weak sodiumhydrate solution and insoluble in it. The former ones were taken up in ether and treated with a 2 $\frac{1}{2}$ %, 5%, 7 $\frac{1}{2}$ %, 10% and 12% hydrochloric acid. The two weaker acids dissolved considerable quantities of colouring matters, the stronger ones took up but a small amount. The colour of these solutions is green, with a bluish tint. By diluting the acids solutions with water and shaking up with ether these phytorhodines were obtained in the free state. The colour of the ethereal solution was cherry red.

The absorption spectra of the colouring matters obtained from the 7 $\frac{1}{2}$ %, 10% and 12% fractions were quite identical in every respect. According to their intensity the five bands observed may be placed in the following order:

$$IV > V > I > III > II.$$

The 3<sup>d</sup> band is a complex one, resembling a band of the phylloporphyrine spectrum. Its more refrangible part is almost as dark as band I. Very concentrated solutions show still a sixth band in the yellow part of the spectrum which may be designated as II<sup>a</sup>. The position of the bands caused by the colouring matter taken up by 7% or 10% hydrochloric acid and dissolved in ether is characterised by the following wave lengths:

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. 350. 1.

	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:6
I	$\lambda$ 671 — $\lambda$ 651	$\lambda$ 669 — $\lambda$ 655.5	max. 661
II	$\lambda$ 637 — $\lambda$ 629	$\lambda$ max. 635	—
III	$\lambda$ 590 — $\lambda$ 570.5	a shadow from $\lambda$ 585 $\lambda$ 581 — $\lambda$ 574	max. 577
IV	$\lambda$ 554 — $\lambda$ 532		$\lambda$ 551 — $\lambda$ 540
V	$\lambda$ 517 — $\lambda$ 486	$\lambda$ 516 — $\lambda$ 496	„ 504

The colouring matter taken up by a 2.5% acid and dissolved in ether shows the first band much weaker than the two former substances, and band V is darker than IV. The bands must therefore be placed according to their intensities in the following order:

$$V > IV > III > I = II.$$

The position of the bands shown by an ethereal solution, whose concentration corresponded to solution A of the former colouring matter is given by the following wave lengths:

I	$\lambda$ 663 — 653
II	$\lambda$ 637 — 626
III	$\lambda$ 594 — 571
IV	$\lambda$ 556 — 532
V	$\lambda$ 518 — 483.5.

The colouring matter isolated from the fraction in 5% hydrochloric acid showed an analogous spectrum. A difference was noted only in the relative intensity of the two first bands. Band I appeared here stronger than band II.

The phytorhodine ethers contained in the ethereal solution which was left after treating the original extract with weak alkalies, was treated with the view of isolating various ethers with acids of 2½%, 5%, 7.5%, 10% and 12% HCl. The two weakest acids took up but a small amount of colouring matters, whereas the stronger ones took up considerable quantities. The free colouring matters were obtained from the acid solutions by adding water and extracting with ether. The absorption spectra of the solutions obtained reminded closely of the spectra of the free phytorhodines. The first band in the red appeared in the stronger basic fractions less pronounced than in the less basic fractions, otherwise the spectra were quite similar. The measurement of the bands of the

ethereal solution obtained from the 7½% acid fraction gave the following results:

Band I	$\lambda$ — 671 — 653
" II	$\lambda$ — 638 — 630
" III	$\lambda$ — 594 — 570·5
" IV	$\lambda$ — 555·5 — 532
" V	$\lambda$ — 520 — 486.

According to their intensities they may be placed in the following order:

$$IV > V > III > I > II.$$

The bands produced by the ethereal solution obtained from the 10% acid fraction show exactly the same relations. Measurement gave:

	A. Concentration 1,	B. Concentration 1:3,	C. Concentration 1:6
Band I	$\lambda$ 671 — 653	max. $\lambda$ 660	
" II	$\lambda$ 637·5 — 631	max. $\lambda$ 633	
" III	$\lambda$ 590 — 570	{ shadow from $\lambda$ 585 $\lambda$ 578 — 573	max. $\lambda$ 576
" IV	$\lambda$ 554 — 533	$\lambda$ 550·5 — 539	" $\lambda$ 545
" V	$\lambda$ 518 — 487·5	$\lambda$ 512 — 493	" $\lambda$ 506

Band III in concentration *B* is a so called double band, corresponding to a similar band of phylloporphyrine. It is however rather difficult to place the more refrangible edge of the shadow, and therefore we give only the position of its less refrangible edge.

The ethereal solution obtained from the 12% acid fraction shows the band I still stronger than the foregoing solution, and the bands must be placed according to their relative intensities in the following order:

$$IV > V > I > III > II.$$

A concentrated solution gave the following wave lengths:

Band I	$\lambda$ 677 — 652
" II	$\lambda$ 638 — 632
" III	$\lambda$ 592·5 — 572
" IV	$\lambda$ 554 — 533
" V	$\lambda$ 518 — 485·5.

The ethereal liquid left after extracting the phytorhodine ethers with a 12% hydrochloric acid possesses a brown colour and its absorption spectrum is chiefly characterized by a dark band in the red corresponding in position to the first band of all the foregoing solutions. A direct measurement of it gave  $\lambda$  682 —  $\lambda$  650. Besides this band the solution shows still 3 bands which are however extremely faint. The presence of this band in the residual ethereal solution and the fact that the various examined colour solutions show the band in the red with various intensities (strongest the less basic substances) made it probable that the first band in the red does not in reality belong to the spectrum of the phytorhodines but is due to an impurity. This view has been supported by the fact that although the ethereal solution, obtained by working up of the fraction in 12% acid, shows the first band in the red very strongly, crystals deposited from this solution after being redissolved in pure ether did not show traces of this band. The crystals mentioned dissolve but difficultly in ether, but by prolonged boiling them with this solvent on a water bath sufficiently concentrated solutions may be obtained which permit of exact measurements of the absorption bands being taken. The absorption bands of these substances are identical in position with the bands shown by a crystallized body obtained under exactly the same conditions from the potassium salt of alkachlorophyll. The measurements of these bands will be given later on.

The alcoholic acid solutions of the above colouring matter show quite different absorption spectra than the neutral ones. Their colour is reddish violet and the number of absorption bands amounts in the less refrangible part of the spectrum to three. One of them is situated in the red, the second in the orange and the third, very broad one, between the sodium line and the thalium line. The two last bands appear in all examined solutions and retain their relative intensities, whereas the first one varies in its intensity according to the more or less strongly pronounced basic character of the examined substance. The colouring matter obtained by working up the 2½% acid fraction does not show in acid alcoholic solution the first band at all, the colouring matter obtained from the fraction in 7.5% acid shows this band distinctly but it is less pronounced than band II. The substance isolated from the fraction in 10% acid shows the band in the red still more distinctly, it is even

broader than band II but less strong. Finally the colouring matter characterized by the property to dissolve in a 12% acid possesses a band in the red which is even stronger and somewhat broader than band II.

The measurement of the position of the bands gave the following results:

**Colouring matters soluble in alkalis.**

Basicity: 2.5% HCl

solvent: 1% HCl in alcohol.

	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:6
Band I	$\lambda$ 618 — 604	I $\lambda$ 617 — 605	max. 611.5
" II	$\lambda$ 589 — 551	II a $\lambda$ 587 — 574	" 581
		II b $\lambda$ 569 — 555	" 563

**Colouring matters soluble in 7% and 10% HCl acids.**

	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:6
Band I	$\lambda$ 650 — 633	I $\lambda$ 649 — 637	max. $\lambda$ 644
" II	$\lambda$ 618 — 605	II $\lambda$ 617 — 606	" 610
" III	$\lambda$ 591 — 550	III a $\lambda$ 588 — 576	" 581
		III b $\lambda$ 571 — 555	" 562

**Colouring matter soluble in 12% HCl.**

	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:6
Band I	$\lambda$ 653 — 633	I $\lambda$ 651 — 636	max. $\lambda$ 644
" II	$\lambda$ 618 — 605	II $\lambda$ 617 — 607	" 610
" III	$\lambda$ 589 — 548	III a $\lambda$ 586 — 577	" 580
		III b $\lambda$ 569 — 557	" 560

**Colouring matters insoluble in alkalis.**

solvent: 1% HCl in alcohol

	soluble in 7% HCl	soluble in 10% HCl	soluble in 12% HCl
Band I	$\lambda$ 645 — 631	$\lambda$ 649 — 633	$\lambda$ 650 — 632
" II	$\lambda$ 617 — 602	$\lambda$ 618 — 603	$\lambda$ 616 — 602
" III	$\lambda$ 587 — 550	$\lambda$ 590 — 552	$\lambda$ 587 — 548

III > II > I

III > II > I

III > I = II

The colouring matter soluble in 2.5% HCl does not show band I. On further dilution band III undergoes a change similar in cha-

racter to the change of the third bands shown by the colouring matters soluble in alkalis. It may be pointed out that in the greenish blue part of the spectrum in all cases a very faint band appears in the more concentrated solution. Its position we ascertained in the case of a crystallized product (see below).

The absorption spectra of the colouring matters formed by Willstätter's reaction from the potassium salt of alkachlorophyll are quite similar to those shown by the substances produced from the calcium chloride sediment, as will be seen from the following measurements:

**Ethereal solutions of colouring matters soluble in alkalis  
and in 2½% HCl.**

	A. Concentration 1	B. Concentration 1 : 2	C. Concentration 1 : 3
Band I	$\lambda$ 667 — 650	$\lambda$ 667 — 655	
„ II	$\lambda$ 637 — 627	max. $\lambda$ 632	
„ III	$\lambda$ 593 — 573	$\lambda$ 588 — 572	$\lambda$ 585 — 572
„ IV	$\lambda$ 553 — 533	$\lambda$ 551 — 537	$\lambda$ 549 — 538
„ V	$\lambda$ 519 — 491	$\lambda$ 516 — 493	$\lambda$ 513·5 — 496·5

The last named concentration does not show the two first bands with sufficient distinctness.

According to their intensity the bands may be placed in the following order:

$$V > IV > III > II = I.$$

In this respect the fraction in 2½% acid shows a marked difference from the colouring matters taken up by 7, 10, and 12% acids. In the absorption spectra of these latter substances band IV is the strongest. Quite the same relations have been found in the case of colouring matters isolated from the calcium chloride sediment.

**Ethereal solution of colouring matter soluble in alkalis  
and in 5% HCl.**

	B. Concentration 1	C. Concentration 1 : 2
Band I	$\lambda$ 673 — 654	Band I max. $\lambda$ 662
„ II	max. $\lambda$ 632	
„ III	$\lambda$ 587 — 573	Band III max. $\lambda$ 582
„ IV	$\lambda$ 550·5 — 538·5	„ IV „ $\lambda$ 554·5
„ V	$\lambda$ 517 — 504	„ V „ $\lambda$ 507

The colouring matters of this series insoluble in alkalis, and soluble in 10% and 12% hydrochloric acid, crystallize from ether easily. Alcohol dissolves them also with difficulty, chloroform easily. The original ethereal solution (fraction in 10% acid) from which the crystals were afterwards deposited, causes in the spectrum 5 bands, their position corresponds to the following wave lengths:

A. Concentration 1		B. Concentration 1:3		C. Concentration 1:6	
Band		Band			
I	$\lambda$ 671 — 658	I	max. $\lambda$ 659		
II	$\lambda$ 642 — 631	II	max. $\lambda$ 636		
III	$\lambda$ 594 — 574	III	{ shadow from $\lambda$ 585 $\lambda$ 580 — 572	III	max. 579
IV	$\lambda$ 557 — 538	IV	$\lambda$ 552 — 550	IV	" 544.5
V	$\lambda$ 520 — 489	V	$\lambda$ 514 — 495	V	" 507

The band III is split in concentration B into two bands, it is however difficult to measure the more refrangible edge of the weaker one.

The colouring matter isolated from the 12% acid fraction causes quite analogous absorptions, but the first band is even darker and broader than in the foregoing colouring matter. The ethereal solution of this fraction deposits after some time beautiful crystals which dissolve with difficulty in ether. These latter solutions do not show the band in the red, which appeared in the original ethereal solution from which the crystals were deposited.

#### Ethereal solution of crystals obtained from the 12% acid fraction.

A. Concentration 1		B. Concentration 1:3		C. Concentration 1:6	
Band		Band			
I	$\lambda$ 644 — 633	I	max. $\lambda$ 638		
II	$\lambda$ 595 — 572	II	{ shadow from $\lambda$ 586 $\lambda$ 582 — 575	II	max. $\lambda$ 576
III	$\lambda$ 558 — 532	III	$\lambda$ 554 — 541	III	" $\lambda$ 549
IV	$\lambda$ 519 — 489	IV	$\lambda$ 517 — 499	IV	" $\lambda$ 512

Band II in concentration B is split up into two; the first of them appears as a „shadow“, the more refrangible edge of which

cannot be ascertained with sufficient accuracy. According to their intensities they may be put in the following order:

$$\text{III} > \text{IV} > \text{II} > \text{I}.$$

Band I is indeed extremely faint.

In alcohol containing some hydrochloric acid the crystals dissolve easily with a reddish violet colour. Concentrated solutions show three bands of which the one situated in the green is extremely faint:

Band I	$\lambda$ 623	—	$\lambda$ 605
" II	$\lambda$ 592	—	$\lambda$ 546
" III	$\lambda$ 523	—	$\lambda$ 515

Scale of intensity  $\text{II} > \text{I} > \text{III}$ .

On further dilution band II splits up into two new bands:

Band I	$\lambda$ 617	—	$\lambda$ 606.5
" IIa	$\lambda$ 590	—	$\lambda$ 580
" IIb	$\lambda$ 571	—	$\lambda$ 557

the third is scarcely visible.

Still another absorption spectrum is shown by the crystals dissolved in a 12% aqueous HCl solution. In this case only two distinct bands are visible:

Band I	$\lambda$ 617.5	—	606
" II	$\lambda$ 573	—	546

on further dilution

Band I	$\lambda$ 615	—	607.5
" II	$\lambda$ 566	—	559.

As regards the absorptions in the ultraviolet all the described colouring matters behave in exactly the same manner. Their neutral ethereal solution cause a strong band situated on the  $\text{Hg} = 405 \mu\mu$  line. A much less distinct absorption band follows in the region of about  $380 \mu\mu$ , besides a total absorption in the extreme ultraviolet.

Having described the optical properties of colouring matters obtained according to the method of Wilstätter and Mieg which these authors call phytorhodines we may now proceed with the

description of the spectra of the red colouring matters obtained by us from allophyllotaonine by the action of alcoholic hydrochloric acid at elevated temperatures.

First of all it is noteworthy that the conversion of allophyllotaonine into phytorhodines takes place much more completely than of alkachlorophyll itself. This follows from the fact that the various fractions of the phytorhodines obtained in this case do not show a band in the red which appears in the crude solutions of the phytorhodines, obtained by the method of their discoverers, and which undoubtedly is caused by an admixture of colouring matters belonging to a quite different group of substances. Such a band appears only, and then it is but very faint, in the 12% acid fraction of the colouring matters which are insoluble in alkalies. The fractions obtained by means of the weaker acids, such as 2.5, 5, 7.5 and 10%, do not show the band. The ability to crystallize is also in this case much greater. The less basic colouring matters, such as dissolve in 10 or 12% crystallize equally well whether obtained by the old method or from allophyllotaonine, but whereas the stronger basic substances such as dissolving in 5 or 7% acid, obtained by the old method must undergo a series of purifications before they begin to crystallize, the corresponding substances obtained from allophyllotaonine crystallize with ease.

In order to prove the identity of the spectra shown by substances of this and the former group the following measurements are quoted.

**Crude ethereal solution of the 12% acid fraction.**

	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:6
Band I	$\lambda$ 663 — 648	max. $\lambda$ 654	
" II	$\lambda$ 638 — 629	" $\lambda$ 634	
" III	$\lambda$ 594 — 569	{ shadow $\lambda$ 585 $\lambda$ 580 — 571.5	max. 575
" IV	$\lambda$ 555 — 532	$\lambda$ 551 — 538	" 544.5
" V	$\lambda$ 519 — 486	$\lambda$ 514 — 497	" 508

According to their intensities the bands may be placed in the following order:

$$\text{IV} > \text{V} > \text{III} > \text{II} > \text{I.}$$

Band III is split up in concentration B into two bands.

## Crude ethereal solution of the 10% acid fraction.

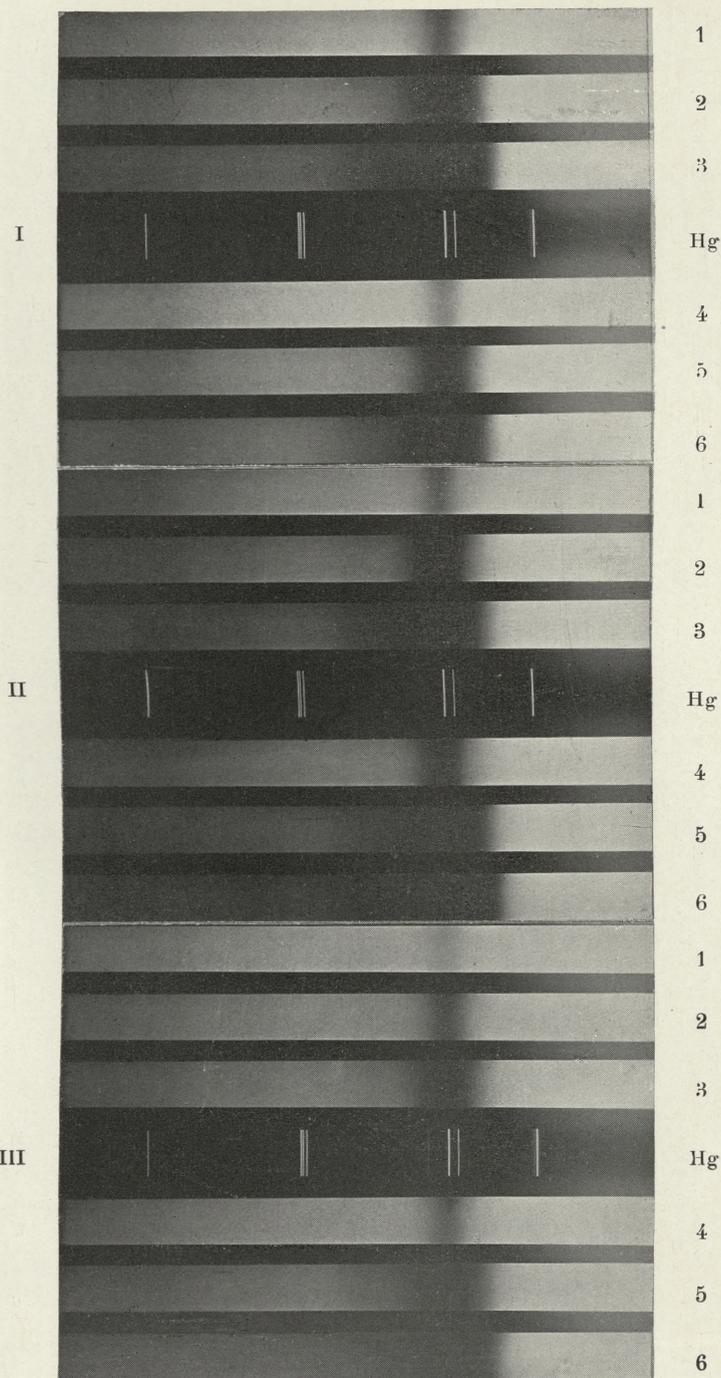
	A. Concentration 1	B. Concentration 1:3	C. Concentration 1:9
Band I	$\lambda$ 644 — 632	max. $\lambda$ 635	
" II	$\lambda$ 593 — 571	II { shadow $\lambda$ 584.5 $\lambda$ 582 — 572	max. $\lambda$ 576
" III	$\lambda$ 555 — 533	III $\lambda$ 550.5 — 540	" $\lambda$ 544.5
" IV	$\lambda$ 519 — 488	IV $\lambda$ 517 — 497	" $\lambda$ 506

Finally measurements may be quoted obtained for two chloroformic solutions of crystals of phytorhodine soluble in 12% hydrochloric acid and of a transformation product of allophyllotaonine, of similar basicity.

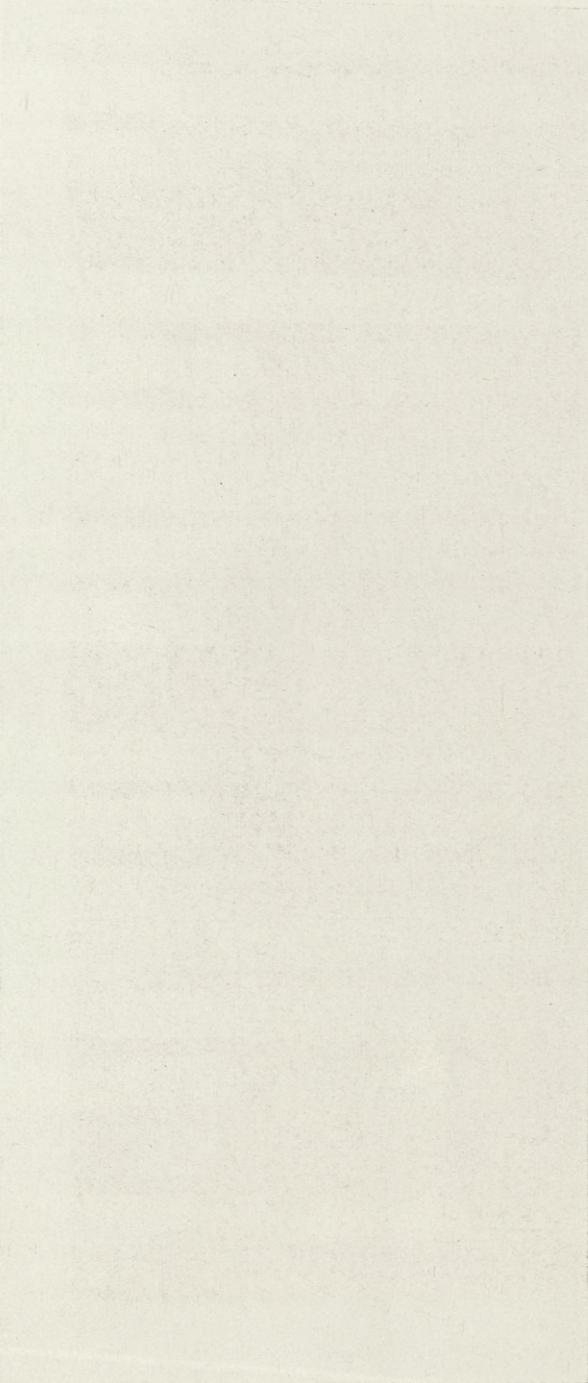
	Allophyllotaonine derivative	Phytorhodine
Band I	$\lambda$ 646 — 639.5	$\lambda$ 647 — 641
" II	$\lambda$ 594 — 574	$\lambda$ 594 — 575
" III	$\lambda$ 565 — 547	$\lambda$ 564.5 — 549.5
" IV	$\lambda$ 524 — 506	$\lambda$ 525 — 507

The absorptions in the ultraviolet caused by the transformation product of allophyllotaonine are exactly the same as the absorptions of phytorhodines and we need not describe them here again. We refer instead to the plates accompanying this paper. They enable also a comparison of the absorption spectra in the more refrangible part of the spectrum of phyllotaonine and allophyllotaonine and the phytorhodines. Whereas the latter cause in ethereal solution only one well defined band in the region between 436  $\mu\mu$  and 334  $\mu\mu$ , allophyllotaonine causes three. One of them is very pronounced and situated in diluted solution on the Hg = 405  $\mu\mu$  line, another past the triplet 366  $\mu\mu$ , and a third in front of the Hg = 334  $\mu\mu$  line. The latter two bands are faint and scarcely visible on the reproductions of the photographs. Chloroformic solutions show these bands more clearly, the strongest band is at the same time shifted somewhat towards the red end of the spectrum. Phyllotaonine shows a similar absorption spectrum in this region. Well defined is only one band just past the Hg = 405  $\mu\mu$  line. Two very faint bands appear past the triplet Hg = 366  $\mu\mu$ .

The results described above show undoubtedly that allophyllotaonine is converted under the influence of acids at higher temperature into substances which are identical with a group of bodies



I.	1, 2, 3.	Phytorhodineether	from	Ca-Alkachlorophyll,	Fraction in	$7\frac{1}{2}\%$	HCl.
	4, 5, 6.	"	"	"	"	$2\frac{1}{2}\%$	"
II.	1, 2, 3.	"	"	"	"	$12\frac{1}{2}\%$	"
	4, 5, 6.	"	"	"	"	10	"
III.	1, 2, 3.	Phytorhodine	"	"	"	10	"
	4, 5, 6.	"	"	"	"	$12\frac{1}{2}\%$	"
		all dissolved in ether.					

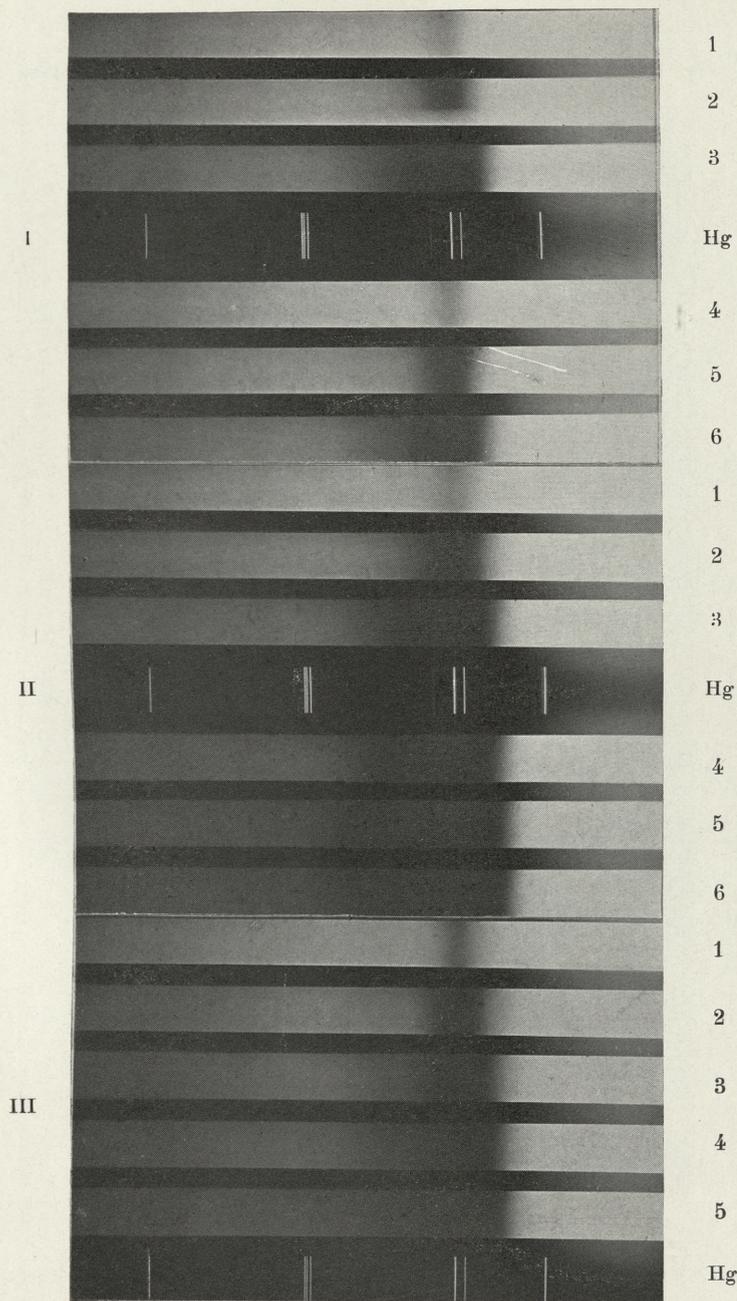


I

II

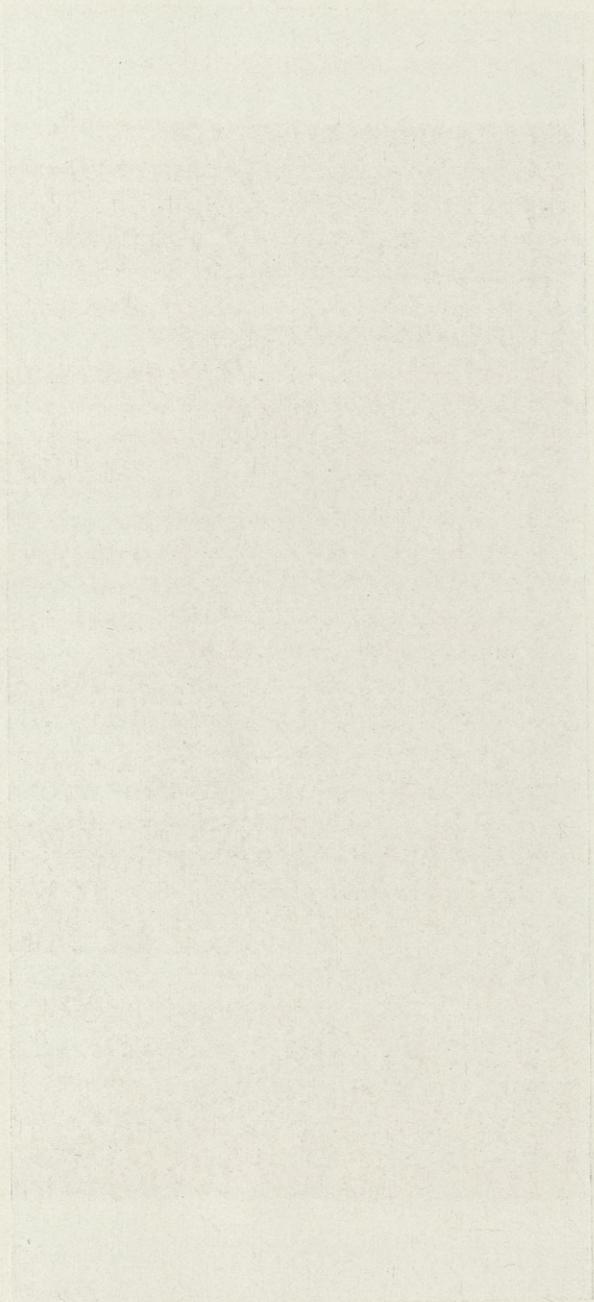
III

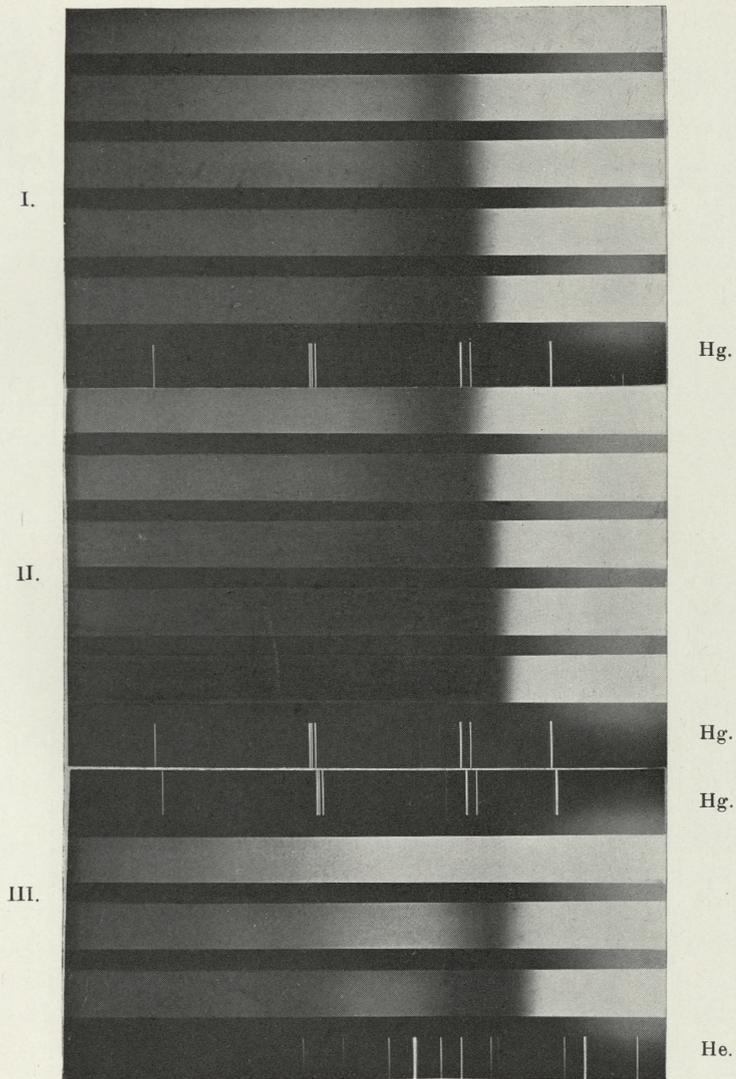




- I. 1, 2, 3. Phytorhodine from K-alkachlorophyll, Fraction in  $2\frac{1}{2}\%$  HCl.  
 4, 5, 6. " " " " 5 " "  
 II. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Phytorhodine " "  $7\frac{1}{2}$  " "  
 III. 1, 2, 3, 4 5. Phytorhodineether " " 10 " "  
 all dissolved in ether.

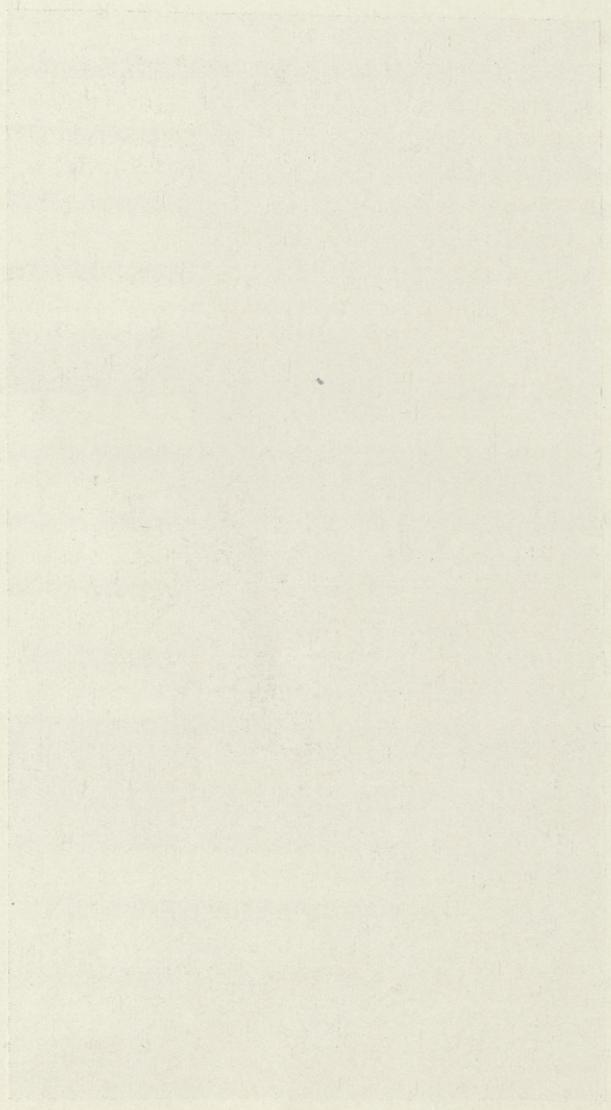
T. Koźniewski et L. Marchlewski.





- I. Phyllotaonine in ether.
- II. Allophyllotaonine in ether.
- III. Allophyllotaonine in chloroform.

*T. Koźniewski et L. Marchlewski.*



11  
11  
11  
11  
11

The following is a list of the names of the members of the Society of Medicine, 1908.

Members of the Society of Medicine, 1908.



discovered by Willstätter and Mieg and named „phytorhodines“. It follows therefore that the transformation of alkachlorophyll into the latter substances takes place in two stages, the first being the formation of phyllotaonine. Phyllotaonine and allophyllotaonine are substances which stand much closer to their parent substance than the phytorhodines.

A very marked difference exists in the behaviour of phyllotaonine and the phytorhodines towards alkalies at high temperatures. Whereas phyllotaonine is the best starting material for the preparation of phylloporphyrine, phytorhodines do not yield that substance when heated with alkalies to 200° C under pressure.

Our next communication on this subject will deal with the composition of phyllotaonine and the phytorhodines obtained from it.

- 
20. *O przemianie chlorofilu pod wpływem kwasów. — Über die Umwandlung des Chlorophylls unter dem Einfluss von Säuren.* Mémoire de MM. **LAD. HILDT, L. MARCHLEWSKI** m. t. et **J. ROBEL.**

(Planches X, XI, XII, XIII).

#### Historisches.

Die von Einem von uns für den VIII-ten Band des Handbuches der organischen Chemie von Roscoe-Schorlemmer-Brühl<sup>1)</sup> verfaßte Monographie über Chlorophyll schließt mit einem „Überblick“, aus welchem wir folgende Sätze zitieren wollen:

„Chlorophyll wurde frei von irgend welchen gefärbten Beimengungen dargestellt; es ist unbekannt, inwieweit das erhaltene Produkt durch farblose Beimengungen verunreinigt ist. Die Frage, ob Chlorophyll zu den Lezithinen zu zählen ist oder nicht, ist noch als offen zu bezeichnen, um so mehr als auch die bis jetzt benutzte Methode der Reindarstellung des Phylloxanthins (welches sich angeblich wie ein Lezithin verhält<sup>2)</sup>) keine Garantie der Abwesenheit von beigemischten farblosen Lezithinen gewährt.

„Unter dem Einfluß von Säuren wird die Chlorophyllmolekel so

<sup>1)</sup> Verlag von Vieweg & Sohn, Braunschweig 1901.

<sup>2)</sup> Bode. Bot. Centralbl. 20, 227.

weit verändert, daß ein Alkalizusatz Chlorophyll nicht mehr regenerieren kann. Als erstes Säureeinwirkungsprodukt ist Phylloxanthin zu betrachten, als weiteres Phyllocyanin. Letzteres entsteht aus dem ersteren, es bleibt aber noch zu erklären, warum die Umwandlung des Chlorophylls in Phyllocyanin über Phylloxanthin weit leichter, wie es scheint, stattfindet, als die Bildung des Phyllocyanins aus dem Phylloxanthin. Beim Lösen des Phyllocyanins in Alkalien oder dessen Erhitzen mit Säuren entsteht Phyllotaonin. Dieser Schluß stützt sich vor der Hand hauptsächlich auf spektroskopische Beobachtungen und muß durch eingehende Studien erhärtet werden,

„Siedende Alkalien zersetzen Chlorophyll und liefern dabei Alkachlorophyll, welches bei der Säureeinwirkung nicht Phylloxanthin oder Phyllocyanin, sondern Phyllotaonin, resp. seine sog. Äther ergibt. Alkachlorophyll steht in keiner einfachen Beziehung zum Phyllocyanin, letzteres läßt sich nicht in das erstere durch Alkalizusatz, ersteres nicht in letzteres durch Säurezusatz überführen. Baryumhydrat, zu Chlorophyll zugesetzt, verursacht eine Veränderung des Chlorophylls. Die Beziehung des entstehenden Körpers zum Alkachlorophyll ist noch unklar.

„Ob die sog. Äther des Phyllotaonins wirklich diese Bezeichnung beanspruchen können, ist zwar sehr wahrscheinlich aber noch nicht bestimmt bewiesen. Die Hauptstütze dieser Annahme ist die, daß das Azetylphyllotaonin, welches seiner Bildung nach diesen Namen mit vollem Rechte beanspruchen kann, ein ganz analoges spektroskopisches Verhalten aufweist.

„Phyllocyanin liefert, bei nicht zu hohen Temperaturen mit Alkalien erhitzt, Phyllorubin, bei hohen Phylloporphyrin, welches bei höheren Temperaturen auch direkt aus Phyllocyanin entsteht. Phylloporphyrin und Hämatorphyrin sind chemisch nahe verwandte Körper. Es wird angenommen, daß die beschriebenen Körper sämtlich Derivate einer und derselben Substanz sind. Streng genommen, wird diese Annahme erst dann begründet erscheinen, wenn das rein isolierte Chlorophyll dieselben Produkte liefert wie die Chlorophyllderivate. Endlich wurde nachgewiesen, dass Chlorophyllderivate bei trockener Destillation bei Anwesenheit von Zinkstaub Pyrrol, bzw. dessen Homologe liefern“.

Seit jener Zeit konnte Einer von uns infolge des zeitweisen Überganges in die Technik und später infolge amtlicher Beschäftigungen und des hiedurch verursachten Zeitmangels mit dem faszinie-

renden Problem der Chemie des Chlorophylls sich nur gelegentlich beschäftigen. Es gelang aber doch in einigen weiteren Punkten Klarheit zu schaffen, und zwar vor allem dank den Untersuchungen von Nencki über den Blutfarbstoff, an dessen Chemie durch die bewiesene nahe Verwandtschaft des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins die Chemie des Chlorophylls sich anlehnte. Zunächst gelang es nachzuweisen<sup>1)</sup>, daß das Hämopyrrol, wie zu erwarten war, nicht nur aus Blutfarbstoffderivaten, sondern auch aus Chlorophyllderivaten, speziell aus Phyllocyanin gewonnen werden kann. Die Identifizierung beider Produkte war zwar damals vielleicht nicht mit genügender Genauigkeit geschehen; sie stützte sich auf die Zusammensetzung des Doppelsalzes des Hämopyrrols mit Quecksilberchlorid, einer Verbindung, die ohne besondere Reinigungen zur Analyse gelangen mußte, aber die sonstigen Eigenschaften beider Produkte sind in allen Stücken identisch, so daß an der Identität beider auf Grund der damals beschriebenen Versuche nicht zu zweifeln war. Einer von uns bemühte sich jedoch, weitere, präzisere Reaktionen zum Nachweis der Identität zu finden, welche gleichzeitig den Zweck hatten, die Pyrrolnatur des Hämopyrrols außer Zweifel zu setzen, zumal von anderer Seite<sup>2)</sup> die Möglichkeit diskutiert wurde, ob dieser Körper nicht etwa Hexahydroisindol sei. Einer von uns konnte mit seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> nachweisen, daß Hämopyrrol leicht mit Diazoniumsalzen reagiert, ein Umstand, welcher mit der Hexahydroisindolkonzeption nicht gut in Einklang zu bringen war, hingegen von der Pyrrolhypothese direkt gefordert wurde. Seit jener Zeit hat Küster<sup>4)</sup> seine Annahme fallen lassen und die Pyrrolkonzeption seinerseits unterstützt, nachdem es ihm gelungen war durch Anwendung der Oxydation, welche ihm im Gebiet der Häminforschung so schöne Resultate gegeben hatte, nachzuweisen, daß Hämopyrrol in Methyl-äthyl-maleinsäureanhydrid übergeführt werden kann, sich also ebenso verhält wie andere Pyrrolhomologe nach früheren Versuchen von Plancher<sup>5)</sup>. Danach wäre

1) Nencki und Marchlewski. Dieses Bull. 1901.

2) Küster. Zeitschrift für angew. Chemie. 19, Heft 6.

3) Marchlewski mit Goldmann, Hetper, Mostowski, Retinger. Dieses *Bulletin* 1905, 279, 1906, 13. u. Zeitschrift f. physiologische Chemie 45, 182, 51, 464 (1907).

4) Ber. 40, 2017 (1907).

5) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 13, I 489.

Hämopyrrol als  $\beta_1 \beta$ -Methyl-äthyl-pyrrol anzusprechen, während die Analysen des oben erwähnten Azofarbstoffes viel besser auf Methylpropyl-pyrrol passen. Die Eigenschaften des Chlorhydrates des Hämopyrrol-diazo-dibenzols sind sehr charakteristisch, und es konnte auch zur Identifizierung des aus Phyllocyanin erhaltenen Produktes dienen. Die einschlägigen Versuche, die leider noch nicht abgeschlossen werden konnten, zeigen in der Tat, daß auch das Chlorophyll-pyrrol mit Diazoniumsalzen reagiert und ein ganz analoges, höchstwahrscheinlich identisches Produkt, wie das Hämopyrrol liefert.

Eine weitere Phase in der Chlorophyllforschung wurde durch eine Entdeckung auf dem Gebiet der Blutfarbstoffforschung, nämlich die des Mesoporphyrins durch Nenekı und Zaleski<sup>1)</sup> veranlaßt, während welcher nachgewiesen werden konnte<sup>2)</sup>, daß speziell auf Grund des Verhältnisses dem Brom gegenüber Phylloporphyrin dem Mesoporphyrin noch näher steht als dem Hämatoporphyrin, und durch die Tatsache, daß Phylloporphyrin bei der Oxydation Hämatinsäure liefert<sup>3)</sup>.

Die Entdeckung des Phylloerythrins<sup>4)</sup> und der Beweis<sup>5)</sup>, daß dieser prächtig krystallisierende Körper mit dem Cholehämatin von Mac-Munn, bezw. mit dem Bilipurpurin<sup>6)</sup> von Löbisch identisch ist, bildete einen kleinen Beitrag zur Aufklärung der Umwandlung des Chlorophylls im tierischen Organismus.

Besonders möchten wir einen weiteren Beweis<sup>7)</sup> der nahen Verwandtschaft des Hämatoporphyrins und Phylloporphyrins hervorheben, welcher durch die Tatsache geliefert wird, daß Phylloporphyrin unter bestimmten Bedingungen in ein eisenhaltiges Derivat umgewandelt werden kann, welches sich spektroskopisch genau wie das Teichmann'sche Hämın verhält.

Ehe wir zur Besprechung unserer letzten Resultate übergehen, sei uns gestattet, auf eine Reihe von bedeutenden Arbeiten über Chlorophyll zu verweisen, welche wir Willstätter<sup>8)</sup> verdanken.

1) Ber. 1901, 997.

2) Marchlewski. Dieses *Bulletin* 1902, 223.

3) Marchlewski. Ebendas. 1902, 1.

4) -- Ebendas. 1903, 636.

5) -- Ebendas. 1904, 276.

6) -- Ebendas. 1904, 505.

7) Marchlewski. *Biochem. Zeitschrift* 3, 302 (1907).

8) Liebigs *Annalen*. 350, 1, 48; 354, 205; 358, 205. 267.

Diese bilden zum Teil eine Bestätigung des Hauptresultates der Versuche von Schunck und Schunck und Eines von uns, welche nämlich die chemische Verwandtschaft des Blut- und Blattfarbstoffes nachgewiesen haben, sowie auch eine Bestätigung des Beweises der grundverschiedenen Umänderungen, welche Chlorophyll unter dem Einfluß von Säuren und Alkalien erleidet. Die Ansichten bezüglich dieses letzten Punktes waren sehr verschieden, und wir ersparen es uns hier, ausführlich auf die vielen harten Kämpfe hinzuweisen, die ausgefochten werden mußten, um die Sache zu erledigen<sup>1)</sup>. Die leichte Zersetzlichkeit des Chlorophylls zwang uns immer frisches Material in Arbeit zu nehmen, da man nur auf diese Weise den Argumenten unserer Gegner entgegentreten konnte, daß die von uns erhaltenen Resultate nicht vergleichbar seien. Wie sehr die erhaltenen Resultate von der Behandlungsart des Ausgangsmaterials abhängig sind, zeigen übrigens Willstätters Angaben sehr deutlich. Während die von ihm und seinen Mitarbeitern aus schon durch Pflanzensäuren bereits veränderten Pflanzenextrakten erhaltenen Phytochlorine im Maximum etwa 9% Stickstoff enthalten, gab ihnen das sog. Phäophytin, welches aus möglichst wenig veränderten Chlorophyllextrakten durch Oxalsäurezusatz erhalten worden war, unter analogen Bedingungen ein Phytochlorin von derselben Basizität, welches nahezu 11% Stickstoff enthielt, und inwieweit die spektroskopischen Verhältnisse dieser Substanzen differieren, ist vorläufig noch unbekannt. Es erschien bei der Bearbeitung der Anfänge der Chlorophyllechemie also jedenfalls notwendig, die Arbeit mit möglichst wenig veränderten Chlorophylllösungen zu beginnen, die aus entsprechenden säurefreien Pflanzen hergestellt waren. Im Gegensatz zu dem Säureeinwirkungsprodukt des Chlorophylls gibt das Alkachlorophyll nach Willstätter nicht Phytochlorine, sondern Phytorhodine, wodurch er die große Differenz in dem Verhalten des Chlorophylls und des Alkachlorophylls von neuem beweist. Die hiebei erzielten Phytorhodine unterscheiden sich sehr auffallend von dem Phylloaonin, welches bei niedriger Temperatur aus Alkachlorophyll gewonnen wird und welches, wie Einer von

<sup>1)</sup> Marchlewski. Untersuchungen über Chlorophyll und seine Derivate. Bot. Zentralblatt **20**, 221 (1899). Zur Chemie des Chlorophylls J. für prakt. Chemie **60** [2] 91 (1899), Fortschritte und Rückschritte auf dem Gebiete der Chlorophyllforschung. Chem. Ztg **23**, Nr. 67 (1899). Schlußbemerkungen zu den Arbeiten von Bode und Kohl über Chlorophyll. J. für prakt. Chemie **61** [2] 47 (1900).

uns mit Koźniewski<sup>1)</sup> gezeigt hat, äußerst leicht in eine andere, optisch scharf sich unterscheidende Abart, das sog. Allophylotaonin übergeht.

Das Alkachlorophyll hat Willstätter weiterhin der Einwirkung von Alkalien bei hohen Temperaturen unterworfen und dabei eine Substanz erhalten, die er Alloporphyrin nennt. Dieselbe Reaktion wurde bereits von Tschirch studiert, und dieser Forscher hat den entstehenden roten Körper Phylloporpurinsäure genannt. Nach der Entdeckung des Phylloporphyrins hat Einer von uns nach Tschirch diese Reaktion wiederholt, wobei es ihm allerdings nur darauf ankam zu untersuchen, ob hier tatsächlich ein Körper entsteht, welcher, wie Tschirch behauptete, dem Chlorophyll viel näher steht als Phylloporphyrin, weil es noch ein Band im roten Teil des Spektrums besitzen sollte. Diese Untersuchung führte zu dem Schluß, daß Tschirch sich in dieser Beziehung geirrt hat, daß der hierbei entstehende Körper nach entsprechender Reinigung ein Spektrum zeigte, welches von Einem von uns mit dem des Phylloporphyrins identifiziert wurde. Willstätter isolierte die Phylloporpurinsäure in größerer Menge und konnte nachweisen, daß obwohl die optischen Eigenschaften derselben denen des Phylloporphyrins analog sind, das sonstige Verhalten dennoch entschieden gegen die Identität beider Substanzen sprach.

Als eine grundsätzlich neue Entdeckung Willstätters auf dem Gebiet der Chlorophyllforschung muß der Beweis angesehen werden, nach welchem Chlorophyll magnesiumhaltig ist. Auch früher wurde allerdings vermutet, daß Magnesium stets im Blattgrün vorhanden ist, einen strikten Beweis gab es jedoch bisher hierfür nicht. Willstätter knüpft an diese Entdeckung eine geistreiche Hypothese über die Rolle des Magnesiums in der Pflanze und meint, die Kohlensäureaufnahme in der Pflanze sei wahrscheinlich ein Prozeß wie die Grignard'schen Synthesen. Dadurch wird wieder die chemische Rolle der Chlorophylle im Assimilationsprozeß diskutabel, was unstreitig von wissenschaftlichem Werte ist. Hingegen vermögen wir das abfällige Urteil Willstätters an Nencki's Hypothese bezüglich der großen biologischen Bedeutung

<sup>1)</sup> Neuerdings haben Koźniewski und Marchlewski gezeigt, daß Allophylotaonin sehr leicht in Phytorhodine übergeführt werden kann. Dieses *Bulletin*, April 1908.

der Entdeckung der Stammverwandtschaft des Chlorophylls und Blutfarbstoffes nicht teilen. Seit jener Hypothese hat sich in der Chlorophyllchemie nichts grundsätzlich geändert, und daß die Pflanze vorwiegend synthetisierend und der Tierorganismus vorwiegend analysierend wirkt, ist ja längst bekannt. Tatsache ist, daß die Werkzeuge des großartigsten Synthetikers und nicht minder mächtigen Analytikers chemisch analog gebaut sind, und wir bewundern das Anpassungsvermögen der Natur, dank welchem grundverschiedene Vorgänge durch analoge Grundsubstanzen ausgelöst werden können. Die Existenz des synthetisierenden Farbstoffes in der Periode der Alleinherrschaft der Pflanzenwelt enthielt bereits die Möglichkeit der Entstehung des analysierenden Komplementärfarbstoffes.

Die obige geschichtliche Skizze erleichtert das Verständnis und erklärt den Zweck unserer weiteren Untersuchungen über das Chlorophyll, deren Resultate wir im nachstehenden mitteilen.

#### Über Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen.

Hoppe-Seyler<sup>1)</sup> war der erste, der das Chlorophyll durch chemische Untersuchung seiner Derivate erforschen wollte. Es gelang ihm durch Konzentration in der Hitze erzeugter Chlorophyllauszüge ein Produkt zu erhalten, das angeblich kristallisierte, durch ziemlich markante optische Eigenschaften ausgezeichnet war und den Namen Chlorophyllan erhielt. Diese Substanz wurde später von verschiedenen Forschern untersucht und Tschirch<sup>2)</sup> gebührt das Verdienst, nachgewiesen zu haben, daß bei der Bildung des Chlorophyllans die Pflanzensäuren eine wichtige Rolle spielen. Artur Meyer<sup>3)</sup> erhielt Chlorophyllan durch direkte Behandlung der Blätter mit Eisessig. Durch analytische Untersuchung des Chlorophyllans erzielte Hoppe-Seyler Resultate, welche in der einschlägigen Literatur viel besprochen wurden, da durch diese scheinbar die Annahme bestätigt wurde, daß Chlorophyll zu den Lezithinen zu zählen ist. Das Chlorophyllan erwies sich nämlich als aschenhaltig und zwar auch phosphorhaltig. Einem von uns erschien dieser Aschenbefund nicht als beweisend<sup>4)</sup>, denn es war durchaus nicht

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physiol. Chemie, 3, 339 (1879), 4, 193 (1880), 5, 75 (1881).

<sup>2)</sup> Untersuchungen über das Chlorophyll. Berlin 1884.

<sup>3)</sup> Bot. Zeit. 1882. 533.

<sup>4)</sup> Vergl. zit. Monographie.

ausgeschlossen, daß dem Farbstoffe farblose Beimengungen anhaften konnten, welche den Aschengehalt bedingen würden. Die angebliche leichte Reinigung des Chlorophyllans durch Kristallisation erscheint in ganz anderem Lichte, wenn man selbst einmal diese „Chlorophyllankristalle“ beobachtet hat. Eine kristallinische Struktur ist bei Chlorophyllanpräparaten überhaupt nicht zu konstatieren. Einer von uns hielt das Chlorophyllan für ein Gemisch von verschiedenen Farbstoffen und verteidigte diese Annahme verschiedenen Angriffen gegenüber. Gegen die Einheitlichkeit des Produktes sprachen verschiedene Umstände, vor allem eine gewisse Variabilität der spektralen Eigenschaften von Präparaten, die aus einer und derselben Pflanze und nach einer und derselben Methode hergestellt waren. Nachdem später Einer von uns mit C. A. Schunck<sup>1)</sup> ausführlich die Hauptresultate Sorby's<sup>2)</sup> über das Vorkommen zweier Chlorophylle hatte bestätigen können, mußten neue Zweifel auftauchen, weil man doch nicht annehmen konnte, daß die Wirkung der Säuren sich auf die Umänderung nur eines der beiden grünen Farbstoffe beschränken wird. Bereits Sorby<sup>3)</sup> hat nämlich die Veränderung seines gelben Chlorophylls unter dem Einfluß von Säuren hervorgehoben, welche allerdings etwas träger verläuft als im Falle des blauen Chlorophylls.

Ein Produkt, welches dem Chlorophyllan sehr ähnlich ist, wurde später von Schunck und dann von Schunck und einem von uns zur Darstellung verschiedener Chlorophyllpräparate benutzt. Dasselbe wurde erhalten, indem Chlorophyllextrakte, welche mit 82% Alkohol hergestellt waren, mit gasförmiger Salzsäure kurze Zeit behandelt wurden. Die gasförmige Chlorwasserstoffsäure wurde einer wässerigen Lösung nur aus dem Grunde bevorzugt, um eine unnötige Verdünnung der Chlorophylllösung, welche eine Abscheidung von Pflanzensäuren und Fetten verursachen würde, zu vermeiden. Es entsteht hierbei eine braunschwarze Fällung, welche sich schnell zu Boden setzt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und optisch sehr an das Chlorophyllan erinnert. Die Substanz wurde von den genannten Forschern für nicht einheitlich gehalten, und sie unterließen es, dieselbe einem gründlichen Studium zu unter-

<sup>1)</sup> Journal of the Chem. Society. 77, 1080 (1900).

<sup>2)</sup> Proc. Roy. Society. 21, 442.

<sup>3)</sup> ebendas.

werfen, umsomehr als Darstellungen aus verschiedenen Pflanzen nicht immer ein gleiches Produkt ergaben. Da dasselbe jedoch als Ausgangsprodukt für Phylloxanthin und Phylloeyanin häufig benutzt wurde, so erhielt es der Kürze wegen den Laboratoriumsnamen Phyllogen. Im vorigen Jahre endlich beschrieben Willstätter und Hocheder<sup>1)</sup> unter dem Namen Phäophytin Substanzen, welche sie durch Einwirkung von Oxalsäure auf konzentr. Chlorophyllextrakte erhielten. Bereits die Darstellungsart sowie auch die Eigenschaften dieser Phäophytine machten es für uns evident, daß diese Substanzen mit den oben erwähnten Salzsäureniederschlägen identisch sind, und da andererseits die „Phyllogene“ in engster Beziehung zum Chlorophyllan stehen, so wurde der Wunsch rege, sämtliche Substanzen durch direkte Beobachtungen zu vergleichen und in dieser Richtung zu einheitlichen Ansichten zu gelangen.

#### Darstellung des Phyllogens aus Ahornblättern.

Zur Darstellung des Phyllogens aus Ahornblättern wurden z. T. Chlorophyllextrakte aus frischem und z. T. aus getrocknetem und dann gepulvertem Material benutzt. Ersteres wurde bei Wasserbadtemperatur mit 82%-igem Alkohol, letzteres in der Kälte mit 96%-igem Alkohol extrahiert. In beiden Fällen wurden Doppelsextrakte hergestellt. Der in Wärme dargestellte Auszug wurde nach dem Erkalten und Filtrieren mit gasförmiger Salzsäure kurze Zeit behandelt und zwar so lange, bis eine deutliche saure Reaktion zu erkennen war, und der gebildete Niederschlag wurde dann auf einem Faltenfilter gesammelt und gründlich mit 82%-igem Alkohol ausgewaschen. Weiteren Reinigungen wurde das Produkt nicht unterworfen, sondern in diesem Zustande mit anderen Präparaten verglichen.

Die kalte Extraktion geschah unter folgenden Bedingungen: 1 kg. getrockneter und auf einer Excelsiormühle gemahlener Ahornblätter wurde mit 3 l. Alkohol von 96% übergossen und das Gemisch zwei Tage lang unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Sodann wurde so viel als möglich Flüssigkeit abdekantiert und der Rückstand in einer hydraulischen Presse unter Anwendung von 300 Atmosphären Druck ausgepreßt. Die erhaltenen Lösungen wurden zusammen-

<sup>1)</sup> Liebigs Annalen 354, 205 (1907).

gegossen und zur Extraktion einer weiteren Portion von 1 kg getrockneter und gemahlener Blätter verwendet. Das zweite Extrakt wurde sodann mit 10%-iger wässriger Salzsäure versetzt, und zwar auf ein Liter Lösung 25 cm<sup>3</sup> Salzsäure. Es bildete sich sofort ein dunkler braunschwarzer Niederschlag, der abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurde. Die weitere Reinigung dieses Niederschlages geschah nach dem von Schunck und Einem von uns bei den Äthern des Phyllotaonins angewendeten Verfahren. Der Niederschlag wurde nämlich in Chloroform gelöst, die Lösung stark konzentriert und sodann mit Alkohol versetzt, wodurch das „Phyllogen“ in Flocken abgeschieden wurde. Auf diese Weise wurde aus je 1 kg Ahornblättern nur 4.8 gr Phyllogen erhalten. Phyllogenpräparate, welche analysiert werden sollten, wurden der obigen Prozedur noch zweimal unterworfen.

Das auf diese Weise gewonnene Phyllogen bildet nach dem Trocknen eine dunkel schwarzblaue Masse, die keine krystallinische Struktur aufweist. Auch bei wochenlangem Verbleiben im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure wird das Präparat nicht spröde, obwohl sein Gewicht mit der Zeit konstant wird. Beim Erhitzen im Kapillarrohr schmilzt es bei 130° C und bildet eine schwarze Flüssigkeit. In Chloroform löst sich das Phyllogen, wie gesagt, äußerst leicht, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem leichter, und es scheidet sich aus letzterem in Pseudokristallen aus, welche in ihrer Gestalt lebhaft an Chlorophyllan und Pringsheim's Hypochlorin erinnern. Scharfe Kanten zeigen dieselben ebensowenig, wie Chlorophyllan. In Äther ist das Phyllogen ziemlich leicht löslich, in Benzol schwerer, in Ligroin vom Siedep. 27° C sehr schwer.

In seinem Verhalten diesen Lösungsmitteln gegenüber unterscheidet es sich durchaus nicht vom Phäophytin Willstätters, welches zu Vergleichszwecken aus derselben Ahornblätterpartie durch Anwendung von Oxalsäure dargestellt wurde. Beide Produkte, das Phyllogen und das Phäophytin, sind überhaupt nicht voneinander zu unterscheiden, was besonders auch durch das Studium der elementaren Zusammensetzung beider Körper, wie auch ihrer spektralen Eigenschaften bestätigt wurde.

Die Elementaranalysen beider Produkte müssen besonders langsam durchgeführt werden. Die für die N-Bestimmung zu verbrennenden Proben müssen sehr genau mit einem großen Überschuß von Bleichromat vermischt werden. Da die Phyllogen- und Phäophytin-

präparate, welche aus Ahornblättern stammen, wie oben bemerkt, durch Trocknen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur auch nach längerer Zeit nicht spröde werden und sich daher nicht gut pulverisieren lassen, wurden die zur Analyse bestimmten Proben direkt in einem kleinen Achatmörser abgewogen und sodann darin mit gepulvertem Bleichromat verrieben. Trotz diesen Vorsichtsmaßregeln ereignete es sich einige Male, daß auch bei sehr langsamer Leitung des Verbrennungsprozesses und trotz der Anwendung von Bleichromat, die Substanz plötzlich eine kleine Menge eines brennbaren Gases abgab, welches dem Stickstoff beigemischt war.

Phyllogen erwies sich übrigens vollständig aschenfrei, ebenso wie Phäophytin, und da es bei der Spaltung mit konz. Salzsäure unter andern Phylloxanthin liefert, so folgt daraus, daß auch diese Substanz aschenfrei zu erhalten ist.

Ein dreimal nach der oben erwähnten Methode gereinigtes Phyllogenpräparat gab bei der Analyse die folgenden Resultate:

- 1) 0.2309 gr Subst. gaben 10.8 cm<sup>3</sup> Stickstoff bei t = 14° C, b = 741.6, entsprechend 5.39% N
- 2) 0.1649 gr gaben 7.7 cm<sup>3</sup> N bei t = 13°, b = 756.6, entsprechend 5.52% N
- 3) 0.2441 gr gaben 11.4 cm<sup>3</sup> N bei t = 13°, b = 737.2, entsprechend 5.37% N
- 4) 0.1874 gr Subst. gaben 0.5132 gr CO<sub>2</sub>, 0.1475 gr H<sub>2</sub>O, entsprechend C: 74.69%, H: 8.81%.
- 5) 0.1153 gr Subst. gaben 0.3162 gr CO<sub>2</sub>, 0.0917 gr H<sub>2</sub>O, entsprechend C: 74.79%, H: 8.90%.

Ganz analoge Resultate gab Phäophytin aus Ahornblättern. Auch diese Präparate wurden dreimal unter Zuhilfenahme der Fällbarkeit der Substanz aus Chloroformlösungen durch Alkohol gereinigt.:

- 6) 0.1218 gr Subst. gaben 0.3333 CO<sub>2</sub> und 0.1038 H<sub>2</sub>O, entsprechend C: 74.63%, H: 8.62%.
- 7) 0.1538 gr gaben 7.0 cm<sup>3</sup> N bei t = 9°, b = 751.9, entsprechend 5.43% N
- 8) 0.1218 gr gaben 6.3 cm<sup>3</sup> N bei t = 14°, b = 725.6, entsprechend 5.75% N.

Hervorgehoben mag auch werden, daß die Zusammensetzung des Phyllogens sich nicht ändert, wenn es der oben erwähnten Reinigungsprozedur noch weiter unterworfen wird. Ein im ganzen fünf-

mal in Chloroform gelöstes und durch Alkohol gefälltes Präparat zeigte die nämliche Zusammensetzung:

0.1212 gr Subst. gaben 0.3316 gr CO<sub>2</sub> und 0.0950 gr H<sub>2</sub>O entsprechend 74.62% C und 8.71% H.

Phyllogen verhält sich also auch in dieser Beziehung dem Phäo-phytin völlig analog, d. h. es ist scheinbar eine einheitliche Substanz, die, aus Chloroformlösungen durch Alkohol niedergeschlagen, sich nicht fraktionieren läßt.

#### Phyllogen aus Akazienblättern.

Die Akazienblätter wurden im Hochsommer gesammelt, bei Abwesenheit von Licht getrocknet und gemahlen. Die Extraktion geschah in der Kälte und wurde übrigens ganz ähnlich wie beim Ahornphyllogen geleitet.

Die Ausbeute war etwas geringer als bei Ahornblättern. Die Reinigung geschah in oben beschriebener Weise. Das erhaltene Produkt war wenig vom Ahornphyllogen verschieden, nur war es weniger klebrig; sonst verhielt es sich physikalisch wie chemisch dem andern ganz analog; Schmp. ca 150°. Zur Analyse wurde es im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konst. Gewicht getrocknet.

- 1) 0.1953 gr Subst. gaben 11.6 cm<sup>3</sup> N bei t = 15°, b = 748.2, entsprechend 6.88% N.
- 2) 0.1709 gr Subst. gaben 9.8 cm<sup>3</sup> N bei t = 15.25°, b = 750.4, entsprechend 6.66% N.
- 3) 0.1537 gr Subst. gaben 9.4 cm<sup>3</sup> N bei t = 16.5, b = 748.8, entsprechend 7.06% N.
- 4) 0.1283 gr Subst. gaben 0.3560 gr CO<sub>2</sub>, 0.0953 gr H<sub>2</sub>O, entsprechend 75.67% C und 8.26% H.
- 5) 0.1737 gr Subst. gaben 0.4766 gr CO<sub>2</sub>, 0.1266 gr H<sub>2</sub>O, entsprechend 74.70% C und 8.14% H.

Die spektroskopischen Verhältnisse des Akazienphyllogens im weniger gebrochenen Teil des Spektrums, wie auch im Ultraviolett, sind denen des Ahornblätterphyllogens ganz analog.

#### Phyllogen aus Ficus-repens-Blättern.

Diese Blätter, die uns leider nur in geringer Menge zur Verfügung standen, liefern ein Phyllogen, welches von den von uns

untersuchten Phyllogenen den höchsten Stickstoffgehalt aufweist und am sprödesten ist. Es wurde auf die übliche Art durch Einwirkung von Salzsäure auf Doppelsextrakte in der Kälte erhalten und durch Fällung seiner Chloroformlösung mit 96%igem Alkohol gereinigt.

Seine Zusammensetzung folgt aus den beigefügten Analysen:

- 1) 0.1154 gr Subst. liefern  $7.2 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ,  $t = 14$ ,  $b = 740.8 \text{ cm}$ , entsprechend  $7.12\% \text{ N}$ .
- 2) 0.1023 gr Subst. 0.2694 gr  $\text{CO}_2$ , 0.0811 gr  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend  $71.94\% \text{ C}$  und  $8.79\% \text{ H}$ .

Sein allgemeiner Charakter stimmt mit dem der anderen Phyllogene genau überein. Es enthält ähnlich wie jene, oder Phäophytine, keine Asche.

#### Chlorophyllan aus Brennesselblättern.

Um zu prüfen ob, wie von vornherein anzunehmen war. Chlorophyllan in naher Beziehung zum Phäophytin und Phyllogen steht, haben wir ein vor mehreren Jahren von Einem von uns dargestelltes Chlorophyllan aus Brennesseln einer genauer Untersuchung unterzogen. Die Darstellung desselben geschah nach der Methode von Hoppe-Seyler. Das vorliegende Präparat war ganz roh und auf den ersten Blick stark mit Pflanzenfetten verunreinigt, die sich zum Teil als zarte, weiße Schuppen dem dunkelblauschwarzen Farbstoff anschniegten. Zunächst wurde versucht, dasselbe nach dem Hoppe-Seyler'schen Verfahren „umzukristallisieren“ und zwar unter Anwendung von Alkohol; allein die aus alkoholischer Lösung beim Erkalten abgeschiedenen Massen machten nicht den Eindruck, daß sie durch den Prozeß reiner geworden wären. Es wurde daher die beim Phyllogen benutzte Methode angewandt. Das Chlorophyllan wurde in Chloroform gelöst und durch ein gehärtetes Filter filtriert. Auf den Falten verblieb eine schwach gefärbte Masse in kleiner Menge zurück. Das Filtrat wurde stark eingeengt und mit 96% Alkohol versetzt. Das auf diese Weise abgeschiedene Chlorophyllan ließ aber immer noch Verunreinigungen erkennen. Es wurde daher von neuem in Chloroform gelöst und wieder durch ein gehärtetes Filter filtriert, das Filtrat stark konzentriert, mit Alkohol gefällt und die Fällung nach dem Abfiltrieren in siedenden Alkohol gebracht. Während des Erkaltes dieser Lösung konnte man die Abscheidung

von hellen Flocken beobachten, diese wurden rasch durch Filtration mittels Faltenfilters entfernt und das alkoholische Filtrat eingeeengt. Beim Erkalten schied sich das Chlorophyllan in sammtschwarzen, nicht zusammenhängenden Körnern ab. Es wurde von neuem in Chloroform gelöst, filtriert, der Chloroform nahezu ganz abgedampft und mit Alkohol gefällt. Dieses Produkt gab nun bei der Analyse folgende Werte:

- 1) 0.1256 gr Subst.  $v = 7.3 \text{ cm}^3 \text{ N}$ ,  $t = 13^\circ$ ,  $b = 744$ , entsprechend  $6.69\% \text{ N}$ .
- 2) 0.1304 gr Subst. 0.3604 gr  $\text{CO}_2$ , 0.1007 gr  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend  $75.23\% \text{ C}$ ,  $8.61\% \text{ H}$ .
- 3) 0.1590 gr Subst. 0.4362 gr  $\text{CO}_2$ , 0.1240 gr  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend  $74.85\% \text{ C}$ ,  $8.70\% \text{ H}$ .

Der Aschengehalt ist äußerst gering und kann vernachlässigt werden: 0.2624 gr gaben 0.0002 gr Glührückstand.

Seinem allgemeinen Verhalten nach ist das auf diese Weise gereinigte Chlorophyllan von dem Phyllogen, also mithin auch dem Phäopytin nicht zu unterscheiden. Sein optisches Verhalten ist mit dem des Phyllogens identisch.

In einer wichtigen Beziehung unterscheidet sich das nach dem oben angegebenen Verfahren gereinigte Chlorophyllan von dem Rohchlorophyllan. Während die ätherische Lösung des letzteren an eine 15%ige Salzsäure beim Schütteln ein wenig Farbstoff mit blau-grüner Farbe abgab, verhielt sich die ätherische Lösung des gereinigten Chlorophyllans einer Säure von obiger Konzentration gegenüber völlig indifferent. Auf diesen Unterschied kommen wir noch im folgenden Abschnitt zu sprechen.

#### Verhalten von Phyllogen, Phäophytin und Chlorophyllan Salzsäure gegenüber.

Phyllogen bildet bekanntlich das Ausgangsprodukt zur Darstellung des Phyllocyanins und Phylloxanthins. Die Bildung dieser Körper erfolgt, wenn man Phyllogen mit konz. Salzsäure behandelt. Von der Länge der Einwirkung der Säure und der Art der Isolierungsmethode hängt die Natur der Spaltungsprodukte in gewissem Grade ab. Am eingehendsten sind bis jetzt zwei Spaltungsprodukte des Phyllogens unter der Einwirkung von Säuren studiert worden, nämlich das Phylloxanthin und das Phyllocyanin. Beide Produkte

sollen demnächst genau beschrieben werden. Hier sei nur darauf hingewiesen, daß Phyloxanthin weit schwächere basische Eigenschaften besitzt als das Phyllocyanin. Ersteres wird seiner ätherischen Lösung erst durch 24%ige Salzsäure in größerer Menge entzogen, während das Phyllocyanin schon in 15%ige Salzsäure übergeht. Da das Phyllogen früher als ein Gemisch dieser beiden Substanzen angesehen wurde, so haben wir jetzt auf Grund des Verhaltens des Phyllogens zur Salzsäure verschiedener Konzentration die Frage nach seiner Einheitlichkeit in dieser Beziehung näher studiert. Es hat sich hiebei herausgestellt, daß Phyllogene verschiedenen Ursprungs sich verschieden verhalten. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß 10 cm<sup>3</sup> einer ätherischen Lösung des Phyllogens, welche in 1 cm<sup>3</sup> 0.0003 gr enthielt, mit 10 cm<sup>3</sup> Salzsäure von verschiedenen Konzentrationen kurze Zeit geschüttelt wurden. Untersucht wurden Phyllogene aus Brennesseln, *Ficus repens*, Ahornblättern und Akazienblättern. Mit Ausnahme des letzterwähnten Phyllogens verhielten sich sämtliche untersuchten Phyllogene einer 15%igen Salzsäure gegenüber indifferent. 20%ige Säure nahm schon etwas mehr Farbstoff auf, 24%ige Säure natürlich noch mehr. Die in dieser Art erhaltenen Lösungen sind allerdings, besonders im Falle der Anwendung einer 20%igen Säure, nur sehr wenig gefärbt und um bessere Vergleichsresultate erzielen zu können, haben wir die Intensität der durch die sauren Lösungen verursachten Absorptionen kolorimetrisch mit Hilfe des König-Martens'schen Apparates im Natriumlicht verglichen. Die erzielten Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

(Siehe Tabelle Seite 276).

Eine besondere Besprechung verdient das Verhalten des Chlorophyllans. Dasselbe gibt, solange es nicht gereinigt ist (siehe oben), an 15%ige Salzsäure ziemlich viel Farbstoff ab, das gereinigte Präparat hingegen, dessen Zusammensetzung oben angegeben wurde, verhält sich ebenso wie das Phyllogen aus derselben Pflanzenart, in diesem Falle das Brennesselphyllogen. Das Rohprodukt enthält also, wie Einer von uns bereits auch früher immer behauptet hat, ein wenig Phyllocyanin (ob es auch Phyloxanthin enthält, ist nicht zu entscheiden) und durch den Reinigungsprozeß, welcher auf der Fällung des Chlorophyllans aus Chloroformlösungen durch Alkohol basiert, wird das in Alkohol löslichere Phyllocyanin entfernt. Erin-

Ursprung des Phyllogens	15% HCl		20% HCl		24% HCl	
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$
Brennesseln . . . . .	—	—	79·95°	69·57°	82·68°	65·51°
Ficus repens . . . . .	—	—	76·86°	71·51°	81·8°	68·32°
Akazienblätter . . . . .	75·15°	73·23°	85·13°	62·95°	93·4°	55·28°
Brennesseln, Phyllogen nach 3- stündigem Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ % Oxalsäurelösung . . . . .	78·25°	72·9°	81·90°	66·49°	88·13°	60·51°
Werte für $\varepsilon$ :						
Brennesseln . . . . .	—	—	0·3226	—	0·5497	—
Ficus repens . . . . .	—	—	0·1561	—	0·4407	—
Akazienblätter . . . . .	0·0556	—	0·7776	—	—	—
Brennesseln erhitzt mit Oxal- säure . . . . .	0·1699	—	0·4852	—	1·2286	—

nert man sich nun des Umstandes, daß Chlorophyllan insofern unter anderen Bedingungen gebildet wird als Phyllogen oder Phäophytin, als es der Wirkung von Wasserstoffionen bei höheren Temperaturen ausgesetzt ist, so gelangt man zu dem Schluß, daß es gelingen muß, die letztgenannten Präparate durch Pflanzensäuren bei erhöhter Temperatur, so zu sagen, in Chlorophyllan umzuwandeln. Und in der Tat zeigt die vierte horizontale Reihe der ersten oben angeführten Tabelle, daß Phyllogen, welches Brennesseln entstammt und drei Stunden lang in  $\frac{1}{2}$ %iger alkoholischer Oxalsäure auf dem Wasserbade erwärmt war, auch 15%iger Salzsäure nach dieser Behandlung aus reiner ätherischen Lösung ziemlich viel Farbstoff abgibt. Ebenso konnten wir uns überzeugen, dass genuines Chlorophyllan, welches den Chloroform-Alkohol-Reinigungsprozeß durchgemacht hat, und dessen ätherische Lösung an 15%ige Salzsäure keinen Farbstoff abgab, diese Eigenschaft wieder zurückgewann, als es der Einwirkung von  $\frac{1}{2}$ %iger Oxalsäure in der Wärme ausgesetzt war. Demzufolge könnte man allgemein sagen, daß Chlorophyllan, so-

lange es nur nach Hoppe-Seyler's Methode gereinigt war, in der Regel Phyllogen resp. Phäophytin repräsentiert, welches durch Phyllocyanin verunreinigt ist. Indeß muß der Satz Einschränkungen erleiden, da es, wie oben aus der Tabelle zu ersehen ist, auch Phyllogene geben kann, welche Säuren gegenüber sich genau so verhalten, wie Rohechlorophyllan. Endlich muß auch daran gedacht werden, daß die Phyllogene einer und derselben Pflanzenart je nach der Vegetationsperiode der Pflanze variieren können.

#### Optisches Verhalten des Phyllogens, Phäophytins und Chlorophyllans.

Die spektralanalytische Untersuchung der Chlorophyllderivate ist, wie die Geschichte der Chlorophyllforschung zeigt, von eminenter Bedeutung. Sie wurde freilich in früheren Zeiten <sup>1)</sup> wie auch neuerdings unterschätzt, aber diejenigen Forscher, die sich der Blut- oder Chlorophyllforschung widmen, kommen sehr bald zu der Überzeugung, daß die Spektralanalyse ein nicht zu entbehrendes physikalisches Hilfsmittel ist.

Daß bei der Anwendung dieser Untersuchungsmethode oft schwer gestündigt wird, worauf H. Kayser in der Einleitung zu dem vierten Bande seiner Spektroskopie gerechter Weise hindeutet, muß ohne weiteres zugegeben werden. Ebenso hat Kayser vollständig Recht, wenn er behauptet, daß die Konfusion in der Chlorophyllchemie durch den Umstand sehr verbreitet wird, daß jeder Forscher, der an die Chlorophyllchemie herantritt und das Gebiet „erschlossen“ haben will, immer neue Namen für altbekannte Substanzen einführt. Indessen können wir der Behauptung des auf dem Gebiet der Spektralanalyse so sehr verdienten Forschers, daß infolge der Unsicherheit der Methode halbwegs Messungen nur eines und desselben Forschers verglichen werden können, nicht unbedingt beipflichten, da die Geschichte der Chlorophyllforschung gerade eine Errungenschaft aufweisen kann, die das Gegenteil davon beweist. Wir erinnern an die Entdeckung der Tatsache, daß ein Umwandlungsprodukt des Chlorophylls im tierischen Organismus, das von Einem von uns entdeckte Phylloerythrin identisch ist mit dem Cholehämatin von Mac-Munn <sup>2)</sup>. Einem von uns ist es gelungen, das Phylloerythrin

<sup>1)</sup> Vergl. hierüber bei Tschirch l. c.

<sup>2)</sup> l. c.

rein zu isolieren, er hat dessen spektroskopisches Verhalten genau beschrieben und dessen Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett genau charakterisiert. Das Cholehämatin war ihm damals unbekannt. Auf Grund dieser Beschreibungen des optischen Verhaltens des Phylloerythrins hat dann Gamgee, der Phylloerythrin niemals in den Händen hatte, der aber Mac-Munn's Arbeit in Erinnerung hatte, brieflich die Überzeugung ausgesprochen, daß beide Substanzen identisch sind. Durch Gamgee's Äußerung veranlaßte Untersuchungen haben dann auch diese vermutete Identität beider Substanzen, sowie auch die Frage des Bilipurpurins aufgeklärt.

Bezüglich der spektralanalytischen Methode, deren wir uns bedienen, mögen hier einige Einzelheiten folgen.

Wir haben zwei Spektralapparate zu unserer Verfügung, und zwar ein ganz einfaches Instrument, sog. Kensington Type von Hilger in London und ein den Wünschen Eines von uns entsprechend konstruiertes Polarisationspektrometer von Fuess in Steglitz, welches so gebaut ist, daß die Polarisationsvorrichtungen mit Leichtigkeit entfernt werden können, wodurch ein äußerst genaues Spektrometer resultiert. Die Prismen sind in keinem Apparat fix angebracht, sondern können nach Belieben ausgewechselt werden. Wir bedienen uns je nach den Umständen zweier verschiedener Flintprismen, eines Borsilikatprismas mit sehr geringer Dispersion und wir haben außerdem ein Cornu'sches Quarzprisma, wie auch Fluoritprisma (von Fuess) zu unserer Verfügung. Beide Instrumente dienen zur subjektiven Beobachtung. Die meisten Messungen werden mit Hilfe des einfachen Hilger'schen Instrumentes ausgeführt, welches aber dadurch einen hohen Präzisionsgrad erreicht, daß es mit einem Mikrometerokular versehen wird, dessen „thread“ 0.01 Inch (englisch. Zoll) beträgt. Das Okular ist mit einer 4-Volt-Lampe versehen, welche ermöglicht, die Fäden auch in dem stark gebrochenen Teil des Spektrums, sowie auch in der Nähe des Infrarots genau einzustellen. Die Kalibrierung der Prismen geschah von uns selbst. Es wurden hinzu die Linien:  $K_{\alpha}$ , Na, Tl, Li,  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$ ,  $H_{\gamma}$  sowie die sehr hellen Heliumlinien des schwächer gebrochenen Teiles des Spektrums angewandt.

Außer den obigen Apparaten besitzt das Institut ein vorzügliches Quarzspektrograph von Hilger in London. Bei demselben wurden alle Momente berücksichtigt, welche nach den Forschungen der Spezialisten dieses Gebietes notwendig sind, um eine möglichst gute

Definition der Spektren zu erreichen. Die Linsen sind nicht achromatisch, wie in manchen Apparaten, die von kontinentalen Firmen stammen, sondern einfache Quarzlinsen, welche aus entsprechenden enantiomorphen Kristallen hergestellt werden. Ein Vergleich unserer Spektrogramme mit solchen, die mit Hilfe von Quarz-Fluorit-Achromaten erhalten wurden, belehrte uns, daß die betreffende Auswahl gut getroffen wurde<sup>1)</sup>. Die Linsen haben eine Brennweite von 35·7 engl. Zoll (für D). Sie sind nahezu plankonvex; die konvexe Seite derselben wird entsprechend den Entwicklungen von Cornu<sup>2)</sup> dem Prisma zugewandt. Bekanntlich ist die Fläche, auf welcher das ganze Spektrum scharf liegen würde, keine Ebene, sondern eine Zylinderfläche, die sich aber umsoweniger (praktisch genommen) von der Ebene unterscheiden wird, je länger die Brennweite der Linsen und je kleiner die zu photographierende Spektralregion ist. Diesen Anforderungen entspricht unser Instrument in vollem Maße.

Die Plattenkassette ermöglicht die Aufnahme von 7 Spektrogrammen. Infolge des Chromatismus der Linsen muß die Platte stark zu der Richtung der Lichtstrahlen geneigt sein. Für die Spektralregion von 486·1  $\mu\mu$  bis 334·1  $\mu\mu$ , welche bei den gegenwärtigen Studien in Betracht kommt, beträgt der entsprechende Winkel 23·5°. Über die Art der Einstellung des Spektrographen brauchen wir uns hier nicht zu äußern; wir verweisen diesbezüglich auf das berühmte Kayser'sche Buch und besonders auch auf die Hartley'schen Arbeiten.

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in einem Absorptionsgefäß untergebracht, welches von Fuess in Steglitz nach den Angaben eines von uns konstruiert wurde und welches übrigens an das von Baly<sup>3)</sup> beschriebene erinnert. Es besitzt zwei Fluoritfenster und ermöglicht die Untersuchung von Flüssigkeitsschichten von 5 mm aufwärts bis 25 mm. Die Änderung der Schichtdicke geschieht durch Verstellung einer inneren Schraube, deren Gang sehr präzise ausgeführt ist.

Die Beleuchtung des Apparates geschah mit Hilfe einer Nernst-Lampe von 64 Kerzen Leuchtkraft mit vertikalem, geradem Glühkörper. Der Erwärmungskörper ist spiral um den Glühfaden ge-

<sup>1)</sup> Vergl. Schumann, Photogr. Rundschau 1892, Hett 11. Deslandres, Ann. Chim. et Phys. 15, 5 (1888). Kayser, Spektroskopie I. 631.

<sup>2)</sup> Kayser, Spektroskopie I. 630.

<sup>3)</sup> Spectroscopy. London 1905. S. 414.

wunden. Bei den ersten Aufnahmen erwies sich dieser Umstand als sehr störend. Die Windungen erzeugten auf den Spektrogrammen horizontale Schatten, die besonders bei der Beobachtung matterer Bänder störend wirkten. Diesem Übelstand wurde jedoch leicht dadurch abgeholfen, daß die Erwärmungsspirale vorsichtig vollständig entfernt wurde und die Inbetriebsetzung der Lampe durch direkte Erwärmung des Glühkörpers mit Hilfe eines Bunsenbrenners erfolgte. Die Expositionsdauer betrug 3 Minuten. Die Platten stammten von Wratten & Wainwright, Croydon und haben sich vorzüglich bewährt. Für die Aufnahme der stärker gebrochenen Spektralregionen wurden die „Improved Drop Shutter“-Platten angewandt.

In der vorliegenden Abhandlung müssen wir uns begnügen, nur den allgemeinen Charakter der Absorptionen in dem stärker gebrochenen Teil des Spektrums zu beschreiben und zur Orientierung die Quecksilberlinien, welche von einer Heraeus'schen Quarzquecksilber-Bogenlampe auf die Platten geworfen wurden, benützen. Die genaue Ausmessung der Lage der Absorptionsbänder soll später mit anderen Messungen mitgeteilt werden. Es sei hier nur erwähnt, daß wir uns zweier Methoden bedienen, nämlich der Hartley'schen bei Anwendung des Eisenlichtbogens und der gewöhnlichen, auf der Ausmessung mit Hilfe eines Komparators beruhenden.

Für die Aufnahme der weniger gebrochenen Spektrumteile wurden die Quarzlinsen durch achromatische ebenfalls von Hilger hergestellte Glaslinsensysteme ersetzt. Die Platten stammten von Wratten & Wainwright, Marke „Wratten Panchromatic“.

Eine gewisse Unsicherheit der spektralanalytischen Angaben, welche sich auf die Absorptionsspektren beziehen, findet ihre Erklärung hauptsächlich in der ungenügenden Schärfe der Begrenzung der meisten Bänder, einem Umstand, der bei der Anwendung des Komparators ebenfalls stark in's Gewicht fällt. Es wäre sehr wünschenswert, wenn die Physiker diesem Problem ihre Aufmerksamkeit schenken wollten. Es wäre vielleicht möglich, eine Vorrichtung zu konstruieren, welche auf photometrischem Wege diejenige Region der Platte festlegen könnte, bei welcher eine Differenzierung in der Schwärzung der Platte eintritt. Die Bemühungen eines von uns in dieser Richtung, die er in Gemeinschaft mit einer optischen Werkstätte unternommen hat, haben bis jetzt noch kein befriedigendes Resultat ergeben.

Die besprochenen Schwierigkeiten entfallen, wenn man beim

Vergleich verschiedener Substanzen sich der spektralkolorimetrischen Methoden bedient. Die früheren, hierzu konstruierten Apparate konnten uns für die Zwecke der Chlorophyllforschung nicht genügen. Die erhaltenen Resultate schwankten so außerordentlich und waren von so vielen, schwer zu eliminierenden Einflüssen abhängig, daß von der Anwendung derselben Abstand genommen werden mußte. In neuerer Zeit werden vielfach die Leistungen des König-Martens'schen Apparates besprochen und von verschiedenen Seiten lobend hervorgehoben. Wie wir unten zeigen wollen, haben wir verschiedene Phyllogene in dem erwähnten Apparate untersucht. Vorläufig stand zu unserer Verfügung nur die kleinere Beleuchtungsvorrichtung und als Absorptionsgefäß nur die Schulz'sche Zelle. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sind nur zum Teil befriedigend. Der Grund dafür liegt vor allem in dem Umstand, daß sämtliche Chlorophyllderivate so stark das Licht absorbieren, daß nur sehr verdünnte Lösungen angewandt werden können, was natürlich die Genauigkeit der Resultate ungünstig beeinflusst. Außerdem kommen aber noch andere Umstände in Betracht, deren Analyse wir vorläufig unterlassen. Wir haben das Absorptionsvermögen der Phyllogen- und Phäophytinlösungen nur für wenige Lichtarten untersuchen können, und zwar für die orange, gelbe, grüne und blaugrüne Quecksilberlinie und für Natriumlicht.

Wir gehen nun zur Besprechung der erhaltenen Resultate über. Zunächst sei auf die Resultate früherer Forscher, welche beim Studium der sog. modifizierten Chlorophylle erhalten wurden, sowie auch auf das Absorptionsspektrum des Chlorophyllans hingewiesen. Die sog. modifizierten Chlorophylle zeigten im Gegensatz zu den Chlorophyllauszügen, welche 4 Bänder enthielten, 5 Bänder. Das Chlorophyllanspektrum wurde besonders von Tschirch<sup>1)</sup> eingehend studiert; für eine „mittlere optische Konzentration“ in ätherischer Lösung, wie sie Tschirch nennt, sind folgende Wellenlängen charakteristisch:

Band	I	$\lambda = 680$	—	$\lambda = 640$
„	II	$\lambda = 620$	—	$\lambda = 590$
„	III	$\lambda = 570$	—	$\lambda = 560$
„	IV	$\lambda = 550$	—	$\lambda = 530$
„	V	$\lambda = 513$	—	$\lambda = 490$

<sup>1)</sup> l. c.

Die von uns nach der gewöhnlichen Methode für Chloroformlösungen des Phyllogens und Phäophytins aus Ahornblättern erhaltenen Resultate sind folgende:

Phäophytin: Konzentration der Lösung:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0003 \text{ gr.}$  Schichtdicke 10 mm.

	Prisma mit großer Dispersion:	Prisma mit kleiner Dispersion.
Band I	$\lambda 790 - 641$	$\lambda 690 - 641$
" II	$\lambda 617 - 598.5$	$\lambda 619 - 604$
" III	$\lambda 568 - 559$	$\lambda 568 - 559.5$
" IV	$\lambda 545.5 - 532$	$\lambda 546 - 530.5$
" V	$\lambda 515 - 496$	$\lambda 516 - 498$

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00015 \text{ gr.}$

Band I	$\lambda 688 - 648$	$\lambda 686 - 648$
" II	$\lambda 616 - 601$	$\lambda 614 - 602$
" III	$\lambda 568 - 560$	$\lambda 566 - 561$
" VI	$\lambda 545 - 537$	$\lambda 543 - 538$
" V	$\lambda 513 - 498$	$\lambda 512 - 498$

In ätherischer Lösung wurden ganz analoge Wellenlängenwerte erhalten. Aus zahlreichen von uns ausgeführten Messungen greifen wir nur die bei solchen Konzentrationen erhaltenen heraus, die sichtlich den von Willstätter eingehaltenen entsprechen:

	Größere Dispersion:	Kleinere Dispersion:
Band I	$\lambda 683 - 647$	$\lambda 684 - 647$
" II	$\lambda 612 - 600$	$\lambda 614 - 600$
" III	$\lambda 563 - 556$	$\lambda 567 - 556$
" IV	$\lambda 539 - 531$	$\lambda 541 - 529$
" V	$\lambda 509 - 494$	$\lambda 513 - 493$

Willstätter erhielt unter anderen folgende Wellenlängen:

Band I	$\lambda 684 - 650$
" II	$\lambda 619 - 599$
" III	$\lambda 569 - 556$
" IV	$\lambda 538 - 528$
" V	$\lambda 511 - 490$

Wie ersichtlich, stehen die von dem Zürcher Forscher erhaltenen Werte den unsrigen sehr nahe. Ein Unterschied besteht jedoch in unseren Befunden, da es uns niemals gelang, einen ausgeprägten Schatten am dritten, äußerst schwachen Bande auf der dem Violett zugekehrten Seite zu entdecken. Außerdem besitzt aber, wie die Photogramme zeigen, das Phäophytin ähnlich wie Phyllogen eine Reihe von Bändern im stärker gebrochenen Spektrumteil, die weiter unten besprochen werden sollen. Das Phyllogen aus Ahornblättern, in gleicher Konzentration untersucht, zeigt beim unmittelbaren Vergleich mit Phäophytinlösungen genau dasselbe Spektrum und wir unterlassen daher für das Phyllogen aus Ahornblättern die erhaltenen Werte hier anzuführen. Die Übereinstimmung wird aber evident sein, wenn man die unten angeführten Werte für Phyllogene aus anderen Pflanzen betrachtet.

Phyllogen aus Akazienblättern. Konzentr.:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00033 \text{ gr.}$   
Schichtdicke 10 mm.

Lösungsmittel: Chloroform.

	Kleine Dispersion:	Größere Dispersion:
Band I	$\lambda 690 - 640$	$\lambda 689 - 640$
" II	$\lambda 623 - 596$	$\lambda 621 - 596$
" III	$\lambda 570 - 562$	$\lambda 569 - 561$
" IV	$\lambda 549 - 531$	$\lambda 547 - 531$
" V	$\lambda 518 - 493$	$\lambda 516 - 495$

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00025 \text{ gr}$

Band I	$\lambda 687 - 644$	$\lambda 687 - 643$
" II	$\lambda 619 - 597$	$\lambda 617 - 597$
" III	$\lambda 569 - 562$	$\lambda 567 - 561$
" IV	$\lambda 545 - 532$	$\lambda 545 - 533$
" V	$\lambda 517 - 496$	$\lambda 515 - 497$

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0001 \text{ gr.}$  (kleine Dispersion):

Band I	$\lambda 682 - 648$
" II	$\lambda 612 - 600$
" III	$\lambda 567 - 563$
" IV	$\lambda 544 - 536$
" V	$\lambda 514 - 501$

Konzentr.:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00005 \text{ gr.}$       Konzentr.:  $1 \text{ cm}^3 = 0.000025 \text{ gr.}$

Band	I $\lambda$ 680 — 652	$\lambda$ 677 — 657
”	II $\lambda$ 609 — 602	kaum sichtbar
”	III kaum sichtbar	”
”	IV $\lambda$ 543 — 538	$\lambda$ 542 — 538
”	V $\lambda$ 513 — 506	$\lambda$ 512 — 506

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0000125 \text{ gr.}$

Band	I $\lambda$ 672 — 658
”	II, III und V kaum sichtbar
”	IV $\lambda$ 542 — 538

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0000062 \text{ gr.}$

Band I schwach sichtbar.

Maximum der Dunkelheit bei  $\lambda$  667.

Ganz analoge Werte werden auch bei der Untersuchung des Phyllogens aus Ficus-repens-Blättern, sodann aus Gras- und Brennesselblättern erhalten. Geringe Unterschiede wie diejenigen, welche beim Vergleich obiger Werte mit den für Phyllogen aus Ahornblättern erhaltenen zutage treten, werden natürlich auch dort bemerkt, da ja die aus verschiedenen Pflanzen erhaltenen Phyllogene etwas von einander abweichen.

Bezüglich der Bänder im stärker gebrochenen Teil des Spektrums verweisen wir auf die nicht vergrößerten Reproduktionen der erhaltenen Photogramme, welche jedoch natürlich manche äußerst subtile Einzelheiten der Originale nicht wiedergeben können. Auf Tafel X sind die Spektren zweier Phyllogene und eines Phäophytins in der Spektralregion von etwa  $486.1 \mu\mu$  bis etwas über  $334.1 \mu\mu$  wiedergegeben. Platte I zeigt das Spektrum des Phyllogens aus Ahornblättern, Platte II des Ahornphäophytins und Platte III des Akazienphyllogens. Die Lösungen wurden in Chloroform hergestellt, die Konzentration betrug bei der Aufnahme der Nummern 1, 2 und 3 in  $1 \text{ cm}^3 = 0.000012 \text{ gr}$  und die Schichtdicke stieg von 5 mm auf 10 und schließlich 15 mm. Den Nummern 4, 5, 6 entsprechen Chloroformlösungen, dessen Konzentration  $0.000024 \text{ gr. pro } 1 \text{ cm}^3$  betrug und die Schichtdicke stieg von 10 mm auf 12.5 und 15 mm. Eine auch nur oberflächliche Betrachtung der Photographien überzeugt bereits sofort, daß die Spektren in allen Fällen

identisch sind. Zunächst bemerkt man ein Band, welches vor der  $\text{Hg} = 436 \mu\mu$  Linie liegt, sodann das dunkelste Band der ganzen Serie vor der  $\text{Hg} = 405 \mu\mu$  Linie, welchem ein Band hinter dieser Linie folgt. Dann kommt ein viertes Band vor der Triplette  $\text{Hg} = 366.3, 365.5, 360.0$  und endlich eine Spur eines Bandes hinter dieser Liniengruppe, außerdem noch die Endabsorption, die noch durch besondere Aufnahme unter Anwendung eines Fluoritprismas aufzulösen ist.

Tafel XI (Platte I und II) giebt Reproduktionen des Spektrums des Ahornblätter-Phäophytins in Chloroformlösung, im weniger gebrochenen Teil. Platte I wurde für eine Lösung von der Konzentration  $1 \text{ cm}^3 = 0.00015 \text{ gr}$  und bei Anwendung der Schichtendicken: 7.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0 mm erhalten. Platte II repräsentiert die Absorptionen zweier Lösungen, deren Konzentration 0.000024 resp. 0.000048 entspricht, bei Anwendung der Schichtendicke 5 und 10, resp. 10 und 15 mm. Aufnahme 10 auf Platte II zeigt den Effekt des weißen Lichtes auf die Platte.

Wie ersichtlich, zeigt die Platte Empfindlichkeitsminima im Grün und Orange, die jedoch auf die Absorptionsspektren keinen merklichen Einfluß haben. Zum Vergleich wurde endlich auf jede Platte das Linienspektrum des Heliums geworfen. Es zeigt sich also, daß Phyllogen nicht weniger als 10 Absorptionsbänder im Spektrum verursacht. Inwieweit noch Absorptionen im äußersten Ultraviolett und im Infrarot in Frage kommen, hoffen wir später entscheiden zu können.

#### Quantitative Absorptionsverhältnisse der Phyllogen-Ätherlösungen.

Wie bereits erwähnt, haben wir auch einige Versuche über die quantitativen Absorptionsverhältnisse der verschiedenen Phyllogene in ätherischen Lösungen ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind nur als annähernd richtig zu betrachten, und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil die uns vorläufig zur Verfügung stehenden Vorrichtungen es nicht erlauben, Fehlerquellen ganz auszuschließen, welche, wenn sie auch noch so geringfügig erscheinen, bei der außerordentlichen Empfindlichkeit des König-Martens'schen Apparates schwer in's Gewicht fallen. Infolge der starken Absorptionen der Phyllogenlösungen mußten zudem äußerst verdünnte Lösungen zur

Anwendung kommen und bereits dieser Umstand muß auf die Genauigkeit der Resultate nachteilig wirken. Zur Berechnung der Exkursionskoeffizienten für orange, gelbe, grüne, und blauviolette Strahlen konnten nur Lösungen angewandt werden, welche im Liter 0·025 gr Phyllogen enthielten. Bei anderen Konzentrationen waren die Winkel für die Mehrzahl der Wellenlängen größer als  $90^\circ$  und wir müssen uns daher begnügen für solche Lösungen nur die Differenzen  $\alpha_1 - \alpha_2$  anzuführen. Diese Werte wurden auch benutzt, um die Kurventafel 1, Seite 289, zu zeichnen.

Um Beobachtungsfehler möglichst auszuschließen, wurden die Ablesungen der Winkel immer von zwei Beobachtern derart besorgt, daß zwei Ablesungen für eine Wellenlänge von einem, die dritte Ablesung von dem andern geschah. Bei der folgenden Wellenlänge geschah dies umgekehrt. Der Vorgang wird durch das folgende Beispiel erläutert:

Phyllogen aus *Ficus repens*.

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0\cdot000025 \text{ gr}$ .

Lichtquelle: Grüne Linie der Quarz-Quecksilberlampe.

Schulz'scher Körper	40·4 <sup>0</sup>	138·5 <sup>0</sup>	220·4 <sup>0</sup>	318·0	Beob. I.
rechts	40·6 <sup>0</sup>	138·8 <sup>0</sup>	220·2 <sup>0</sup>	318·5	Beob. I.
	40·7 <sup>0</sup>	139·0 <sup>0</sup>	220·6 <sup>0</sup>	318·7	Beob. II.
Mittel:	40·57	—138·77	220·40	—318·40	
+	180·00	220·57	180·00	400·40	
	220·57	81·80	400·40	82·00	
		1) 81·80			
		2) 82·00			
Mittel:	81·90	= $\alpha_1$			

Schulz'scher Körper	32·6	147·7	212·3	326·9	Beob. II.
links	32·5	147·3	212·2	327·0	Beob. II.
	33·0	147·5	213·2	327·5	Beob. I.
Mittel:	32·70	—147·50	212·57	—327·13	
	180·00	212·70	180·00	392·57	
	212·70	65·20	392·57	65·44	
		1) 65·20 <sup>0</sup>			
		2) 65·44 <sup>0</sup>			
Mittel:	65·32 <sup>0</sup>	= $\alpha_2$			

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0001 \text{ gr.}$

	Natrium-Licht			Gelbes Hg-Licht			Grünes Hg-Licht		
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$
Phyllogen aus <i>Ficus</i> <i>repens</i> . . .	97.08	52.30	44.78	93.80	64.00	29.80	118.09	48.65	59.44
„ aus Aka- zienblät- tern . . .	95.72	53.73	41.99	92.25	64.83	27.42	105.47	50.30	55.17
„ aus Ahornblät- tern . . .	98.12	50.75	47.37	95.63	62.11	33.52	109.27	48.20	61.07

Die Werte der letzten Tabelle (S. 288) sind auf der zweiten Kurventafel (S. 290) graphisch verzeichnet, wobei die  $\epsilon$ -Werte auf der Ordinatenachse, die Wellenlängen, in  $\mu\mu$  ausgedrückt, auf der Abszissenachse eingetragen wurden. Es fällt auf, daß bei der geringsten Konzentration die Absorptionen, mit einer Ausnahme im Orange, des Akazienphyllogens etwas stärker sind als die des *Ficus repens*-Phyllogens, während bei stärkeren Konzentrationen das Umgekehrte konstatiert wurde, wie dies von der ersten Kurventafel veranschaulicht wird. Der Grund hierfür mag in einem experimentellen Fehler liegen oder aber auch darin, daß Akazienphyllogen, wie oben ausgeführt, eine geringe Beimengung von Phyllocyanin zu enthalten scheint. Jedenfalls zeigen indessen die obigen Messungen, daß bei den untersuchten Phyllogenen die Absorptionsverhältnisse, wenigstens für die oben erwähnten Lichtwellen, durchaus analog sind, was auf Grund der spektroskopischen Messungen eben zu erwarten war. Es erschien uns nicht der Mühe wert, diese kolorimetrische Methode an einem Chlorophyllderivat wie Phyllogen oder Phäophytin näher zu studieren, wir beabsichtigen dies jedoch bei vollkommen einheitlichen Chlorophyllderivaten gründlich zu tun.

Konzentr.: 1 cm<sup>3</sup> = 0.00005 gr.

	Orange Hg-Strahlen			Na-Strahlen			Gelbe Hg-Strahlen			Grüne Hg-Strahlen			Blauviolette Hg-Strahlen		
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_1 - \alpha_2$
Phyllogen aus Ficus repens	100.68	57.6	43.08	88.87	59.92	28.55	83.43	69.60	13.83	90.96	58.91	32.05	103.54	52.42	51.11
" aus Akazienblättern . .	99.34	58.3	41.04	87.71	62.53	25.18	84.06	68.95	15.11	88.84	61.03	27.81	102.08	54.47	45.61
" aus Ahornblättern . .	100.37	56.0	44.37	90.30	62.55	27.75	85.01	68.77	16.24	91.12	58.52	32.60	103.81	51.32	52.49

Konzentr.: 1 cm<sup>3</sup> = 0.000025 gr.

	Orange Hg-Strahlen			Na-Strahlen			Gelbe Hg-Strahlen			Grüne Hg-Strahlen			Blauviolette Hg-Strahlen		
	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\epsilon$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\epsilon$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\epsilon$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\epsilon$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\epsilon$
Phyllogen aus Ficus repens	87.33	64.91	1.0017	80.98	70.06	0.3588	79.70	75.03	0.1677	81.90	65.32	0.5085	87.93	64.98	1.1110
" aus Akazienblättern . .	87.26	64.82	0.9923	82.55	70.28	0.4379	79.81	74.61	0.1851	84.22	66.06	0.6421	89.08	66.51	1.2438

## Komplexe Metallsalze des Phyllogens.

Phyllogen besitzt die Eigenschaft, wie alle bis jetzt von Tschirch, Schunck, E. Schunck und Einem von uns und später von Willstätter und anderen Forschern untersuchten Derivate des

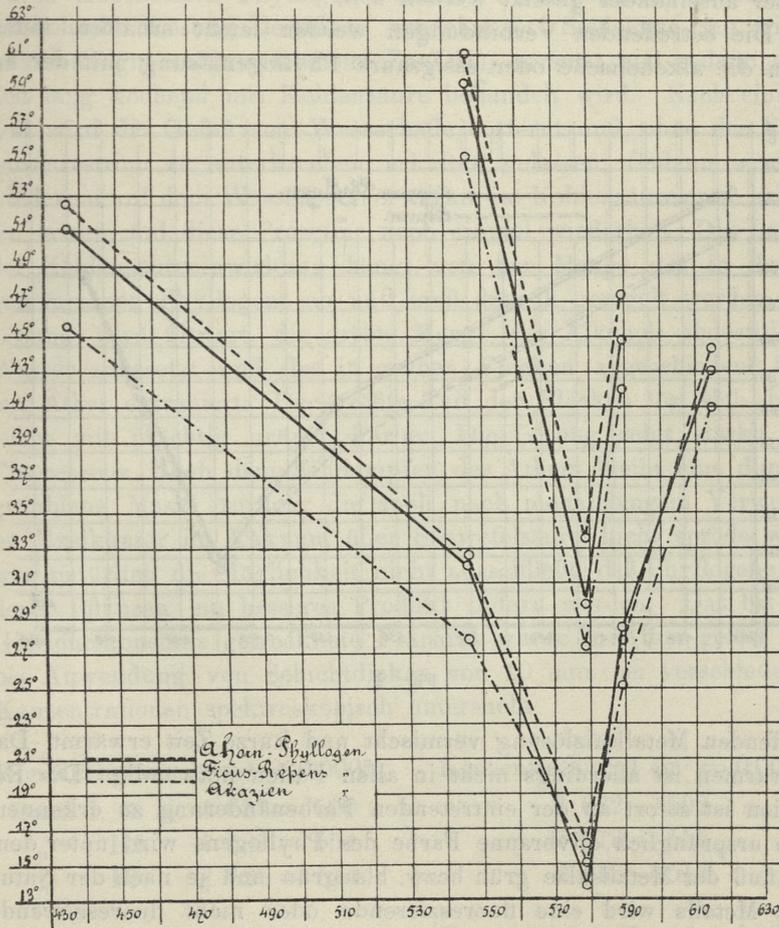


Fig. 1.

Chlorophylls, bzw. der Chlorophylle, welche noch nicht zu stark abgebaut sind, mit Metallsalzen in Verbindung zu treten. Die Stabilität dieser Verbindungen hängt jedoch von der Natur des Metalls und der Säure ab. Die Kupfersalze sind in der Regel am stabilsten.

Diese Eigenschaft steht wahrscheinlich mit dem Pyrrolkomplex (bezw. pyrrolbildenden Komplex) des Chlorophylls in Beziehung, denn es fällt auf, daß Hämopyrrolderivate ebenfalls zur Bildung von komplexen Metallsalzen neigen, wie dies Einer von uns mit Goldmann und Hetper<sup>1)</sup> gezeigt hat und was demnächst noch näher auseinander gesetzt werden soll.

Die betreffenden Verbindungen werden leicht erhalten, indem man die alkoholische oder essigsäure Phyllogelösung mit der be-

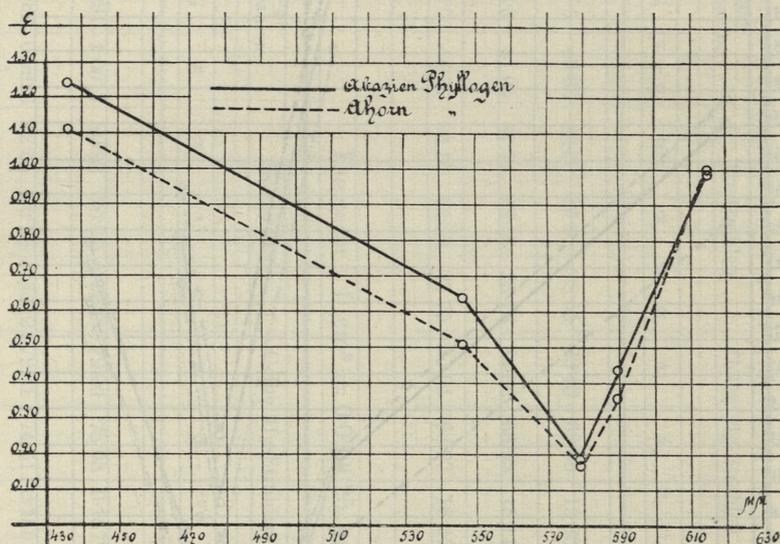


Fig. 2.

treffenden Metallsalzlösung vermischt und kurze Zeit erwärmt. Das Erwärmen ist allerdings nicht in allen Fällen notwendig. Die Reaktion ist sofort an der eintretenden Farbenänderung zu erkennen. Die ursprünglich olivbraune Farbe des Phyllogens wird unter dem Einfluß der Metallsalze grün bzw. blaugrün und je nach der Natur des Metalls wird eine fluoreszierende oder nicht fluoreszierende Lösung erhalten. Das Spektrum unterliegt dabei sehr wesentlichen Modifikationen.

Besonders interessant sind die Verbindungen, welche aus einigen Chlorophyllderivaten entstehen, wenn man ihre alkoholischen

<sup>1)</sup> l. c.

Lösungen mit Zinkhydrat (frisch gefällt) mischt und in die warme Lösung einen Kohlensäurestrom einleitet. Die Reaktion wurde von E. Schunck beim Phyllocyanin entdeckt. Wir fanden, daß Phyllogen ganz analog wie Phylloxanthin reagiert, worüber später berichtet werden wird. Die erwähnte Verbindung des Phyllogens (hierzu wurde Ahornblätter-Phyllogen benutzt) wird erhalten, indem die alkoholische Lösung desselben zunächst bei Siedehitze mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem  $Zn(OH)_2$  versetzt und sodann eine Zeit lang kochend mit Kohlensäure behandelt wird. Nach einiger Zeit wird das Gefäß vom Wasserbade entfernt und, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, erkalten gelassen. Sodann wird es wiederum auf dem Wasserbade erwärmt, im Kohlensäurestrom erkalten lassen und diese Prozedur noch einmal wiederholt. Die Länge der Kohlensäureeinwirkung hängt von der Menge des in Arbeit genommenen Phyllogens ab und muß danach geregelt werden. Die Lösung wird filtriert, die größte Menge des Alkohols abdestilliert, Wasser zugesetzt und das in grünen Flocken abgeschiedene Salz mit Äther extrahiert. Der größte Teil der Flocken löst sich dabei leicht mit prächtig grüner Farbe. Die Lösung zeigt starke rote Fluoreszenz. Nach dem Eindampfen des Äthers bleibt eine dunkle, grünblaue Masse zurück, die auch nach monatelangem Verweilen im Exsikkator im Vakuum über Schwefelsäure nicht spröde wird, was natürlich die Möglichkeit nicht ausschließt, daß Phyllogene anderer Pflanzen ein besseres Produkt liefern werden. Das bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Präparat wurde in Äther gelöst und bei Anwendung von Schichtdicken von 10 mm. bei verschiedenen Konzentrationen spektroskopisch untersucht.

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0005$

Band I. & II.  $\lambda$  687 — 590  
 „ III.  $\lambda$  582 — 554  
 „ IV.  $\lambda$  539 — 514

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.00033$

$\lambda$  682 — 592  
 $\lambda$  578 — 555  
 $\lambda$  636 — 514

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0002$

Band I.  $\lambda$  672 — 628  
 „ II.  $\lambda$  614 — 594  
 „ III.  $\lambda$  572 — 554  
 „ IV.  $\lambda$  531 — 513

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0001$

$\lambda$  666 — 641  
 $\lambda$  611 — 602  
 $\lambda$  569 — 557  
 $\lambda$  526 — 515

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.0005$

Band I.  $\lambda$  662 — 644

„ II.  $\lambda$  609 — 604

„ III.  $\lambda$  571 — 558

„ IV. kaum sichtbar

Konzentration:  $1 \text{ cm}^3 = 0.000025$

Band I.  $\lambda$  659 — 650.

Absorptionsmaximum bei  $\lambda$  655.

Mit Zink- und Kupferazetat reagiert Phyllogen in essigsaurer Lösung leicht. Die Reagierfähigkeit mit dem ersteren bildet übrigens kein unterscheidendes Merkmal vom Phylloxanthin. Es hat sich nämlich entgegen der Angabe von Schunck ergeben, daß Phylloxanthin mit Zinkazetat reagiert, wenn auch langsamer, und dabei eine Verbindung liefert, welche durch Mineralsäuren leicht zersetzt wird unter Regenerierung des Phylloxanthins.

Die Zink- und Kupferverbindungen des Phyllogens unterscheiden sich auffallend in Bezug auf Fluoreszenz. Während erstere in ätherischer Lösung sehr schön fluoresziert, zeigt das Kupfersalz keine Fluoreszenz. Die Darstellung dieser Verbindungen ist ganz einfach; die essigsaurer Lösung des Phyllogens wird mit dem Azetat schwach erwärmt und sodann mit Wasser stark verdünnt. Durch Äther wird dann die komplexe Verbindung entzogen und eventuell durch Verdampfen des Lösungsmittels in festem Zustande gewonnen. In spektroskopischer Beziehung unterscheiden sich diese Verbindungen sehr auffallend von der oben beschriebenen Zink-Kohlensäureverbindung. Das erste charakteristische Band im Rot unterliegt nämlich bei weitgehender Verdünnung einer Teilung in zwei Bänder. Eine konzentriert ätherische Lösung der Zinkazetat-Verbindung des Akazienblätter-Phyllogens gab folgende Wellenlängen-Werte:

Band I  $\lambda$  677 — 622

Band III  $\lambda$  570 — 555

„ II  $\lambda$  613 — 597

„ IV  $\lambda$  530 — 516

Die obige Lösung gab nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volum Äther:

Band I  $\lambda$  672 — 629

Band III  $\lambda$  568 — 557

„ II  $\lambda$  611 — 601

„ IV  $\lambda$  528 — 519

Beim Verdünnen mit dem dreifachen Volum entstand eine Lösung mit folgenden Bändern:

Band I $\lambda$ 666 — 635	Band III $\lambda$ 565 — 457
„ II $\lambda$ 610 — 603	„ IV kaum sichtbar.

Verdünnung mit dem 7-fachen Äthervolum erzeugte eine Lösung, in welcher die Bänder II, III, IV kaum sichtbar und daher schwer zu messen sind, während das erste Band geteilt wird. Die erscheinenden Bänder sind durch folgende Wellenlängen charakterisiert:

Band I a $\lambda$ 662 — 651
Band I b $\lambda$ 646 — 634

Ersteres ist intensiver als letzteres. Verdünnung mit dem fünfzehnfachen Äthervolum gab endlich eine Lösung, in welcher Band I b zwar noch meßbar ist, aber sehr matt erscheint. Die Lage der beiden Bänder entspricht jetzt:

Band I a $\lambda$ 660 — 654	Band I b $\lambda$ 644 — 634
------------------------------	------------------------------

Die Kupferverbindung hat ein analoges Spektrum, nur sind die Bänder im Vergleich mit denjenigen der Zinkverbindung etwas nach dem blauen Ende des Spektrums hin verschoben:

Band I $\lambda$ 664 — 613	Band III $\lambda$ 559 — 541
„ II $\lambda$ 605 — 595	„ IV $\lambda$ 520 — 496

Verdünnung 1 : 1

Band I: $\lambda$ 663 — 618	Band III: $\lambda$ 556 — 543
„ II: $\lambda$ 603 — 596	„ IV: $\lambda$ 515 — 498

Verdünnung 1 : 3

Band I a: $\lambda$ 655 — 641	Band III und IV sind
„ Ib: $\lambda$ 633 — 622	sehr matt und schwer
„ II : $\lambda$ 602 — 596	zu messen.

Verdünnung 1 : 7

Band I a: $\lambda$ 654 — 644
„ Ib: $\lambda$ 630 — 623;

die übrigen Bänder sind nahezu verschwunden. Schließlich sei erwähnt daß das Phäophytin sich ganz analog verhält. Es wäre daher überflüssig, die verschiedenen Messungen der entsprechenden Präparate hier eingehend zu beschreiben.

### Vergleich des Chlorophyllans mit Phylloxanthin.

E. Schunck hatte gelegentlich die Vermutung ausgesprochen, daß Chlorophyllan und Hypochlorin vielleicht mit dem Phylloxanthin identisch sei. In der Tat ist eine gewisse Ähnlichkeit beider Produkte zu sehen, wenn man das Chlorophyllan mit nicht genügend gereinigtem Phylloxanthin vergleicht. Eine nähere Prüfung beider Substanzen zeigt jedoch, daß sie grundverschieden sind. Obwohl wir die Absicht haben, über Phylloxanthin erst später eine ausführliche Arbeit zu publizieren, so sei hier, um die oben berührte Frage endgültig zu erledigen, auf die markantesten, die beiden Substanzen trennenden Unterschiede hingewiesen.

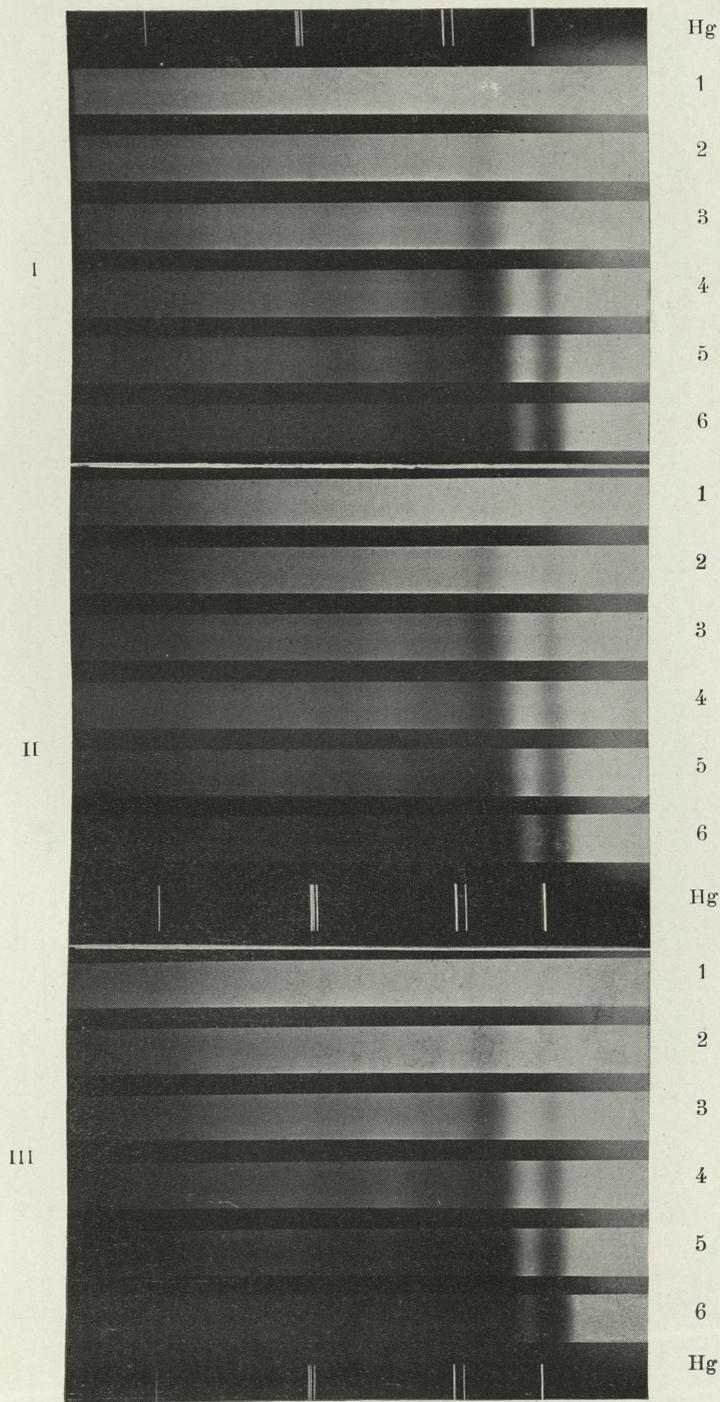
Zunächst ist hervorzuheben, daß Chlorophyllan in der Regel eine Substanz darstellt, welche wachsartige Konsistenz besitzt, während Phylloxanthin zwar bis jetzt noch nicht in kristallinischem Zustand erhalten wurde, aber doch in Form eines blauschwarzen Produktes, welches sich leicht pulverisieren läßt. Der Stickstoffgehalt des Phylloxanthins ist bedeutend höher als der des Chlorophyllans.

Während die Lösungen des Chlorophyllans olivbraun gefärbt sind, erscheinen die des Phylloxanthins, in dickeren Schichten beobachtet, mehr rotbraun. Erstere zeigen im weniger gebrochenen Teil des Spektrums 5 Bänder, letztere zwar auch 5, aber deren Lage ist eine ganz andere. Man vergleiche die Reproduktionen des Spektrums des Phyllogens auf Tafel XI, welches gleichzeitig das Spektrum des Chlorophyllans illustriert, mit den Reproduktionen des Phylloxanthinspektrums (Taf. XIII).

Die letzterwähnten Reproduktionen zeigen auch, daß von dem sog. zweiten Ts wett'schen Band keine Spur vorhanden ist, wie dies Einer von uns bereits hervorgehoben hat. Hingegen tritt ein Band ungefähr auf der  $He_V$  Linie auf, welches, wie gern hervorgehoben werden mag, zuerst von Ts wett<sup>1)</sup> beobachtet wurde. Das vierte Band des Phylloxanthins zeigt außerdem, wie bereits betont<sup>2)</sup> wurde, übereinstimmend mit Ts wett's Beobachtung zwei Dunkelheitsmaxima. Ebenso bedeutend sind die Unterschiede in den Absorptionsverhältnissen beider Produkte im stärker gebrochenen Spektrumteil. Chlorophyllan zeigt dort genau wie Phyllogen 5 Bänder,

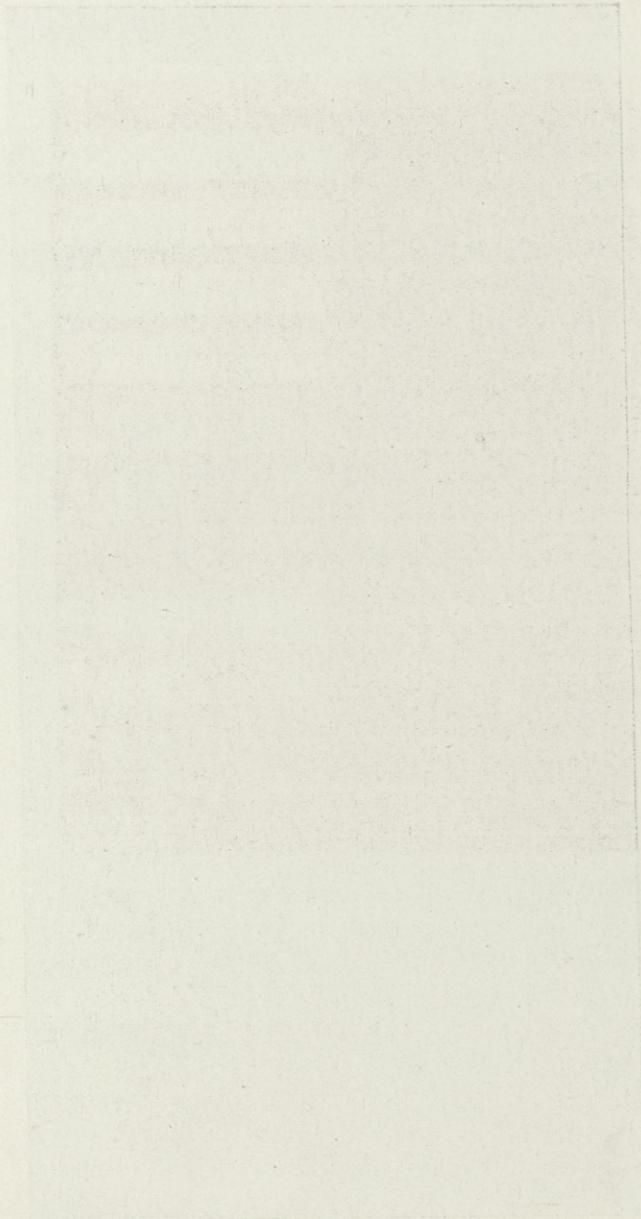
<sup>1)</sup> Biochem. Zeitschrift 5, 6 (1907).

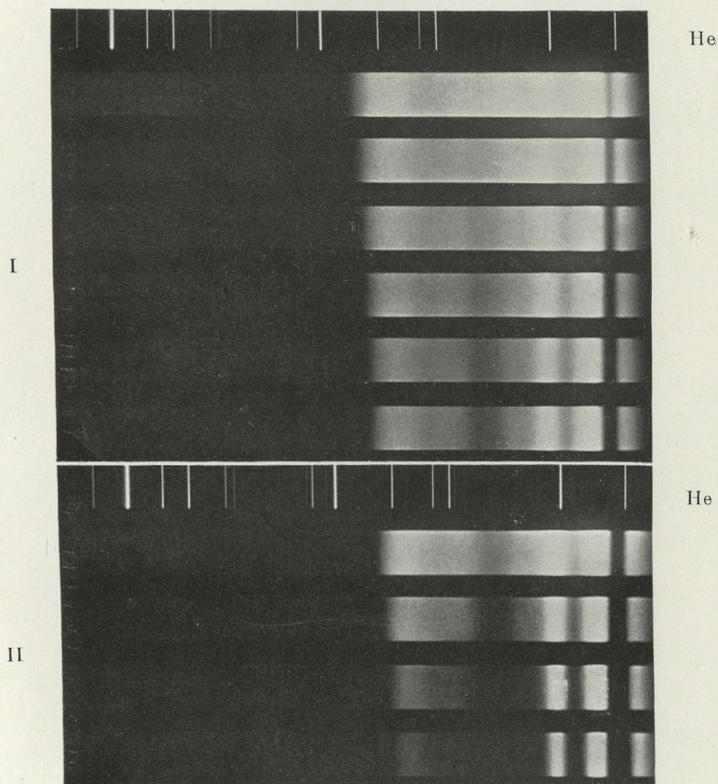
<sup>2)</sup> Marchlewski. Biochem. Z. 7, 282 (1907)



I. Phyllogen aus Ahornblättern.  
II. Phäophytin aus Ahornblättern.  
III. Phyllogen aus Akazienblättern.

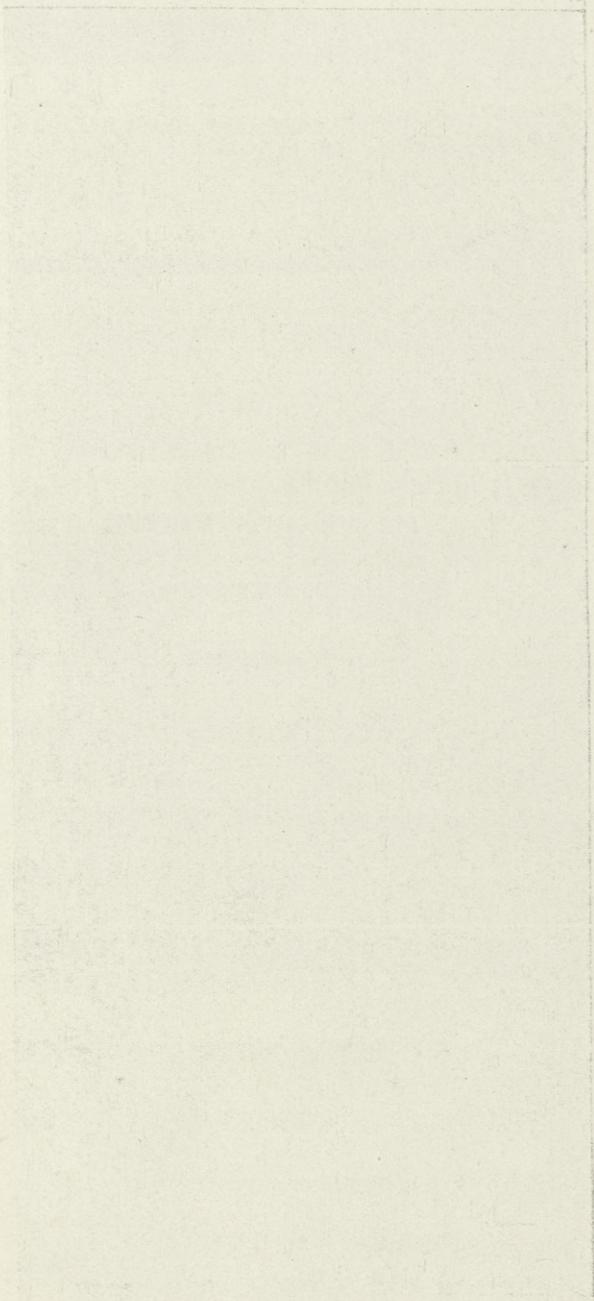
Lad. Hildt, L. Marchlewski et J. Robel.





I. Phylloxanthin in Chloroform.  
II. ditto stärkere Konzentration.

Lad. Hildt, L. Marchlewski et J. Robel.



Instytut Zoologii Uniwersytetu Wrocławskiego  
ul. Biłogorska 40, 50-204 Wrocław, Polska  
tel. 71 375 12 11, 71 375 12 12, 71 375 12 13



während Phylloxanthin nur 3 zeigt, von denen die zwei weniger gebrochenen bereits von C. A. Schunck<sup>1)</sup> beobachtet wurden.

Die Fähigkeit, komplexe Salze mit Salzen schwerer Metalle zu bilden, besitzen beide Produkte in gleichem Maße. Es muß besonders betont werden, daß Phylloxanthin auch mit Zinkazetat eine komplexe Verbindung liefert. Sie verursacht, in ätherischer Lösung untersucht, zwei Bänder im stärker gebrochenen Spektrumteil (vergl. Tafel XII, I, II).

#### Schlußwort.

Die vorliegende Arbeit liefert, wie wir glauben, nicht abzuweisende Gründe für die Behauptung, daß Chlorophyllan, Phäophytin und Phyllogen identische Substanzen sind. Die beiden letzterwähnten Körper, welche aus den Chlorophyllen durch Säureeinwirkung bei niedrigen Temperaturen erhalten werden, enthalten in der Regel kein Phyllocyanin bzw. kein Abbauprodukt der Chlorophylle, welches den ätherischen Lösungen von 15%-iger Salzsäure entzogen wird. Es gibt jedoch Phäophytine, bzw. Phyllogene, wie dasjenige der Akazienblätter, welche geringe Mengen solcher stärker basischen Produkte enthalten; es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß eine Säure von der genannten Konzentration auf die Phäophytine bzw. Phyllogene derartiger Pflanzen bereits zersetzend wirkt und zur Bildung des Phyllocyanins führt. Chlorophyllan wird bei höheren Temperaturen erhalten und kann demnach infolge der energischeren Wirkung der Pflanzensäuren Zersetzungsprodukte enthalten. Durch die Entdeckung solcher Phyllogene, welche bei Behandlung mit 15%-iger Salzsäure sich analog wie Chlorophyllan verhalten, wird der prinzipielle Unterschied zwischen beiden Körperreihen beseitigt, umsomehr da es gelang, ein genuines Chlorophyllan durch entsprechende Reinigung von dem stärker basischen Bestandteil zu befreien. In der Regel wird aber Phyllogen einheitlicher sein als Chlorophyllan. Da jedoch dem Phyllogen ebensowenig wie dem Phäophytin absolute Einheitlichkeit zugesprochen werden kann, so halten wir es für durchaus verfehlt, für die aus Chlorophyllen bei gelinder Säureeinwirkung entstehenden Produkte neue Namen einzuführen, da hierdurch, wie Kayser sehr richtig bemerkt, unnötige Konfusion verursacht wird. Auf der Bildfläche der Chlorophyllforschung tauch-

<sup>1)</sup> Proc. Roy. Soc., 63. 389 (1898).

ten die besprochenen Substanzen in folgender chronologischen Reihenfolge auf: Chlorophyllan, Phyllogen und Phäophytin, und wir glauben nur folgerichtig zu handeln, wenn wir vorschlagen, die beiden letzterwähnten Namen fallen zu lassen und nur den von Hoppe-Seyler ursprünglich vorgeschlagenen Namen „Chlorophyllan“ beizubehalten. Für die einheitlichen Säurederivate der beiden verbreitetsten Chlorophylle könnten dann die von T'swett bereits vorgeschlagenen Bezeichnungen: Chlorophyllan  $\alpha$  und Chlorophyllan  $\beta$  akzeptiert werden, oder, falls man sich entschliesst das phytolfreie Chlorophyll als Allochlorophyll<sup>1)</sup> zu bezeichnen, die Namen Chlorophyllan und Allochlorophyllan benutzt werden.

Endlich mag noch darauf speziell hingewiesen werden, daß auf Grund der vorliegenden Untersuchung die Lezithinkonzeption des Chlorophyllans endgültig fallen gelassen werden muß.

Krakau. Medizinisch-Chem. Laboratorium der Universität.

21. *O wpływie grup metylowych na własności farbiarskie barwików zasadowych trójfenylmetanowych. — Recherches sur l'influence des groupes méthylés sur les propriétés tinctoriales des colorants basiques dérivés du triphénylméthane.* Mémoire de MM. **JEAN BIELECKI** et **ALEXANDRE KOLENIEW**, présenté par M. L. Marchlewski m. t.

### I. Partie théorique.

On peut diviser les matières colorantes dérivées du triphénylméthane en trois groupes: le groupe du vert malachite et de la fuchsine qui comprend des combinaisons basiques; le groupe de l'aurine auquel appartiennent des combinaisons phénoliques, et le groupe des phtaléines dont les représentants contiennent simultanément des groupements hydroxylés phénoliques et des groupements carboxylés. Le premier de ces trois groupes renferme le plus grand nombre de représentants et, au point de vue pratique, il est le plus important. C'est dans ce groupe que l'on rencontre les verts, les bleus et les violets présentant le plus d'éclat. Ces colorants teignent

<sup>1)</sup> Siehe Marchlewski's zit. Monographie. (Proc. Roy. Soc. 63 389 1898)

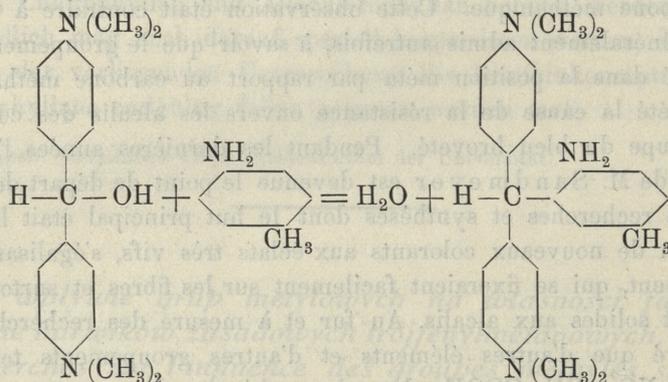
directement les fibres animales ainsi que le coton préalablement mordancé au tannin et à l'émétique dans un bain neutre ou faiblement acide.

Au point de vue de leur solidité aux alcalis, toutes ces couleurs laissent beaucoup à désirer. C'est pourquoi une observation de M. Sandmeyer est d'une grande importance et marque un notable progrès dans l'industrie des matières colorantes. Il a constaté notamment que les couleurs du groupe du bleu breveté deviennent plus résistantes aux alcalis et plus fortement bleues lorsqu'elles possèdent un groupement sulfoné dans la position ortho par rapport au carbone méthanique. Cette observation était contraire à ce qui était généralement admis autrefois, à savoir que le groupement hydroxylé dans la position méta par rapport au carbone méthanique aurait été la cause de la résistance envers les alcalis des couleurs du groupe du bleu breveté. Pendant les dernières années l'observation de M. Sandmeyer est devenue le point de départ de nombreuses recherches et synthèses dont le but principal était la préparation de nouveaux colorants aux éclats très vifs, s'égalisant uniformément, qui se fixeraient facilement sur les fibres et surtout qui seraient solides aux alcalis. Au fur et à mesure des recherches, on a trouvé que d'autres éléments et d'autres groupements tels que Cl, Br, NO<sub>2</sub>, OH, COOH, dans la position ortho par rapport au carbone méthanique, peuvent aussi augmenter la solidité aux alcalis des couleurs produites. Il paraît même que, placé en position ortho, le groupe méthyle doit produire une influence analogue.

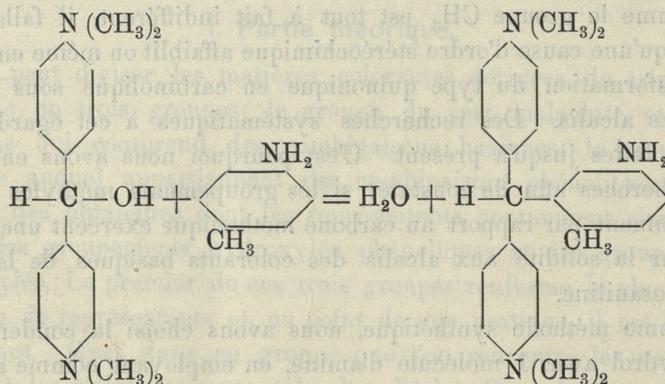
Comme le groupe CH<sub>3</sub> est tout à fait indifférent, il fallait admettre qu'une cause d'ordre stéréochimique affaiblit ou même empêche la transformation du type quinonique en carbinolique sous l'influence des alcalis. Des recherches systématiques à cet égard n'ont pas été faites jusqu'à présent. C'est pourquoi nous avons entrepris des recherches afin de constater si les groupements méthyles placés différemment par rapport au carbone méthanique exercent une influence sur la solidité aux alcalis des colorants basiques de la série de la rosaniline.

Comme méthode synthétique, nous avons choisi la condensation d'un hydrol avec 1 molécule d'amine, en employant comme amines les homologues de la diméthylaniline et en nous basant sur les importantes observations qui ont été faites sur la condensation de l'hydrol avec les amines.

A. Kern<sup>1)</sup> a trouvé que l'hydrol, en se condensant avec les amines primaires, secondaires ou tertiaires, entre dans la position para par rapport au groupement amidogène<sup>2)</sup>. E. Noelting et M. Polonowsky<sup>3)</sup> ont constaté que l'hydrol se condense aussi avec les amines para-substituées et que suivant la nature de l'agent de condensation employé, on obtient des leucobases isomères qui conduisent en conséquence à deux matières colorantes isomères; lorsqu'on effectue la condensation dans l'acide chlorhydrique dilué, l'hydrol se place dans la position ortho par rapport au groupement amidogène, p. ex.:



mais en employant un grand excès d'acide sulfurique concentré comme agent de condensation, l'hydrol entre dans la position méta par rapport au groupement amidogène:

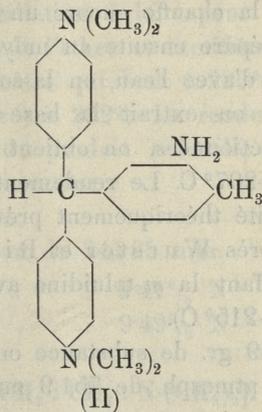
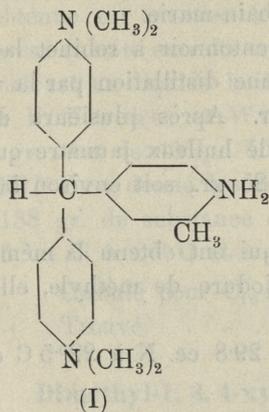


<sup>1)</sup> Brevet allemand 27032 (1883).

<sup>2)</sup> Ber. 24, 728.

<sup>3)</sup> Ber. 24, 3126 (1891) DRP. 54113 (Ber. 1891, 284 c).

Une régularité analogue s'observe lorsqu'on condense le tétraméthyl-p-diamido-benzhydrol avec l'ortho-toluidine: dans l'acide chlorhydrique, c'est le groupement  $\text{NH}_2$  qui dirige l'introduction de l'hydrol, et on obtient le produit (I) tandis que, dans l'acide sulfurique concentré qui protège le groupement amidogène, c'est le groupement  $\text{CH}_3$  qui oriente l'entrée de l'hydrol en le plaçant dans la position para par rapport au groupement méthyle (II)



Les matières colorantes obtenues par oxydation des leucobases se distinguent nettement les unes des autres, suivant le processus de leur formation: les leucobases produites par condensation dans l'acide chlorhydrique donnent des colorants bleu violet qui ont la nuance des dérivés de la fuchsine; par contre, des leucobases qui se produisent dans l'acide sulfurique on obtient des colorants ayant une nuance plus verdâtre ce qui indique leur parenté avec les matières colorantes du groupe du vert malachite.

## II. Partie expérimentale.

Des homologues diméthylés de l'aniline on ne trouve dans le commerce que la diméthyl-ortho-toluidine. Nous étions donc obligés de préparer d'abord toutes les autres toluidines et xylydines diméthylées. Au lieu d'employer l'iodure de méthyle comme agent de méthylation, nous avons choisi la méthode de préparation de ces corps au moyen du sulfate méthylique ce qui nous a donné l'occasion de faire quelques observations nouvelles.

### Diméthyl-méta-toluidine.

On met 1 mol. (40 gr.) de *m*-toluidine fraîchement distillée (p. d'ébul. 199° C) dans un ballon, on y ajoute, par petites portions, en remuant constamment, 1 $\frac{1}{4}$  mol. (61 gr.) de sulfate méthylique et on chauffe le tout pendant trois heures au bain d'huile à 150° C. On obtient ainsi une masse sirupeuse que l'on traite par une solution de carbonate de soude à 5%, et, pour compléter la neutralisation, on la chauffe encore un peu au bain-marie.

On sépare ensuite au moyen d'un entonnoir à robinet la partie huileuse d'avec l'eau, on la soumet à une distillation par la vapeur d'eau et on extrait la base à l'éther. Après plusieurs distillations fractionnées, on obtient un liquide huileux jaunâtre qui bout à 206°—207° C. Le rendement est de 25 gr., soit environ 50% de la quantité théoriquement prévue.

(D'après Wurster et Riedel<sup>1)</sup> qui ont obtenu la même base en chauffant la *m*-toluidine avec de l'iodure de méthyle, elle bout à 205°—215° C).

0.3269 gr. de substance ont donné 29.8 cc. N à 22°5 C et à la pression atmosph. de 751.9 mm.

Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>N . . . . . 10.39% N

Trouvé . . . . . 10.22% N

Lorsqu'on emploie un excès de sulfate méthylique le rendement en diméthyl-*m*-toluidine devient très petit.

### Diméthyl-para-toluidine.

On dissout 1 mol. (10 gr.) de *p*-toluidine dans 40 cc. de benzène en y ajoutant 1 mol. (12.6 gr.) de sulfate méthylique. Le tout est chauffé avec reflux au bain-marie pendant 6 heures. Il se forme deux couches claires dont l'inférieure qui contient le produit de la réaction est neutralisée avec une solution à 5% de carbonate de soude, et la base est alors extraite au moyen de l'éther. Après avoir chassé l'éther, le résidu est soumis à une distillation fractionnée. On obtient ainsi un liquide huileux incolore qui bout à 201°—203° C (d'après Thomsen<sup>2)</sup> à 208°). Le rendement est de 7 gr., soit de 55%.

<sup>1)</sup> Ber. 12, 1797.

<sup>2)</sup> Ber. 10, 1586.

**Diméthyl-1.2.4-xylylidine** [ $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

Nous avons dissous 10 gr. de 1.2.4-xylylidine dans 40 cc. de toluène auxquels nous avons ajouté 14 gr. de sulfate méthylique, et nous avons chauffé le tout au bain-marie pendant 3 heures. Ainsi nous avons obtenu deux couches de liquide que nous avons séparées dans un entonnoir à robinet. La partie inférieure est traitée par une solution à 5% de carbonate de soude et chauffée. L'huile ainsi obtenue est soumise à une distillation à la vapeur d'eau, et la base est ensuite extraite au moyen de l'éther et rectifiée. Le produit final est un liquide huileux, jaunâtre qui bout à 225°—227° C (d'après E. Fischer et Windhaus<sup>1</sup>) à 232°). Le rendement est de 5.5 gr., soit de 45%. L'analyse du produit redistillé (p. d'éb. 225°—227° C) a donné les résultats suivants:

0.2138 gr. de substance ont donné:

18.6 cc. N à 26° C et à la pression de 741.65 mm.

Calculé pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}$  . . . . . 9.41% N

Trouvé . . . . . 9.49% N

**Diméthyl-1.3.4-xylylidine** [ $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

40 gr. de 1.3.4-xylylidine (de Kahlbaum) et 43 gr. de sulfate méthylique sont chauffés pendant une heure au bain d'huile à 200° C. Le produit de la réaction est traité comme les toluidines diméthylées.

Après plusieurs distillations fractionnées on obtient la base sous forme d'une huile presque incolore qui bout à 203°—205° C (d'après A. W. Hoffmann à 203°<sup>2</sup>); d'après Baur et Stadel à 203°—205°<sup>3</sup>); d'après E. Fischer et Windhaus à 203°<sup>4</sup>); d'après Riegler<sup>5</sup>) à 203°—205°). Le rendement est de 37 gr., soit de 66%.

**Diméthyl-1.4.5-xylylidine** [ $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ].

Essai I. En chauffant 1 mol. (40 gr.) de 1.4.5-xylylidine et 3 mol. (130 gr.) de sulfate méthylique pendant 9 heures au bain d'huile à 150°—180° C, on obtient, après refroidissement, une masse pâteuse qu'on neutralise avec une solution à 10% de carbonate de soude et

<sup>1</sup>) Ber. 33, 350.

<sup>2</sup>) Ber. 5, 714.

<sup>3</sup>) Ber. 16, 32.

<sup>4</sup>) Ber. 33, 349.

<sup>5</sup>) Inaug.-Diss., Basel, 1892, p. 37.

qu'on chauffe au bain-marie pour compléter la réaction. On extrait l'huile obtenue à l'éther. La solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium, puis soumise à la distillation. Après avoir chassé l'éther, et lorsqu'il est passé environ  $1\frac{1}{2}$  cc. de liquide, on observe le dégagement d'anhydride sulfureux vers  $191^{\circ}\text{C}$ , tandis que la masse qui reste dans le ballon devient solide et jaunâtre. On la dissout dans de l'eau chaude et, par refroidissement, on obtient de fines aiguilles qui sont lavées à l'alcool et à l'éther et recristallisées dans l'eau. On obtient ainsi des aiguilles blanches, fines, soyeuses, facilement solubles dans l'eau chaude et difficilement solubles dans l'eau froide, qui chauffées commencent à se décomposer à  $278^{\circ}\text{C}$ . Le rendement est de 11 gr.

L'analyse de ce produit desséché à  $130^{\circ}\text{C}$  a donné les résultats suivants:

- I. 0.1880 gr. de substance ont donné 0.4393 gr.  $\text{CO}_2$  et 0.152 gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 II. 0.2302 gr. — 0.4631 gr.  $\text{CO}_2$  et 0.1555 gr.  $\text{H}_2\text{O}$   
 III. 0.1740 gr. — 10.2 cc. N à  $20^{\circ}\text{C}$  et à la press. de 749.05 mm.  
 IV. 0.1685 gr. — 10 cc. N à  $20^{\circ}\text{C}$  et à la press. de 740.8 mm.  
 V. 0.1880 gr. — 0.2006 gr. de  $\text{BaSO}_4$
- ce qui nous donne pour cent:

	I	II	III	IV	V	moyenne
C	54.34%	54.39%				54.37%
H	7.73%	7.57%				7.65%
N			6.65%	6.65%		6.65%
S					14.42%	14.42%

Nous n'avons pas poursuivi l'étude approfondie de ce corps, mais, d'après les résultats fournis par les analyses ci-dessus indiquées, nous croyons pouvoir en donner la formule brute que voici:  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_2)_n$ .

Essai II. On chauffe 40 gr. (1 mol.) de 1. 4. 5-xylidine et 54 gr. (environ 1 mol.  $\frac{1}{4}$ ) de sulfate méthylique pendant une heure au bain d'huile à  $145^{\circ}\text{C}$ . En soumettant le produit de la réaction à une distillation fractionnée on obtient: 1) 27 gr. entre  $200^{\circ}$  et  $215^{\circ}$  et 2) 3 gr. entre  $215^{\circ}$  et  $220^{\circ}\text{C}$ . La première fraction fut redistillée, et c'est seulement la partie qui passe à  $205^{\circ}$  qui fut analysée. (D'après Riegler<sup>1)</sup>, la diméthyl-1. 4. 5-oxylidine qu'il a obtenue

<sup>1)</sup> Ch. Riegler, Inaug-Diss., Basel, 1892 p. 38—39.

en chauffant en autoclave, pendant 6 heures, la xylidine avec l'iodure de méthyle et l'alcool méthylique, bout à 201°5 C). 0·2192 gr. de substance ont donné 18·5 cc. N à 21° C et à la pression de 752 mm.

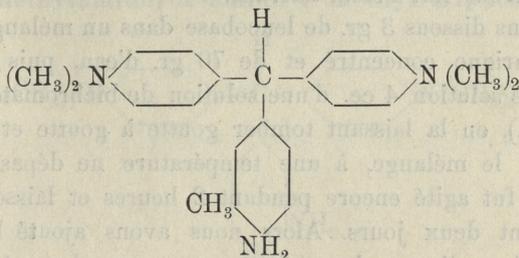
Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N . . . . .	9·41% N
Trouvé . . . . .	9·55% N

### Tétra-méthyl-diamido-benzhydrol.

Parmi les différentes méthodes<sup>1)</sup> employées pour la préparation de ce corps, la méthode suivante nous a donné le rendement quantitatif: 50 gr. de cétone de Michler sont mélangés dans un grand ballon avec 3 litres d'alcool à 96° et chauffés au bain-marie jusqu'à l'ébullition. A ce moment, on introduit par portions 350 gr. d'amalgame de sodium à 3% en continuant à chauffer avec réfrigérant à reflux pendant 3—4 heures. On filtre rapidement pour séparer le mercure, ainsi que la substance non dissoute, et on verse dans l'eau. Par refroidissement, l'hydrol s'obtient sous forme de cristaux blancs complètement purs qui filtrés, lavés et séchés présentent le point de fusion de 96°. Le produit s'oxydant assez rapidement à l'air, il doit être conservé dans des flacons bien bouchés.

### Leucobases et colorants

#### 4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>-Di[diméthylamido]-4<sup>3</sup>-amido-5<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane.



Le mélange de 5 gr. d'hydrol dissous dans 9 gr. d'acide chlorhydrique (p. sp. 1·175) et 28 gr. d'eau et de 5 gr. d'*o*-toluidine fraîchement distillée est chauffé pendant 2 heures au bain-marie.

<sup>1)</sup> Ber. 9, 1900. D. R. P. 79250.

Ber. 22, 1879. P. Gerlinger, Inaug. Diss., Zürich 1904, p. 27. G. Schultz, Die Chemie d. Steinkohlentheers p. 239.

Au bout de ce temps, la réaction caractéristique de l'hydrol<sup>1)</sup> fait défaut. On verse alors le contenu du ballon dans 200 cc. d'eau additionnée de glace et l'on alcalinise au moyen d'ammoniaque refroidie. Après décantation, le produit qui s'est déposé est lavé à l'eau, puis traité par la vapeur d'eau pour chasser l'excès d'*o*-toluidine. La leucobase est ensuite dissoute dans de l'ac. chlorhydrique dilué additionné d'un peu de poudre de zinc, puis précipitée par l'ammoniaque, filtrée, lavée, séchée et plusieurs fois recristallisée dans l'alcool méthylique. Point de fusion: 184° C. La leucobase ainsi formée s'oxyde facilement à l'air et se colore en violet. Le rendement est de 3.15 gr., soit de 45%. Elle se laisse diazoter. L'analyse du produit a fourni les résultats suivants:

0.1192 gr. de substance ont donné 13 cc. N à 19° C et à la pression de 719.1 mm.

Calculé pour $C_{24}H_{29}N_3$ . . . . .	11.72% N.
Trouvé . . . . .	11.86% N.

Par oxydation au moyen du chloranile on obtient un colorant qui teint en bleu violet le coton préalablement mordancé au tannin.

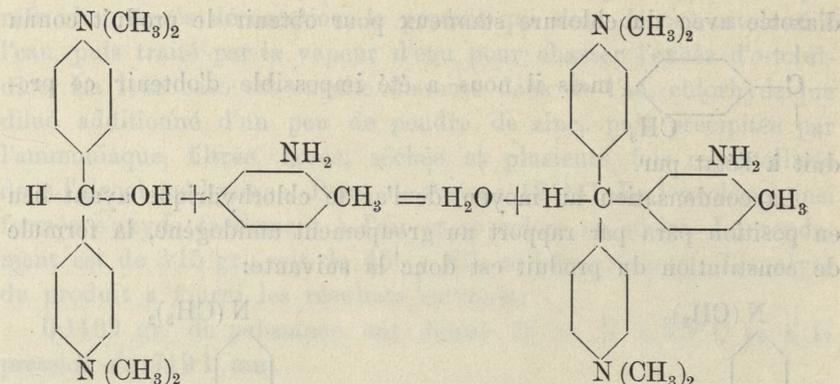
Le groupement  $NH_2$  peut se trouver seulement dans les positions ortho ou para par rapport au carbone fondamental. Si le groupement amidogène se trouve en position para, la formation de toluquinone doit y avoir lieu, par oxydation de la molécule au moyen du bichromate de sodium. Pour déterminer la position de ce groupement, nous avons fait l'essai suivant:

Nous avons dissous 3 gr. de leucobase dans un mélange de 25 gr. d'acide sulfurique concentré et de 70 gr. d'eau, puis nous avons ajouté à cette solution 4 cc. d'une solution de bichromate de sodium (4 gr.: 12 cc.), en la laissant tomber goutte à goutte et en remuant constamment le mélange, à une température ne dépassant pas 5°. Le mélange fut agité encore pendant 2 heures et laissé ensuite au repos pendant deux jours. Alors nous avons ajouté les 8 cc. de bichromate de sodium qui restaient, en prenant les mêmes précautions qu'auparavant et en laissant encore reposer le mélange quelques heures avant de faire l'extraction par l'éther. La solution étherée fut filtrée, l'éther chassé par distillation, et le produit restant traité

<sup>1)</sup> Une portion prélevée sur la masse en réaction est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide acétique glacial. S'il y a de l'hydrol libre, il se produit une coloration bleue.



lavé à l'eau, séché, recristallisé dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi des cristaux fusibles à 146°. Le rendement est de 50%. La condensation a lieu d'après l'équation suivante:

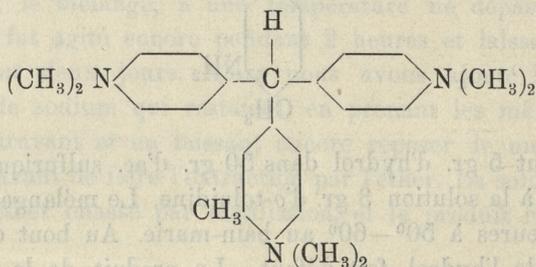


En oxydant la leucobase au moyen du chloranile, on obtient un colorant d'un beau vert pur, ce qui concorde avec la position méta du groupement amidogène. En position para le colorant a une nuance bleu violet.

La détermination de la constitution par remplacement du groupement  $\text{NH}_2$  par l'hydrogène ne donne aucun résultat. La leucobase se laisse facilement diazoter, mais en chauffant le produit de diazotation avec du chlorure stanneux, il est impossible d'obtenir un produit pur. Les résultats de l'analyse sont les suivants: 0.1218 gr. de 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>-di[*diméthylamido*]-3<sup>3</sup>-amido-4<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane ont donné: 13 cc. N à 20° C et à la pression de 718.6 mm.

Calculé pour $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{N}_3$ . . . . .	11.72% N
Trouvé . . . . .	11.59% N

#### 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>.4<sup>3</sup>-Tri[*diméthylamido*]-5<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane.



On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange de 18 gr. d'HCl (p. sp. 1.175) et de 55 gr. d'eau. On ajoute à cette solution 10 gr.

de diméthyl-*o*-toluidine (de la maison Kahlbaum de Berlin) qui bout à 182° C. Le mélange est chauffé pendant 6 heures au bain-marie. On verse le contenu du ballon dans 400 cc. d'eau qui est rendue alcaline au moyen d'une solution de soude caustique à 10%. On distille ensuite à la vapeur d'eau pour chasser l'excès de diméthyl-*o*-toluidine et on dissout la leucobase qui reste dans l'ac. chlorhydrique à 8% pour la précipiter au moyen de l'ammoniaque. On obtient de cette façon une masse résineuse grise que l'on traite encore une fois par la vapeur d'eau. Après refroidissement, on dissout la leucobase dans l'ac. chlorhydrique dilué, on y ajoute un peu de poudre de zinc, on filtre et on précipite à nouveau par l'ammoniaque. Cette dernière opération est répétée plusieurs fois. Ensuite, la base est extraite à l'éther, séchée sur du carbonate de potasse et laissée cristalliser par évaporation. On obtient ainsi une poudre légèrement jaunâtre, finement cristallisée, fusible à 144° C. Le rendement est de 2 gr., soit de 14%.

Les résultats de l'analyse sont les suivants:

I 0.0989 gr. de substance ont donné 9.6 cc. N à 10° C et à la press. atmosph. de 711.8 mm.

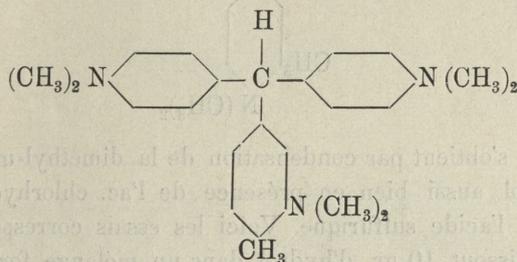
II 0.1191 gr. de substance ont donné 0.3512 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0957 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>: 10.87% N, 80.54% C, 8.59% H

Trouvé . . . . . 10.89% N, 80.43% C, 8.93% H

Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique, on obtient un colorant bleu violet vif.

#### 4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>. 3<sup>4</sup>-Tri[diméthylamido]-4<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane.



On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré, auxquels sont ajoutés 5.5 gr. de diméthyl-*o*-toluidine. On chauffe pendant 5 heures au bain-marie à une température de 50° C. Au bout

de ce temps, la réaction de l'hydrol ne s'obtient plus. Le contenu du ballon est alors versé dans un mélange d'eau et de glace, environ 2 litres, et rendu alcalin au moyen d'ammoniaque. La base ainsi précipitée est filtrée, lavée soigneusement à l'eau et dissoute dans de l'ac. chlorhydrique à 8%; on y ajoute de la poudre de zinc pour enlever par réduction les traces de colorant qui se serait formé, puis on la reprécipite par l'ammoniaque et recristallise plusieurs fois dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi une poudre finement cristallisée qui fond à 113° C. Le rendement est de 5 gr. soit de 36.4%.

0.1092 gr. de substance ont donné 10.4 cc. N à 10° C et à la press. atmosph. de 712.4 mm.

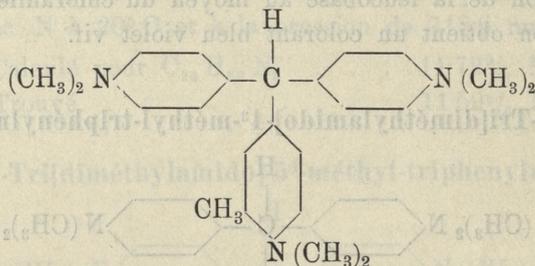
0.1027 gr. de substance ont donné 0.3037 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0804 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>; 10.87% N, 80.54% C, 8.59% H

Trouvé . . . . . 10.71% N, 80.66% C, 8.70% H

Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique, on obtient un colorant qui teint en vert jaunâtre le coton préalablement mordancé au tannin, tandis que le produit de condensation de l'hydrol avec l'*o*-toluidine simple, non diméthylée, fournit par oxydation un vert franc.

#### 4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>. 4<sup>3</sup>. Tri[*diméthylamido*]-6<sup>3</sup>-*méthyl-triphénylméthane*.



Ce corps s'obtient par condensation de la diméthyl-méta-toluidine avec l'hydrol aussi bien en présence de l'ac. chlorhydrique qu'en présence de l'acide sulfurique. Voici les essais correspondants:

A) On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange formé de 18 gr. de HCl (p. sp. 1.175) et de 55 gr. d'eau, on y ajoute par petites quantités 11 gr. de diméthyl-*m*-toluidine. Après avoir chauffé pendant 10<sup>1</sup>/<sub>2</sub> heures au bain-marie, la réaction est terminée. On verse

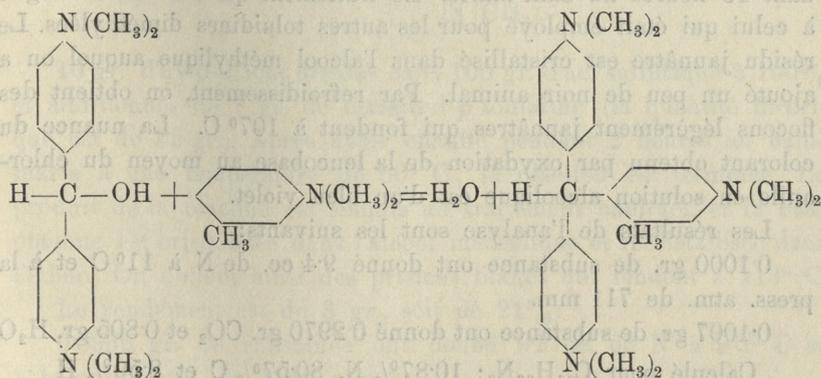
le contenu du ballon dans deux litres d'eau et on obtient un précipité bleuâtre<sup>1)</sup> que l'on filtre.

La solution filtrée est rendue alcaline par l'ammoniaque et l'excès de diméthyl-*m*-toluidine est chassé par la vapeur d'eau. Après refroidissement, on dissout la leucobase formée dans de l'acide chlorhydrique, on la reprécipite par l'ammoniaque et ensuite on l'extrait à l'éther. L'éther étant évaporé, le produit restant est cristallisé plusieurs fois dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi de petits prismes fusibles à 118° C. Le rendement est de 1.6 gr., soit de 11.2%.

Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique, il se produit un colorant bleu violet.

B) On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'ac. sulfurique à 100% et on ajoute 6 gr. de diméthyl-*m*-toluidine (théoriquement il n'en faudrait que 4.5 gr.). En chauffant sans interruption au bain-marie, la réaction est terminée en quelques heures. Le tout est versé dans 2 litres d'eau et traité ensuite comme il a été indiqué déjà pour le produit de condensation de l'hydrol avec la diméthyl-*m*-toluidine en présence de l'ac. chlorhydrique. Le produit final se présente sous forme de petits prismes incolores, fusibles à 118° C. Par oxydation au moyen du chloranile en solution alcoolique, on obtient un colorant bleu violet.

La condensation de l'hydrol avec la diméthyl-*m*-toluidine, aussi bien dans l'acide chlorhydrique qu'en présence de l'acide sulfurique, conduit au même produit, savoir:



<sup>1)</sup> Le précipité bleuâtre dont il est question fond à 174° C et par réduction avec l'amalgamé de sodium en sol. alcoolique on obtient un produit fusible à 96° C qui donne avec l'ac. acétique glacial la réaction caractéristique de l'hydrol. Le

Les deux produits obtenus sont identiques: ils ont la même forme cristalline, le même point de fusion; au surplus, un mélange des deux corps présente également le même point de fusion que les composants. Les colorants respectifs ont la même nuance.

Les résultats de l'analyse du mélange des deux leucobases sont les suivants:

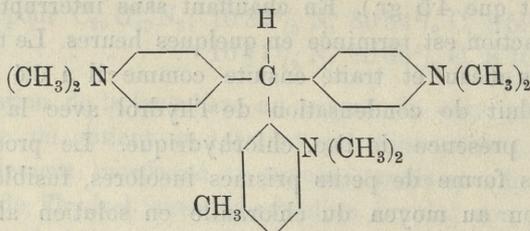
0.1102 gr. de substance ont donné 10.8 cc. N à 14° C et à la press. atmosph. de 711, 1 mm.

0.1016 gr. de substance ont donné 0.2998 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0790 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub> 10.87% N, 80.54% C, 8.59% H

Trouvé . . . . . 10.67% N, 80.48% C, 8.67% H

#### 41. 4<sup>2</sup>. 2<sup>3</sup>. Tri[*diméthylamido*]-5<sup>3</sup>-*méthyl-triphénylméthane*.



On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange formé de 18 gr. de HCl, de densité 1.175, et de 55 gr. d'eau; on ajoute à cette solution peu à peu 11 gr. de diméthyl-*p*-toluidine et on chauffe pendant 18 heures au bain-marie. Le traitement qui suit est analogue à celui qui était employé pour les autres toluidines diméthylées. Le résidu jaunâtre est cristallisé dans l'alcool méthylique auquel on a ajouté un peu de noir animal. Par refroidissement, on obtient des flocons légèrement jaunâtres qui fondent à 107° C. La nuance du colorant obtenu par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique est d'un bleu violet.

Les résultats de l'analyse sont les suivants:

0.1000 gr. de substance ont donné 9.4 cc. de N à 11° C et à la press. atm. de 711 mm.

0.1007 gr. de substance ont donné 0.2970 gr. CO<sub>2</sub> et 0.805 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>26</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>: 10.87% N, 80.57% C et 8.59% H

Trouvé . . . . . 10.51% N, 80.44% C et 8.88% H

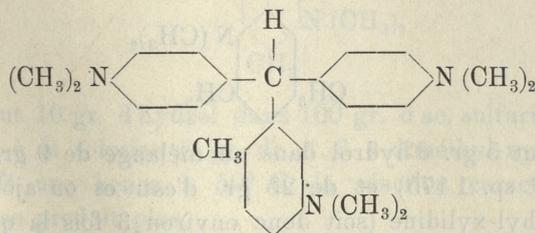
précipité bleuâtre n'est donc autre chose que la cétone de Michler. La présence de cette cétone a été également constatée dans les autres condensations.

Les amines substituées en position para se laissent facilement condenser avec l'hydrol et, suivant le mode de condensation, en position ortho ou en position méta par rapport au groupement amidogène. Les dérivés ortho se forment lorsqu'on opère dans l'ac. chlorhydrique; les dérivés méta, par contre, se forment dans l'ac. sulfurique employé en excès. La constitution de la leucobase obtenue au moyen de la *p*-toluidine a été déterminée par Nöltling<sup>1)</sup> qui l'a transformée par diazotation en oxytétraméthyl-diamido-diphényltolylméthane, corps identique au produit de condensation de l'aldéhyde homosali-

cylique  $C_6H_3$  —  $\begin{matrix} \text{COH (1)} \\ \text{OH (2)} \\ \text{CH}_3 \text{ (5)} \end{matrix}$  et de la diméthylaniline<sup>2)</sup>. Par conséquent,

pour le produit de condensation de l'hydrol et de la diméthyl-*p*-toluidine, il faut admettre une constitution semblable à celle du 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>-di[diméthylamido]-2<sup>3</sup>-amido-5<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane.

#### 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>.3<sup>3</sup>-Tri[diméthylamido]-6<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane.



10 gr. d'hydrol sont dissous dans 100 gr. d'ac. sulfurique à 100% et additionnés de 7 gr. de diméthyl-*p*-toluidine (la quantité théorique est de 4·5 gr.). Après avoir chauffé pendant 2 heures au bain-marie à une température de 50° C., la réaction est terminée. Le produit de la réaction est soumis au traitement habituel, et la base obtenue est cristallisée dans l'alcool méthylique et recristallisée dans l'éther. On obtient ainsi des prismes blancs qui fondent à 113° C.

Le rendement est de 3 gr., soit de 21%:

0·0966 gr. de substance ont donné 9·2 cc. de N à 9·5° C et à la press. atm. de 713·4 mm.

0·1020 gr. de substance ont donné 0·3017 gr. CO<sub>2</sub> et 0·0782 gr. H<sub>2</sub>O

<sup>1)</sup> Ber. 24, 3126.

<sup>2)</sup> Ber. 11, 773.

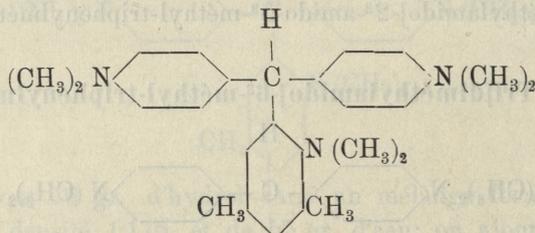
Calculé pour  $C_{26}H_{33}N_3$ : 10·87% N, 80·54% C et 8·59% H  
 Trouvé . . . . . 10·75% N, 80·59% C et 8·52% H

Cette leucobase a été aussi obtenue par E. Nölting<sup>1)</sup> en partant du 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>-di[diméthylamido]-3<sup>3</sup>-amido-6<sup>3</sup>-méthyl-triphénylméthane qu'il a diméthylé au moyen de l'iodure de méthyle; il obtient ainsi des feuillettes blanchâtres fusibles à 100° C environ. La nuance du colorant produit par oxydation est d'un vert bleu.

Le colorant obtenu par nous au moyen du chloranile en solution alcoolique est de même couleur que celui de E. Nölting et celui de la maison Cassella<sup>2)</sup>.

Ceux-ci ont préparé la leucobase de la manière que nous avons indiquée.

#### 4<sup>1</sup>.4<sup>2</sup>.2<sup>3</sup>-Tri[diméthylamido]-3<sup>3</sup>.5<sup>3</sup>-diméthyl-triphénylméthane.



On dissout 5 gr. d'hydrol dans un mélange de 9 gr. d'ac. chlorhydrique (p. sp. 1.175) et de 25 gr. d'eau et on ajoute 6 gr. de 1.3.4-diméthyl-xylidine (soit donc environ 3 fois la quantité théorique). Après avoir chauffé pendant 20 heures au bain-marie la réaction est terminée. On verse le contenu du ballon dans 200 cc. d'eau et on l'alcalinise avec de l'ammoniaque. On distille à la vapeur d'eau pour enlever l'excès de diméthyl-xylidine et, après refroidissement, on dissout la base dans l'ac. chlorhydrique à 8% en ayant soin de réduire par de la poudre de zinc le colorant qui s'est formé. On filtre et on précipite la base par l'ammoniaque, puis immédiatement on l'extrait à l'éther. La solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium. La leucobase ne cristallise pas par évaporation de l'éther. On évapore donc à sec et dissout la masse jaunâtre ainsi obtenue dans l'alcool méthylique. Par refroidissement

<sup>1)</sup> Ber. 24, 3139.

<sup>2)</sup> D. R. P. 149332; Chem. Centrbl. 1904, I, 770.

de cette solution, on obtient des flocons jaunâtres fusibles à 115° C. Le rendement est de 0·8 gr., soit de 10%.

Par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique, on obtient une couleur bleue.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants:

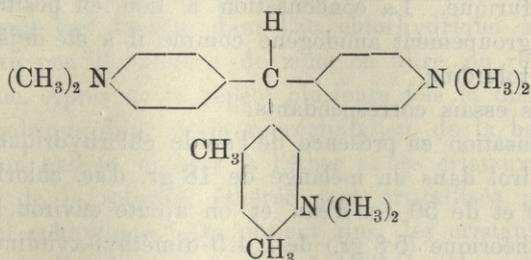
0·1014 gr. de substance ont donné 9·6 cc. de N à 10° C et à la pression de 713·6 mm.

0·0938 gr. de substance ont donné 0·2784 gr. CO<sub>2</sub> et 0·0777 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>: 10·49% N, 80·72% C, 8·79% H

Trouvé . . . . . 10·55% N, 80·95% C, 8·85% H

#### 41. 4<sup>2</sup>. 3<sup>3</sup>. Tri[diméthylamido]-4<sup>3</sup>-6<sup>3</sup>-diméthyl-triphénylméthane.



On dissout 10 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'ac. sulfurique à 100% et on ajoute à la solution 6 gr. de 1. 3. 4-diméthyl-xylylidine; après avoir chauffé une heure à 50° C, la réaction caractéristique de l'hydrol ne se produit plus.

Le produit de la réaction est alors versé dans deux litres d'eau, alcalinisée par l'ammoniaque, puis extrait à l'éther, et la solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium. En laissant évaporer la solution séchée dans l'exsiccateur on obtient de beaux prismes qui fondent à 135° C.

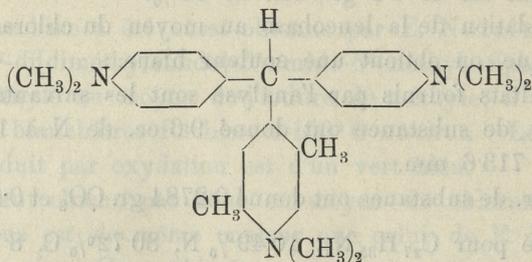
La nuance du colorant obtenu par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique est d'un bleu vert, un peu plus vive que celle du produit de condensation avec la diméthyl-*p*-toluidine.

0·1128 gr. de substance ont donné 10·6 cc. de N à 15° C et à la press. atm. de 710·6 mm.

0·0947 gr. de substance ont donné 0·2808 gr. CO<sub>2</sub> et 0·0754 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>: 10·49% N, 80·72% C, 8·79% H

Trouvé . . . . . 10·32% N, 80·87% C, 8·85% H

4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>. 4<sup>3</sup>. Tri[diméthylamido]-2<sup>3</sup>. 5<sup>3</sup>-diméthyl-triphénylméthane.

Ce corps s'obtient par la condensation de l'hydrol avec la 1.4.5-diméthyl-xylidine en solution chlorhydrique aussi bien qu'en solution sulfurique. La condensation a lieu en position para par rapport au groupement amidogène comme il a été déjà dit pour la diméthyl-*m*-toluidine.

Voici les essais correspondants:

I Condensation en présence de l'acide chlorhydrique. On dissout 10 gr. d'hydrol dans un mélange de 18 gr. d'ac. chlorhydrique (de dens. 1.175) et de 50 cc. d'eau et on ajoute environ le double de la quantité théorique (5.8 gr.) de 1.4.5-diméthyl-xylidine, soit 10 gr. Il suffit de chauffer pendant 3 heures au bain-marie pour que la réaction soit terminée. Le produit de la réaction est rendu alcalin par une solution à 10% de soude caustique, puis distillé à la vapeur d'eau. La leucobase est ensuite lavée et cristallisée dans l'alcool méthylique. Après un nouveau traitement à la vapeur et plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique on obtient de fines aiguilles fusibles à 150° C, solubles facilement dans l'éther, le benzène, le toluène et dans l'acétone, mais difficilement solubles dans l'alcool méthylique et presque insolubles dans l'éther de pétrole. Le rendement est de 9.6 gr. soit de 64.4%.

D'après Ch. Riegler<sup>1)</sup> le point de fusion du produit de condensation de la 1.4.5-diméthyl-xylidine avec le tetraméthyl-*p*-diamido-benzhydrol est situé à 172°—173°, mais les cristaux se désagrègent à partir de 165°—166°.

Vu l'absence d'un point de fusion bien net et la teneur en azote trop élevée (de 0.9%), nous nous permettons de supposer que le produit de Riegler n'est qu'un mélange de la vraie leucobase et de

<sup>1)</sup> Inaug. Diss., Bâle, 1902, p. 34 et suiv.

la cétone de Michler. Si nous revenons à la condensation de la diméthyl-*m*-toluidine ainsi qu'à celle de la diméthyl-*p*-toluidine avec l'hydrol en présence de l'ac. chlorhydrique, nous sommes forcés de constater qu'il se produit effectivement une réaction secondaire qui fournit de la cétone de Michler. La leucobase s'oxyde facilement à l'air. La nuance du colorant obtenu par oxydation au moyen du chloranile en solution alcoolique est d'un bleu violacé.

II Condensation en présence de l'acide sulfurique. On dissout 9.4 gr. d'hydrol dans 100 gr. d'ac. sulfurique à 100%, et on ajoute à cette solution la quantité théorique de 1.4.5-diméthylxylidine, soit 4.8 gr. Après avoir chauffé pendant 4 heures au bain-marie à 50° C la réaction est terminée. Le produit de la réaction est versé dans 2 litres d'eau et la base est précipitée par l'ammoniaque diluée. Le dépôt résineux est dissous dans l'ac. chlorhydrique à 8% auquel on ajoute un peu de poudre de zinc; on filtre, on reprecipite par l'ammoniaque. Après avoir répété plusieurs fois la dissolution dans l'ac. chlorhydrique dilué et la reprecipitation de la base par l'ammoniaque, on extrait la base à l'éther et les cristaux obtenus par évaporation de la solution étherée sont cristallisés plusieurs fois dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi les cristaux sous forme d'aiguilles très longues qui fondent à 150° C. La nuance du colorant obtenu par oxydation au moyen du chloranile en solution alcoolique est d'un beau bleu violacé.

Ces deux dernières condensations montrent que le milieu dans lequel la réaction se produit ne joue ici aucun rôle, mais la condensation en solution chlorhydrique est celle qui se fait le plus facilement et qui donne le meilleur rendement.

Les résultats fournis par l'analyse sont les suivants:

I 0.0966 gr. de substance ont donné 9.4 cc. de N à 11° C et à la press. atm. de 712.4 mm.

II 0.100 gr. de substance ont donné 0.2937 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0790 gr. H<sub>2</sub>O.

III 0.1183 gr. de substance ont donné 0.3525 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0962 gr. H<sub>2</sub>O.

Calculé pour C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>: 10.49% N, 80.72% C, 8.79% H

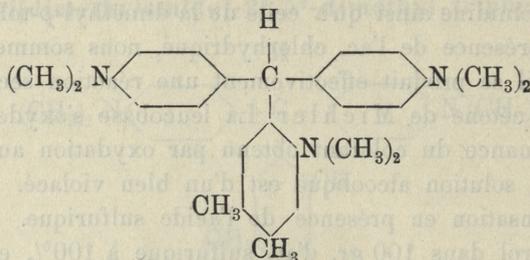
Trouvé

I II III

10.42% N, 80.1% C, 8.126% C

8.78% H, 9.04% H

En moyenne 10.42% N, 80.68% C, 8.91% H

**4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>. 2<sup>3</sup>-Tri[diméthylamido]-4<sup>3</sup>. 5<sup>3</sup>-diméthyl-triphénylméthane.**


Après avoir dissous 5 gr. d'hydrol dans un mélange de 9 gr. d'ac. chlorhydrique (de densité 1.175) et de 25 gr. d'eau, on y ajoute le double de la quantité théorique de 1.2.4-diméthylxylidine, savoir 4.8 gr., et on chauffe pendant une heure au bain-marie. Le produit de la réaction est neutralisé par une solution à 10% de soude caustique, puis soumis à une distillation à la vapeur d'eau. La base obtenue est dissoute dans une solution à 8% d'ac. chlorhydrique de laquelle on précipite à nouveau la base par de l'ammoniaque. On l'extrait à l'éther, et la solution étherée est séchée sur du carbonate de potassium. Par évaporation lente on obtient des cristaux fusibles à 164° C. Le rendement est de 4.3 gr., soit de 57.4%.

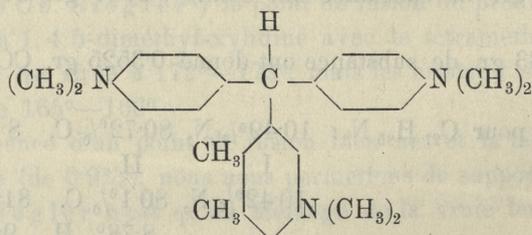
0.0964 gr. de substance ont donné 9 cc. de N à 10° C et à la pression de 712, 2 mm.

0.1016 gr. de substance ont donné 0.3020 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0810 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>: 10.49% N, 80.72% C, 8.79% H

Trouvé . . . . . 10.16% N, 81.4% C, 8.86% H

La leucobase ne se laisse oxyder ni par le chloranile ni par le superoxyde de plomb.

**4<sup>1</sup>. 4<sup>2</sup>. 3<sup>3</sup>-Tri[diméthylamido]-5<sup>3</sup>. 6<sup>3</sup>-diméthyl-triphénylméthane.**


5 gr. d'hydrol sont dissous dans 50 gr. d'acide sulfurique à 100%,

puis additionnés de 3 gr. de 1.2.4-diméthylxylidine. La réaction est terminée après avoir chauffé pendant 7 heures à 50° C. Le produit de la réaction est alors versé dans un litre d'eau d'où l'on précipite la leucobase par l'ammoniaque et on l'extrait immédiatement par l'éther. La solution étherée séchée sur du carbonate de potassium est évaporée dans le vide. Le produit obtenu (p. de f. 177° C) est dissous dans l'ac. chlorhydrique à 8% en y ajoutant un peu de poudre de zinc. Par addition d'ammoniaque à la solution filtrée, on précipite à nouveau la leucobase qui, filtrée et copieusement lavée à l'eau, est cristallisée dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi des paillettes brillantes très fines, fusibles à 185° C. Le rendement est de 4 gr., soit de 56%.

0.0660 gr. de substance ont donné 6.4 cc. de N à 16° C et à la press. atm. de 715.2 mm.

0.1005 gr. de substance ont donné 0.2966 gr. CO<sub>2</sub> et 0.0802 gr. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>: 10.49% N, 80.72% C, 8.79% H

Trouvé . . . . . 10.67% N, 80.59% C, 8.87% H

La nuance du colorant obtenu par oxydation de la leucobase au moyen du chloranile en solution alcoolique est d'un bleu foncé.

En jetant un coup d'oeil rétrospectif sur les condensations que nous avons faites nous constatons que la diméthyl-méta-toluidine et la 1.4.5-diméthyl-xylidine s'accouplent toujours et seulement en position para par rapport au groupement amidogène, que la condensation ait lieu dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique; cependant la condensation s'accomplit plus facilement en présence de l'acide chlorhydrique. Les amines para-substituées se condensent en présence de l'acide sulfurique de préférence en position méta; dans l'acide chlorhydrique la condensation a lieu beaucoup plus difficilement en position ortho.

Lorsqu'on considère l'influence du groupe méthylé sur la nuance des colorants produits, en les comparant avec les dérivés qui contiennent au lieu du groupement CH<sub>3</sub> les groupements Cl, NO<sub>2</sub>, COOH, OH, on trouve que le groupement CH<sub>3</sub> se comporte comme un élément acide.

Ainsi le groupement CH<sub>3</sub>, placé en position méta par rapport au carbone fondamental, n'a aucune influence sur la nuance du colorant, mais le rôle que joue ce même groupement CH<sub>3</sub> est tout différent suivant qu'il se trouve en position ortho ou para par rap-

port au carbone fondamental. Le vert malachite *o*-méthylé, p. ex., peut être appelé vert bleu, tandis que le colorant analogue para-méthylé est vert jaunâtre.

Comme groupement neutre, le méthyle augmente la stabilité des colorants vis-à-vis des alcalis.

Pour essayer les colorants sur les fibres, nous nous sommes servi de coton préalablement mordancé au tannin. Des bandelettes de tissu de coton teintes avec ces colorants dans un bain acétique ont été éprouvées par les réactifs suivants: acide sulfurique à 10%, ac. sulfurique concentré, acide chlorhydrique à 10%, ac. chlorhydrique concentré, acide nitrique de p. specif. 1.3, ammoniacque (p. sp. 0.95), soude caustique à 10% et une solution réductrice de 50 gr. de chlorure stanneux, 50 gr. d'ac. chlorhydrique concentré et de 100 gr. d'eau.

En outre, la solidité aux acides a été essayée avec de l'acide acétique à 8° B., la résistance à l'action du chlore avec une solution d'hypochlorite de chaux (1 p. à 5° B + 5 p. d'eau) et la résistance aux influences atmosphériques et à la lumière par exposition au soleil et aux intempéries pendant 15 jours.

Tous ces essais ont montré que les colorants produits par nous sont très résistants aux différents réactifs employés, à l'exception de l'acide nitrique, par contre les intempéries et l'exposition directe au soleil les attaquent fortement.

Institut de Chimie N° II de l'Université de Fribourg (Suisse) et Laboratoire de Chimie du Musée d'Industrie et d'Agriculture de Varsovie.

## 22. *O zjawisku Gürbera. — Sur le phénomène de Gürber.*

Mémoire de M. J. **DUNIN-BORKOWSKI**, présenté par M. L. Marchlewski m. t.

M. Zuntz<sup>1)</sup> remarqua, il y a quarante ans, que, grâce à l'influence exercée sur le sang par l'acide carbonique, la réaction alcaline du sérum s'accroît. Il conclut que les globules rouges absorbant l'acide carbonique avec plus d'intensité que le sérum, produisent en abondance du carbonate de potassium; celui-ci se mêlant ensuite au

<sup>1)</sup> Beiträge zur Physiologie des Blutes, 1868.

sérum, cause la réaction alcaline mentionnée. Cependant les analyses quantitatives de M. Gürber<sup>1)</sup> démontrèrent que la présence de l'acide carbonique n'exerce aucune influence sur la quantité de sodium et de potassium qui se trouve dans les globules rouges autant que dans le sérum. De plus, si l'on sépare les globules rouges saturés d'acide carbonique de la solution de chlorure de sodium qui les baignait, cette solution devient aussi alcaline (phénomène de Gürber).

Selon l'opinion de M. Gürber, le chlorure de sodium donne avec l'acide carbonique: 1° de l'acide chlorhydrique, absorbé par les globules rouges et 2° de la soude, cause directe de la réaction alcaline. M. Koeppe<sup>2)</sup>, au contraire, arrive à la conclusion que les ions seuls pénètrent dans les globules rouges. Dans le cas où les globules saturés d'acide carbonique sont plongés dans la solution de chlorure de sodium, les ions  $\text{CO}_3''$  se propagent par diffusion et sont remplacés par les ions de chlore (deux ions de chlore équivalent à un ion  $\text{CO}_3''$ ). Le passage des ions  $\text{CO}_3''$  dans la solution de chlorure de sodium est accompagné de l'hydrolyse de l'eau ( $\text{CO}_3''$  formant avec  $\text{H}'$ , ion de l'eau, l'ion  $\text{HCO}_3'$ ; il reste l'ion  $\text{OH}'$  qui est la vraie cause de la réaction alcaline). M. Koeppe ne voit dans la formation des ions  $\text{CO}_3''$  dans les globules rouges que la dissociation de l'acide carbonique. On sait cependant que celle-ci produit des quantités minimes des ions  $\text{CO}_3''$ . Les constantes de dissociation nous permettent de calculer approximativement les concentrations des ions  $\text{CO}_3''$  qui passent des globules à la solution de chlorure de sodium.

Admettons que nous ayons 1 litre de globules rouges saturés d'un litre de  $\text{CO}_2$  (0.04464 mol. par litre); que les dits globules possèdent l'aptitude de dissocier  $\text{CO}_2$  au même degré que l'eau; enfin, que tous les ions  $\text{CO}_3''$  ont passé des globules rouges dans la solution ambiante<sup>3)</sup>. Il s'agit de calculer combien d'ions  $\text{CO}_3''$  contient la solution saline.

L'équilibre des ions d'acide carbonique est déterminé par les équations

1) Sitzungsberichte der phys. med. Gesellsch. zu Würzburg, 1896.

2) Pflügers Archiv, Bd. 67, p. 189.

3) Ces suppositions sont exagérées; en réalité M. Koeppe ne sature que très faiblement les globules de  $\text{CO}_2$  et n'en prend pour ses expériences que quelques  $\text{cm}^3$ .

$$1) \quad \frac{H' \cdot HCO_3'}{H_2CO_3} = K_1 = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$2) \quad \frac{H' \cdot CO_3''}{HCO_3'} = K_2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$$

En substituant  $K = 3 \cdot 10^{-7}$  et  $v = 224$  dans la formule générale

$$\frac{a^2}{(1-a)v} = K$$

nous obtenons comme degré de dissociation  $a = 2.6 \cdot 10^{-3}$ . On déduit de là la concentration des ions  $HCO_3' = 1.1 \cdot 10^{-4}$  grammes-ions par litre. Si on divise membre à membre la première équation par la seconde et si on tient compte de toutes les valeurs données, on obtient:

$$CO_3'' = \frac{1.1 \cdot 10^{-4} \cdot 1.2 \cdot 10^{-11}}{0.04464 \cdot 3 \cdot 10^{-7}} = 1 \cdot 10^{-11}$$

grammes-ions par litre.

Pour simplifier le calcul nous avons admis que  $1 - a = 1$  et  $H' = HCO_3'$ , ce qui n'est pas exact. En réalité  $H' = HCO_3' + 2CO_3''$ , mais la différence est insignifiante ainsi que l'on le vérifie facilement. Au lieu de la valeur exacte  $K_2 = 1.2 \cdot 10^{-11}$ , on obtient  $1 \cdot 10^{-11}$ .  $1 \cdot 10^{-11}$  grammes-ions  $CO_3''$  correspondent à peu près à 1 gr. de soude dissous dans un milliard de litres d'eau. Comment cette concentration presque imperceptible peut-elle, grâce à l'hydrolyse, provoquer la réaction alcaline?

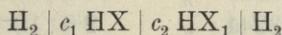
La théorie de M. Koeppe a été développée par M. Hamburger. D'après M. Koeppe, les globules rouges n'alcalinisent pas la solution de sulfate de sodium, par conséquent elles sont imperméables pour les ions  $SO_4$ . M. Hamburger au contraire est d'avis que les globules rouges alcalinisent toutes les solutions de soude; il „ne put trouver aucun sel dont les ions ne pénétrassent pas dans les globules“<sup>1)</sup>. Ainsi, le phénomène de Gürber est intimement lié au problème de la perméabilité des globules rouges. L'étude de cette question a donné lieu à un grand nombre de travaux<sup>2)</sup>; l'effet alcalinisant y est considéré comme la preuve principale de la per-

1) Osmotischer Druck und Ionenlehre.

2) Van Lier. Archiv für Anatomie und Physiologie 1902. Wielerding Hamburger l. c. p. 212. Van der Schroef. Archiv für Anatomie und Physiologie 1902.

méabilité des globules rouges. Il nous a semblé d'autant plus intéressant d'étudier cette propriété spécifique à l'aide de méthodes physico-chimiques plus précises. M. Gürber se servit de la méthode de la dialyse, M. Hamburger de celle du titrage. Nous avons dosé la concentration des ions à l'aide de la méthode des éléments gazeux.

§ 1. Eléments à gaz. A la force électromotrice de l'élément du type suivant:



s'applique la formule de M. Nernst:

$$\pi = RT \ln \frac{C}{c_1} + \frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{c_2}{c_1} - RT \ln \frac{C}{c_2}$$

$R$  désignant la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue,  $c_1$  et  $c_2$  les concentrations. Le second terme qui correspond au potentiel de diffusion est pratiquement négligeable par comparaison aux deux autres. Expriment  $R$  en unités électriques on obtient donc:

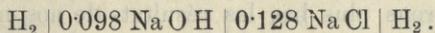
$$\pi = 0.000198 T \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Comme nos expériences ont été faites à 20° on a

$$\pi = 0.0586 \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

C'est cette formule que nous avons appliquée dans nos calculs.

§ 2. Détermination de l'alcalinité<sup>1)</sup>. Pour doser la concentration des ions hydroxyles nous nous sommes servi de l'élément suivant:



Pour nous rendre compte de l'influence de l'acide carbonique sur la réaction du liquide qui est en contact avec les globules rouges, nous avons cherché tout d'abord à voir quelle serait la réaction du liquide dans le cas où les globules rouges n'auraient pas été saturés

<sup>1)</sup> Nous avons donné une description détaillée des appareils et de la méthode suivie pour obtenir la saturation des globules rouges par l'acide carbonique etc. dans le texte polonais de notre mémoire.

d'acide carbonique. Ainsi, après le lavage trois fois répété des globules rouges, on les a mis en contact avec la solution physiologique de NaCl. Au bout d'une heure, nous avons séparé les globules du liquide au moyen d'un appareil centrifuge et nous avons étudié la réaction du liquide pur. Voici les résultats obtenus.

Table I.

$\pi$	$c\text{OH}'$
0.3276 volt	$2.3 \cdot 10^{-7}$
0.3199 "	$3.1 \cdot 10^{-7}$
0.3241 "	$2.6 \cdot 10^{-7}$
0.3182 "	$2.3 \cdot 10^{-7}$
0.3229 "	$2.7 \cdot 10^{-7}$
0.3118 "	$4.3 \cdot 10^{-7}$

$$\text{moyenne } c\text{OH}' = 3 \cdot 10^{-7}$$

On peut constater la réaction neutre de la solution au premier coup d'œil.

La Table II présente les déterminations qui se rapportent au liquide appelé liquide de Koeppe<sup>1</sup>).

Table II.

$\pi$	$c\text{OH}'$
0.3832 Volt	$2.6 \cdot 10^{-8}$
0.3751 "	$3.6 \cdot 10^{-8}$
0.3925 "	$1.8 \cdot 10^{-8}$
0.3716 "	$4.1 \cdot 10^{-8}$
0.3660 "	$5.2 \cdot 10^{-8}$
0.3956 "	$1.6 \cdot 10^{-8}$

$$\text{moyenne } c\text{OH}' = 3.1 \cdot 10^{-8}$$

Nous discuterons plus bas les résultats de nos mesures. Pour le moment nous désirons attirer l'attention sur le fait que dans les expériences de M. Koeppe l'alcalinité de la solution n'augmente pas; au contraire, l'acide carbonique rend la réaction de la solution de chlorure de sodium 10 fois plus acide. Dans la seconde série d'expériences (avec le liquide de Gürber), on fit passer pendant

<sup>1</sup>) On saturait d'acide carbonique 50 cc. de globules pendant dix minutes, en y ajoutant ensuite 100 cc de solution de NaCl à 0.75 p. 100. Après avoir bien agité le mélange, on en séparait la solution saline (liquide de Koeppe).

une  $\frac{1}{2}$  heure  $\text{CO}_2$  dans la solution physiologique de chlorure de sodium où se trouvaient en suspension les globules rouges (50 cc. de globules + 100 cc. de sol. de NaCl à 0.75%), on séparait ensuite la solution saline du mélange et on déterminait la réaction.

Table III (liquide de Gürber).

$\pi$	$\text{cOH}'$
0.5226 Volt	$1.1 \cdot 10^{-10}$
0.5178 "	$1.3 \cdot 10^{-10}$
0.5089 "	$1.8 \cdot 10^{-10}$
0.5136 "	$1.6 \cdot 10^{-10}$
0.4951 "	$3.1 \cdot 10^{-10}$
0.5021 "	$2.5 \cdot 10^{-10}$

$$\text{moyenne } \text{cOH}' = 1.8 \cdot 10^{-10}$$

En comparant les tables I et III on voit que l'alcalinité de la solution physiologique du chlorure de sodium diminue aussi mille fois au lieu de s'accroître. Ce résultat est bien surprenant. Pour contrôler l'exactitude des nos mesures nous avons dosé la concentration des ions  $\text{H}'$  (à l'aide de l'élément acide). Au moyen des valeurs obtenues on détermina  $\text{cOH}'$ .

Table IV.

$\text{H}_2$  | 0.01 HCl | liquide de Gürber |  $\text{H}_2$ .

$\pi$	$\text{cH}$	$\text{cOH}' = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\text{H}}$
0.1801 Volt	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-9}$
0.1718 "	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$0.9 \cdot 10^{-9}$
0.1823 "	$0.7 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$
0.1653 "	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$0.7 \cdot 10^{-9}$
0.1864 "	$0.6 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-9}$
0.1599 "	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$0.5 \cdot 10^{-9}$

$$\text{moyenne } \text{cOH}' = 1 \cdot 10^{-9}$$

De ces calculs il résulte que la concentration des ions hydroxyles dépasse 6 fois la valeur obtenue à l'aide de mesures directes<sup>1)</sup>. En tout cas la table IV confirme dans une certaine mesure les résultats obtenus auparavant.

<sup>1)</sup> Les causes qui provoquent cette différence ont été discutées d'une manière plus détaillée dans le texte polonais.

Pour étudier d'une manière plus rigoureuse le phénomène de Gürber nous avons déterminé l'alcalinité d'une solution sur laquelle, d'après M. Hamburger et M. Koeppe, les globules rouges n'exerceraient aucune action alcaline; le sucre de canne donne une solution pareille. Nous y procédâmes de la même manière qu'auparavant, mais au lieu de la solution du chlorure de sodium nous nous servîmes de celle du sucre de canne à 8%.

Table V.

$\pi$	$cOH'$
0.4678 Volt	$9.3 \cdot 10^{-10}$
0.4798 "	$5.8 \cdot 10^{-10}$
0.4832 "	$5.1 \cdot 10^{-10}$
0.4725 "	$7.7 \cdot 10^{-10}$
0.4885 "	$4.1 \cdot 10^{-10}$
0.4901 "	$3.8 \cdot 10^{-10}$

moyenne  $cOH' = 6.1 \cdot 10^{-10}$

La table V prouve que le sucre ne devient pas plus acide que la solution physiologique de chlorure de sodium; on devrait s'y attendre cependant selon M. Hamburger et M. Koeppe. On ne sait pourtant pas si l'inversion n'y intervient pas.

§ 4. Discussion des résultats. Les tables ci-dessus prouvent qu'en réalité ni l'expérience de M. Gürber, ni celle de M. Koeppe ne démontre l'action alcalinisante de l'acide carbonique. En déterminant l'alcalinité de la solution à l'aide d'éléments gazeux c'est-à-dire en calculant le nombre des ions  $OH'$  libres, on constate, au contraire, la diminution au lieu de l'augmentation de l'alcalinité. Par conséquent, le problème consiste dans la recherche des causes de la différence entre les expériences de M. Gürber et de M. Koeppe d'une part et les nôtres de l'autre.

Une différence fondamentale peut être prévue d'avance. M. Gürber détermina le „titrierbares Alkali“ ce qui ne dit rien sur la quantité des ions libres  $OH'$ ; dans la solution normale de carbonate de soude par ex., le nombre des ions libres  $OH'$  se rapporte à l'alcalinité générale comme 1 : 20. Mais la définition de l'alcalinité basée sur la quantité des ions  $OH'$  libres n'explique pas non plus une pareille différence dans toute son étendue. M. Gürber trouve dans son liquide 0.168% de soude. En admettant que dans

une solution pareille de soude le degré de dissociation <sup>1)</sup> soit égal à 94% et l'hydrolyse à 7% <sup>2)</sup>, on obtient:

$$c\text{OH}' = \frac{10 \cdot 0.168 \cdot 0.94 \cdot 0.07}{53.1} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Ce nombre diffère énormément du nôtre:  $c\text{OH}' = 1 \cdot 10^{-9}$  et  $1.8 \cdot 10^{-10}$ .

La différence ne peut s'expliquer que d'une seule manière: la solution faiblement acide devient alcaline à la suite de la dialyse ou d'autres manipulations analytiques. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que la solution mentionnée contient de l'acide carbonique et du bicarbonate de sodium. Celui-ci à la suite de sa dilution plus grande ou de l'évaporation de l'acide carbonique se transforme en soude. M. Bodländer explique ce processus d'une manière très détaillée <sup>3)</sup>.

La comparaison des résultats des expériences de M. Koeppe avec les nôtres n'est point possible, car dans le travail de M. Koeppe nous ne trouvons pas de données quantitatives. M. Koeppe n'explique même pas à l'aide de quelle méthode il a constaté l'augmentation de l'alcalinité.

Il nous reste encore à analyser l'interprétation théorique du phénomène de Gürber. Nous avons vu que M. Koeppe expliquait l'alcalinité de la solution par l'hydrolyse des ions  $\text{CO}_3''$ . Dans cette explication l'alcalinité est définie comme la concentration des ions libres  $\text{OH}'$ . A ce point de vue, et en admettant cette définition de l'alcalinité, nos déterminations de l'alcalinité nient l'existence du phénomène de Gürber.

<sup>1)</sup> Harry Jones, Zeitschrift für physik. Chemie. Bd. 12, p. 36.

<sup>2)</sup> Shields, Zeitschrift für physik. Chemie. Bd. 12 p. 174.

<sup>3)</sup> „Eine Lösung eines Dicarbonats kann nur in Gegenwart freier Kohlensäure bestehen und muss, wenn diese immer wieder abgesaugt wird, vollständig in das neutrale Carbonat übergehen. Eine Lösung von Natriumdicarbonat, die mit  $\text{CO}_2$  gesättigt ist, enthält 0.7 gr Ionen  $\text{HCO}_3'$ . Neben diesen sind noch nur 0.00043 gr Ionen  $\text{CO}_3''$  vorhanden. Wenn man aber Natriumdicarbonat mit Wasser und atmosphärischer Luft schüttelt, so wird beständig das Dicarbonat in Carbonat übergehen und Kohlensäure abgeben, bis der Kohlensäuredruck auf den der atmosphärischen Luft gesunken ist. Wenn die Konzentration der  $\text{HCO}_3'$  Ionen 0.4 beträgt, ist bei dem Kohlensäuredruck der Luft 0.0005 Atmosphären die Konzentration der  $\text{CO}_3''$  Ionen 0.35“. Zeitschrift für physik. Chemie Bd. 35, p. 32.

23. *Badania w zakresie głowonogów z górnej kredy w Polsce. — Untersuchungen über Cephalopoden der oberen Kreide in Polen. I. Teil. Genus Baculites Lamarck.*  
Mémoire de M. **JEAN NOWAK**, présenté dans la séance du 2 Mars 1908 par M. J. Niedźwiedzki m. t.

(Planche XIV).

Die polnische obere Kreide, und insbesondere die in der geologischen Literatur durch die Arbeiten von Kner, Alth, Geinitz, Favre und Płachetko bekannt gewordene Lemberger und Nagórzanyer Senonkreide ist in paläontologischer Beziehung zum letzten Male vor ungefähr 40 Jahren bearbeitet worden. Seit jener Zeit ist einerseits unsere Kenntnis der fossilen Fauna sehr weit fortgeschritten, andererseits zeigt das in den Lemberger geologischen Museen angehäuften, reichhaltigen Material, daß in manchen Fällen die auf mangelhaftes Material gestützte Bearbeitung von Haus aus zu unzuverlässigen Resultaten führen mußte. Es erschien daher als eine dankbare Aufgabe, sie einem wiederholten und möglichst vollständigen Studium zu unterwerfen. Unmittelbar dazu veranlaßt wurde ich durch die Überzeugung, daß die polnische obere Kreide trotz ihrer ungewöhnlich großen horizontalen Ausdehnung von Volhynien bis nach Schlesien und von dem Dniesterfluß bis nach Litauen, wie auch trotz ihrer manchmal noch bei 500 m. tiefer Bohrung nicht durchteuften Mächtigkeit, bisher in viel zu geringem Maße zu der allgemeinen Kenntnis der Kreidebildungen beigetragen hat.

#### Genus *Baculites* Lamarck.

##### *Baculites anceps* Lam. sp. em. Nowak.

Wenn Kner<sup>1)</sup> bereits im Jahre 1848 schreibt, die Revision dieser Art „dürfte nicht unnötig seyn, zum mindesten um über die Varietäten und Gränzen dieser Art ins Reine zu kommen“, erscheint sie jetzt umso dringender.

Nach d'Orbigny<sup>2)</sup> hat dieses Petrefakt zuerst DeFrance im

<sup>1)</sup> R. Kner: Versteinerungen des Kreidemergels vom Lemberg, Naturw. Abhandlungen hrsg. v. Haidinger Bd. III. S. 13.

<sup>2)</sup> D'Orbigny A.: Paléontologie française, Terr. cré. Bd. I. S. 565.

Jahre 1816 beschrieben, er hat es aber irrtümlich aufgefaßt, da er ihm auch den *Baculites vertebralis* Desm. beigerechnet hat. D'Orbigny's Arbeit war die erste, welche in eingehender Weise seine Eigenschaften analysiert, die charakteristischen Merkmale präzisiert, und ihn mit dem Namen Lamarcks, welchen er für einen näher unbekanntem englischen Bakuliten schuf, belegt. Nach Schlüters Angabe, hat noch im Jahre 1817 Desmarest auf Grund einer Zeichnung und kurzer Beschreibung von Knorr einem verkieselten Bakuliten mit unbekannter Kammersutur aus dem Danziger Diluvium den Namen *Baculites Knorrianus* gegeben. Geinitz beschrieb in seinem „Quadersandsteingebirge“ ein Bruchstück eines glatten Bakuliten aus der Lemberger Kreide, zeichnete seine Lobenlinie und belegte ihn mit Desmarests Namen. Trotzdem haben aber später manche Autoren für die Lemberger, bezw. Nagórzanyer Bakuliten neben dem Desmarest-Geinitzschon auch den Lamarckschen Namen gebraucht. Schlüter<sup>1)</sup> hat in seinem Werke über die Cephalopoden noch schärfer als Geinitz die Unterschiede zwischen beiden Arten betont und von nun an nannte man große und glatte Exemplare *Baculites Knorrianus*, kleine und gerippte dagegen *Baculites anceps*. Aber schon Schlüter hatte Bedenken, ob Lamarcks Name von d'Orbigny richtig angewendet wurde. Er hat nämlich von Valogne, einer Lokalität in Manche, von wo auch d'Orbignys Exemplare stammten, einen glatten Bakuliten gehabt, der auch in der Lobenlinie von der von d'Orbigny angegebenen abwich; da Lamarck das Gehäuse als glatt beschrieb, meinte er, daß man eigentlich diesem glatten Bakuliten Lamarcks Namen lassen, den gerippten aber anders nennen soll, obgleich d'Orbigny glatte und gerippte Exemplare für ein und dieselbe Art hielt. Schlüter vermochte jedoch dies nicht durchzuführen, da er keine Daten über die Beständigkeit der angeführten Eigenschaften dieses Bakuliten besaß. Einen ganz ähnlichen Bakuliten aus dem Pattenauer Stollen behandelt J. Böhm<sup>2)</sup>. Es schien ihm aber besser, solange die erwähnten Zweifel nicht geklärt seien, den Namen *Baculites anceps* der von d'Orbigny abgebildeten Spezies zu belassen, dagegen für seine Art vorläufig einen neuen Namen aufzustellen.

<sup>1)</sup> Schlüter C.: Cephalopoden der oberen deutschen Kreide. T. II. (Paläontogr. Bd. 24) S. 568.

<sup>2)</sup> Böhm J.: Die Kreidebildungen des Fürbergs.... Paläontographica Bd. 38.

Die in den besprochenen Literaturangaben behandelten Bakuliten mußten in erster Linie zur Bestimmung der Lemberger Exemplare herangezogen werden, da sie ihnen am nächsten stehen. Ich habe mich aber bald überzeugt, daß entweder meine Exemplare zu keiner der genannten Arten gehören und eine selbständige Spezies bilden, oder aber, daß für die Trennung der einzelnen Arten der richtige Ausgangspunkt bisher nicht getroffen wurde. Um diese unklaren Beziehungen aufzuhellen, habe ich die einfachste und sicherste Methode anzuwenden versucht. Ich habe die hiesigen Exemplare mit annähernd gleichem Querschnitt und gleicher Skulptur in Gruppen zusammengestellt; in den einzelnen Gruppen die Lobenlinie und deren Veränderlichkeit innerhalb eines Individuums und der Gruppe, nach Feststellung der Identität der sie zusammensetzenden Elemente untersucht und dann auf Grund genauer Vermessungen Kriterien der Stabilität gewonnen. Nach genauer Vergleichung bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß die verhältnismäßig intensiv variierenden Gruppen zu einer und derselben Art gehören müssen. Dasselbe habe ich auch bei den Bakuliten von Valogne konstatieren können und als Resultat dieser Arbeit ergab sich die Notwendigkeit, die existierende Art Lamarcks einer Revision zu unterwerfen. Mit dieser „species emendata“ lassen sich nun mehrere von den bekannten Bakuliten vereinigen, was ich in der Folge durchführe und ausführlich motiviere. Ich scheidet innerhalb dieser Art zwei Varietäten aus: Var. Leopoliensis und Var. Valognensis.

### 1. Varietas Leopoliensis.

Ich verfügte über kein einziges vollständiges Exemplar, aber die Bruchstücke, deren ich über hundert untersuchte, gestatten die Vermutung, daß die Länge der erwachsenen Tiere bis 120 cm und vielleicht noch mehr betragen mochte. In den Sammlungen des geologisch-paläontologischen Instituts der Universität Lemberg befindet sich ein Exemplar, dessen Ausmaße des Querschnittes  $10 \times 5.4$  cm betragen, außerdem kenne ich aber auch Schalen, deren Größe nicht viel die bei d'Orbigny (T. 139. Fig. 3.) angegebene übertrifft.

An den ausnahmsweise gut erhaltenen Exemplaren sieht man, daß die ganze Schalenoberfläche mit sehr feinen, parallel zum Mundrande verlaufenden Anwachsstreifen bedeckt ist. Sie sind gewöhnlich so undeutlich, daß sie erst bei ganz seitlicher Beleuchtung

hervortreten, falls selbstverständlich die Oberfläche nicht etwa mechanisch abgerieben ist. Auf der Tafel, Fig. 1., sind sie ziemlich

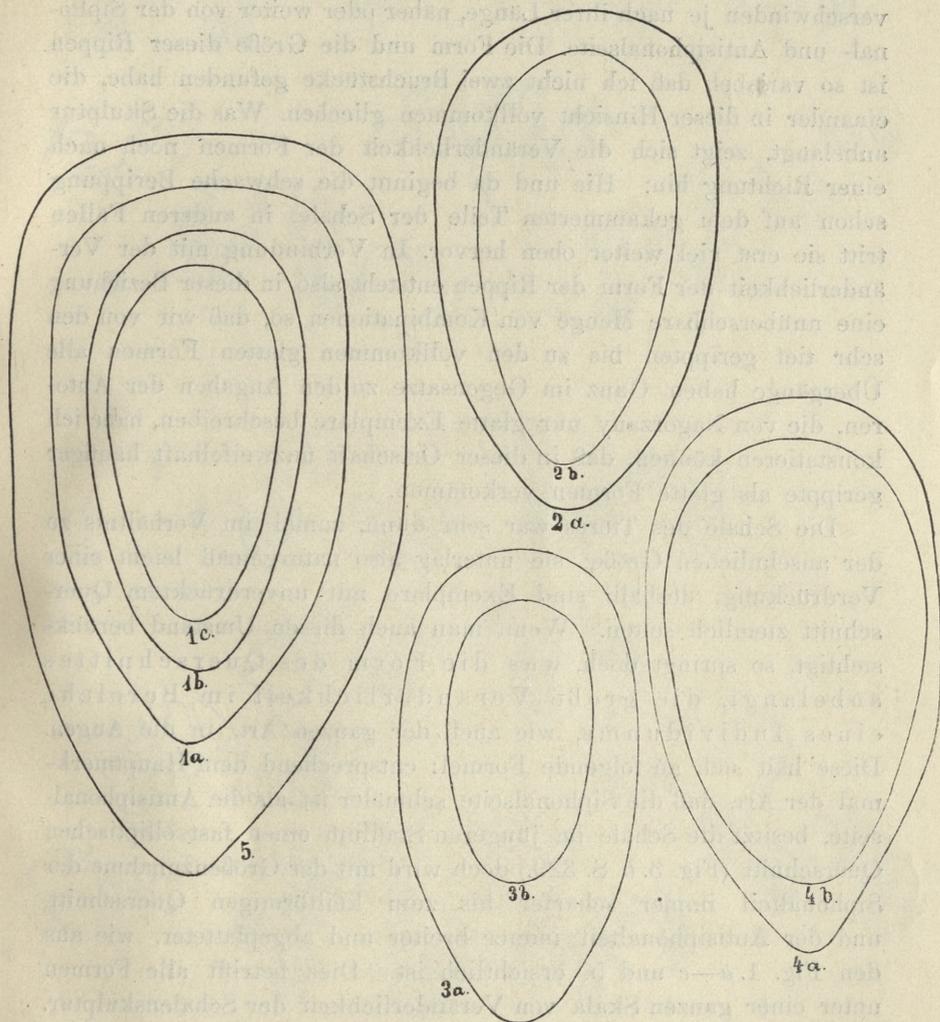


Fig. 1 c. 1 b. 1 a. 2 a, 2 b, 3 a, 3 b, 4 a, 4 b stellen Querschnitte des *B. anceps* var. *Leopoldi* vor.

Fig. 5. Querschnitt eines größten Exemplars.

gut sichtbar. Unabhängig von dieser Skulptur, welche gewöhnlich auf der ganzen Oberfläche wahrgenommen werden kann, sind öfters die Flanken mit tieferen Furchen versehen, zwischen denen

sich gewöhnlich halbmondförmige Rippen von verschiedener Länge und Höhe erheben. Sie verlaufen den Anwachsstreifen parallel und verschwinden je nach ihrer Länge, näher oder weiter von der Siphonal- und Antisiphonalseite. Die Form und die Größe dieser Rippen ist so variabel, daß ich nicht zwei Bruchstücke gefunden habe, die einander in dieser Hinsicht vollkommen glichen. Was die Skulptur anbelangt, zeigt sich die Veränderlichkeit der Formen noch nach einer Richtung hin. Hie und da beginnt die schwache Berippung schon auf dem gekammerten Teile der Schale, in anderen Fällen tritt sie erst viel weiter oben hervor. In Verbindung mit der Veränderlichkeit der Form der Rippen entsteht also in dieser Beziehung eine unübersehbare Menge von Kombinationen so, daß wir von den sehr tief gerippten bis zu den vollkommen glatten Formen alle Übergänge haben. Ganz im Gegensatze zu den Angaben der Autoren, die von Nagórzany nur glatte Exemplare beschreiben, habe ich konstatieren können, daß in dieser Ortschaft unzweifelhaft häufiger gerippte als glatte Formen vorkommen.

Die Schale des Tieres war sehr dünn, zumal im Verhältnis zu der ansehnlichen Größe; sie unterlag also naturgemäß leicht einer Verdrückung; deshalb sind Exemplare mit unverdrücktem Querschnitt ziemlich selten. Wenn man auch diesen Umstand berücksichtigt, so springt doch, was die Form des Querschnittes anbelangt, die große Veränderlichkeit im Bereiche eines Individuums, wie auch der ganzen Art, in die Augen. Diese hält sich an folgende Formel: entsprechend dem Hauptmerkmal der Art, daß die Siphonalseite schmaler ist als die Antisiphonalseite, besitzt die Schale im jüngeren Stadium einen fast elliptischen Querschnitt (Fig. 3. *b* S. 329.) doch wird mit der Größenzunahme der Siphonalteil immer schärfer bis zum keilförmigen Querschnitt, und der Antisiphonalteil immer breiter und abgeplatteter, wie aus den Fig. 1. *a—c* und 5. ersichtlich ist. Dies betrifft alle Formen unter einer ganzen Skala von Veränderlichkeit der Schalenskulptur. Auch das Verhältnis des kürzeren Diameters des Querschnittes zum längeren ist nicht beständig. Ich habe den längeren durch den zehnten Teil des kürzeren bei mehreren Exemplaren dividiert und habe als Durchschnittszahl 18·8 erhalten. Die Variabilität hält sich aber ziemlich gleichförmig innerhalb der Grenzen 15·8—22. Die untere Grenze dürfte hier zu hoch sein, da unter mehreren Exemplaren, welche ich wegen vermutlicher Verdrückung der Vermessung

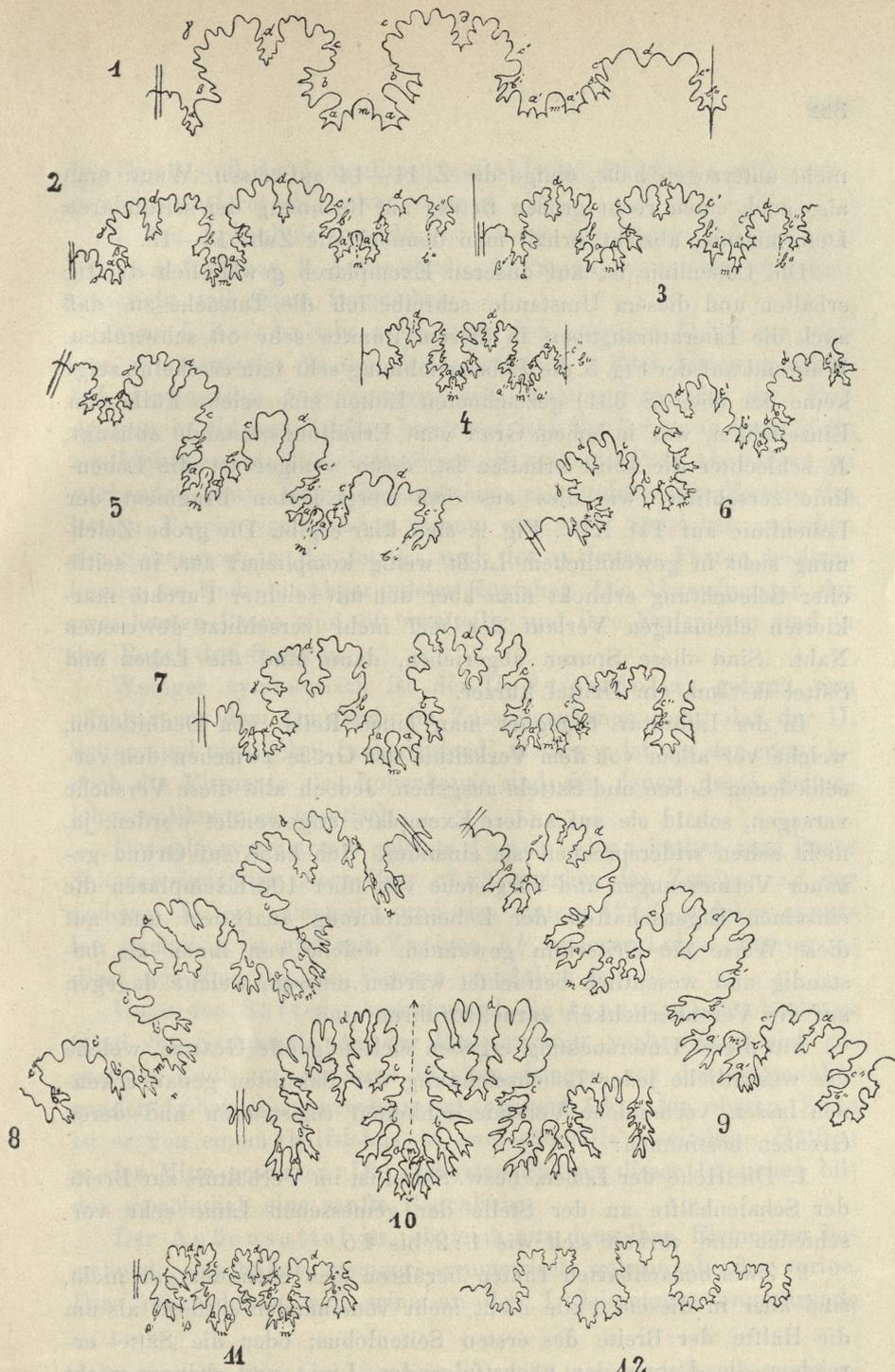


Fig. 1. *Baculites anceps* var. *Valogn.* v. d'Orbigny T. 139. Fig. 7.

Fig. 2, 3, *Baculites anceps* var. *Valogn.* (B.) Valogne.

Fig. 4. *Baculites anceps* var. *Valogn.* v. Böhm. Taf. I. Fig. 13 a.

Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10. *Baculites anceps* var. *Leopol.* (U. L., D., P. L.).

Fig. 11. *Baculites Hochstetteri* Lieb. v. Liebus pag. 119.

Fig. 12. *Baculites vertebralis* Lam. (U. L.).

U. L., P. L., D., B., geben an, ob das gezeichnete Exemplar im Museum der Lemberger Universität, in demjenigen des Polytechnikums, im Gräfflich Dzierżewski'schen oder im Museum der Kaiserl. k. k. Geologischen Reichsanstalt.

nicht unterzogen habe, einige die Z. 11—14 aufweisen. Wenn man also auch einen recht großen Betrag auf Rechnung der sekundären Deformierung abzieht, erhält man dennoch die Zahl 14—15.

Die Lobenlinie ist auf unseren Exemplaren gewöhnlich dürftig erhalten und diesem Umstande schreibe ich die Tatsache zu, daß auch die Literaturangaben in diesem Punkte sehr oft schwanken. Während auf der Fig. 5. die Lobenzeichnung sehr fein erscheint, zeigt keine der oben (S. 331) gezeichneten Linien eine solche Fülle von Einzelheiten, was in hohem Grad vom Erhaltungszustande abhängt. Je schlechter die Linie erhalten ist, desto weniger ist die Lobenlinie zerschlitzt, wie dies aus dem vergrößerten Fragment der Lobenlinie auf Taf. XIV. Fig. 9. sich klar ergibt. Die grobe Zeichnung sieht in gewöhnlichem Licht wenig kompliziert aus, in seitlicher Beleuchtung erblickt man aber den mit seichter Furchte markierten ehemaligen Verlauf der viel mehr zerschlitzt gewesenen Naht. Sind diese Spuren abgerieben, dann sind die Loben und Sättel fast um ein Drittel kürzer.

In der Literatur begegnet man einer Reihe von Definitionen, welche vor allem von dem Verhältnis der Größe zwischen den verschiedenen Loben und Sätteln ausgehen. Jedoch alle diese Versuche versagen, sobald sie auf andere Exemplare angewendet werden, ja, nicht selten widersprechen sie einander. Ich habe auf Grund genauer Vermessungen und Vergleiche von über 100 Exemplaren die einzelnen Eigenschaften der Lobenzeichnung analysiert und auf diese Weise ein Kriterium gewonnen, welche von ihnen als beständig und wesentlich betrachtet werden müssen, welche dagegen auf die Veränderlichkeit zurückzuführen sind.

Aus dieser Untersuchung ergeben sich folgende Gesetze, welche das wesentliche jeder Lobenzeichnung der Bakuliten genau erkennen lassen, vorhandene Veränderlichkeiten registrieren und deren Grenzen bestimmen:

1. Die Höhe der Loben, bzw. Sättel ist im Verhältnis zur Breite der Schalenhälfte an der Stelle der gemessenen Linie sehr verschieden und verhält sich wie 1:2 bis 4:5.

2. Zwei benachbarten Linien berühren sich entweder gar nicht, sind aber in diesem Falle nicht mehr voneinander entfernt als um die Hälfte der Breite des ersten Seitenlobus; oder die Sättel erreichen die Loben der nächstfolgenden Linie und dringen nicht selten sogar zwischen die letzteren bis zu  $\frac{1}{3}$  ihrer Höhe ein. In

der Regel sind die Lobenlinien am Anfange der Schale mehr voneinander entfernt als weiter unten.

3. Die Lobenlinie besteht, wie sonst bei dieser Gattung, aus einem Außenlobus, 2 Außensätteln, 2 Paaren Seitenloben und Seitensätteln und einem Innenlobus.

Der I. Seitenlobus ist unter den paarigen Loben am meisten symmetrisch. An der Basis besitzt er 1 Paar kleine, gewöhnlich doppelteilige Abzweigungen ( $b b$ ), welche durch das tiefe Eindringen in die Sattelflanken bewirken, daß der Lobus an ihrer Stelle am breitesten ist. Unterhalb dieser ist noch ein Paar Abzweigungen vorhanden ( $a a$ ). Das Hilfssättelchen ( $m$ ), welches die Zweige des letzten Paares voneinander trennt, wie auch Sättelchen zwischen den Seitenzweigen des letzten und des vorletzten Paares, besitzen immer am Ende ein abgerundetes Köpfchen. Die Abzweigungen der zwei letzten Paare sind oft zweiteilig und ihre Endspitzen sind in der Regel drei-fingerig.

Weniger symmetrisch ist der II. Seitenlobus gebaut, was offenbar mit dem Umstande im Zusammenhange steht, daß der II. Seitensattel ziemlich <sup>1)</sup> [unbedeutend] niedriger ist als der erste, jedoch die Elemente des Lobenbaues sind mit denen des I. Seitenlobus vollkommen identisch.

Der sehr symmetrisch gebaute Innenlobus besitzt zwei Paare Seitenzweige: das obere Paar  $c'' c''$ , welches den Zweigen  $c c$  der anderen Loben entspricht, und das untere  $b'' b''$ , welches zuweilen zweiteilig ist und mit Zweigen  $b b$  anderer Loben korrespondiert, wie dies aus den Figuren ersichtlich ist.

Unter den Sätteln besitzt der I. Seitensattel den höchsten Grad von Symmetrie. An der Basis verengt, verbreitet er sich gegen das Ende zu. In seine Flanken dringen von den nebenanliegenden Loben die Abzweigungen  $c c'$  und  $b b'$ . Am oberen Ende ist er von einem Hilfslobus in zwei ebenfalls zweiteilige Hälften in der Mitte gespalten. Die äußersten Spitzen dieser Lappchen bilden gewöhnlich eine sanfte Bogenlinie.

Der Außensattel ist, obgleich aus denselben Elementen bestehend, gewöhnlich weniger symmetrisch gebaut als der vorige. Dies rührt daher, weil seine an den I. Seitenlobus angrenzende

<sup>1)</sup> Die in Quadratklammern eingeschlossenen Absätze beziehen sich auf die Var. Valognensis.

Hälfte dem entsprechenden Teile des I. Seitensattels gleich, die zweite dagegen etwas kleiner ist.

Der II. Seitensattel ist am wenigsten symmetrisch und regelmäßig, obgleich er grundsätzlich aus denselben Elementen besteht, wie die beiden anderen, was an den Figuren [3, 2, 1, 4,] 5, 6, beobachtet werden kann. Er ist gewöhnlich gegen die Siphonalseite zu ein wenig geneigt.

4. Das gegenseitige Größenverhältnis zwischen den Loben und Sätteln läßt sich durch folgende Regel ausdrücken:

a) Lobentiefe. Der erste Seitenlobus ist in der Regel tiefer als der zweite und der Außenlobus zuweilen diesem an Tiefe gleich aber niemals seichter. Der II. Seitenlobus ist öfter tiefer als der Außenlobus, seltener ist er ihm in dieser Beziehung gleich und nur sehr selten ist er weniger tief als der letztere.

b) Sattelhöhe. Der I. Seitensattel ist in der Regel höher als der Außensattel, sehr selten ist er gleich hoch, und niemals niedriger. Der II. Seitensattel ist immer niedriger als der I. Seitensattel und der Außensattel.

c) Lobenbreite. Der Außenlobus ist immer breiter als die anderen, der I. Seitenlobus ist öfter breiter als der zweite, zuweilen aber gleich breit und sogar schmaler als der letztere.

d) Sattelbreite. Der I. Seitensattel ist in der Regel breiter und nur selten schmaler oder gleich breit wie der Außensattel. Der II. Seitensattel ist meist schmaler als der erste, zuweilen ist er von gleicher Breite aber niemals enger als jener.

e) Der Innenlobus zeigt eine große Veränderlichkeit, was seine Größenverhältnisse anbelangt. Die Höhe des Seitenlobus, dividiert durch die Höhe des Innenlobus, ergibt als Quotient 1·65 bis 2·55 [2—2·5].

Die angeführten Regeln, an über hundert Exemplare zählendem Material gefunden, dürfen wohl den Anspruch erheben, für die Art *Baculites anceps* als allgemein anwendbar zu gelten. Am häufigsten wird in der Literatur als Speziesmerkmal das Verhältnis der Breite der Sättel zu jener der Loben erwähnt, wird aber von verschiedenen Autoren verschieden angegeben. Das in der folgenden Tabelle vorgeführte Vergleichsmaterial ist abwechslungsreich genug um zu beweisen, daß in dieser Hinsicht von einer gewissen Stabilität nicht die Rede sein kann. Die Loben und Sättel sind hier nach der relativen Größe geordnet angegeben. Wollen wir z. B. das Verhältnis

des I. Seitenlobus zum I. Seitensattel betrachten, so finden wir, daß im Falle 1, 1 *a.* und 5 der I. Seitenlobus breiter ist als der I. Seitensattel, dagegen sehen wir in den Fällen 2., 3., 4. geradezu das Gegenteil.

1 Außenlobus, Seitenlobus I, Seitensattel I, Seitenlobus II = Seitensattel II = Außensattel.

1 *a* Außenlobus, Seitenlobus I = Seitensattel I = Seitenlobus II = Seitensattel II = Außensattel.

2 Außenlobus, Seitensattel I, Seitenlobus I, Außensattel, Seitenlobus II, Seitensattel II.

3 Außenlobus, Seitensattel II, Seitenlobus II = Seitenlobus I = Außensattel, Seitenlobus I.

4 Außenlobus, Außensattel, Seitensattel I, Seitenlobus II, Seitenlobus I, Seitensattel II.

5 Außenlobus, Seitenlobus II, Seitenlobus I, Seitensattel I, Seitensattel II = Außensattel.

Um statistische Daten, und damit die volle Gewißheit zu gewinnen, ob die Loben und Sättel derselben Linie nebeneinander in einem Abstand liegen, welcher den konstanten Verhältniszißern entspricht, habe ich an 52 Linien Vermessungen auf diese Weise ausgeführt, daß ich jeden Sattel und Lobus mit einer Geraden halbierte, die Breite der Schalenhälfte an einer der Linie entsprechenden Höhe in 20 gleiche Teile teilte. Mit dem zwanzigsten Teil habe ich nun den Abstand der halbierenden Linien von der Mitte des Außenlobus gemessen. Die Ergebnisse habe ich in folgender Tabelle zusammengestellt, welche uns diese Beziehungen veranschaulicht.

(Siehe Tabelle Seite 336).

## 2. Varietas Valognensis.

Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Frech in Breslau verfügte ich über 2 vorzüglich erhaltene Exemplare von Valogne, der Ortschaft, aus welcher auch der bei d'Orbigny besprochene *Baculites anceps* stammt, und konnte sie zum Vergleich heranziehen. Über ihre Größe unterrichtet uns die Taf. XIV. Fig. 7. u. 6., von denen die erste in  $\frac{9}{12}$ , die zweite in  $\frac{8}{10}$  der natürlichen Größe abgebildet sind.

Die Form und die Größe des Querdurchschnittes geben die Abbildungen 7 *b*, 7 *a.* und 6 *a.* an. Das Ausmaß des längeren

Benennung	Außensattel			I. Seitenlobus		
	maximum	durchschn.	minimum	maximum	durchschn.	minimum
<i>B. anceps</i> var. <i>Leopol.</i> . .	3	4·77	5·6	7·1	7·96	9
<i>B. anceps</i> var. <i>Valogn.</i> . .	4·4	4·45	4·5	8	8	8
<i>B. anceps</i> d'Orbigny . . .	—	4	—	—	7·5	—
<i>B. anceps</i> v. <i>Lüneburg</i> . .	—	4	—	—	7·4	—
<i>B. Valognensis</i> Böhm . . .	—	5	—	—	9	—
<i>B. Hochstetteri</i> Lieb. . . .	—	5·1	—	—	8·8	—

Benennung	I. Seitensattel			II. Seitenlobus		
	maximum	durchschn.	minimum	maximum	durchschn.	minimum
<i>B. anceps</i> var. <i>Leopol.</i> . .	10·7	11·63	12	13·9	14·63	16
<i>B. anceps</i> var. <i>Valogn.</i> . .	11·6	11·65	17·7	15·6	15·65	15·7
<i>B. anceps</i> d'Orbigny . . .	—	11	—	14·5	—	—
<i>B. anceps</i> v. <i>Lüneburg</i> . .	—	10·8	—	14·4	—	—
<i>B. Valognensis</i> Böhm . . .	—	12·6	—	16	—	—
<i>B. Hochstetteri</i> Lieb. . . .	—	12	—	14·7	—	—

Durchmessers, durch  $\frac{1}{10}$  des kürzeren dividiert, ergibt die Zahlen 15—17. Die Innenseite ist abgeplattet, dagegen ist die Außenseite mit mehr (Fig. 7 *b*, 7 *a*, S. 337) oder weniger (Fig. 6 *a*.) scharfem Kiel versehen. Der untere Querschnitt des Exemplars 7 *b*. (7 *a*) hat dieselben Ausmaße wie der obere des Exemplars 6 *a*, was zu der Vermutung berechtigt, daß die Veränderlichkeit des Querschnittes bei dieser Varietät in derselben Richtung geht wie bei der Lemberger. Die Bestätigung dieser Annahme habe ich in der Litera-

tur bei Kossmat<sup>1)</sup> gefunden. Wir lesen dort auf Seite 157: „Durch den einfachen, gerundeten Kiel im Alter wird *Baculites vagina* var. *simplex* dem *Baculites anceps*, welcher im Alter ebenfalls oft einen schwachen Kiel zeigt (so ein mir vorliegendes Stück aus dem obersten Senon von Fresville (Manche)) sehr ähnlich“.

Zu dieser Varietät gehört auch *Baculites Valognensis* Böhm, welcher zwischen den Lemberger und d'Orbignys Bakuliten ein

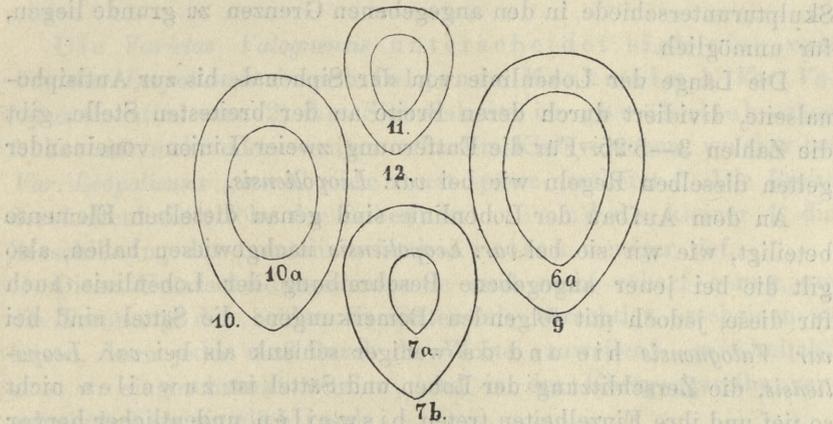


Fig. 7 b. 7 a. 6 a. *Baculites anceps* var. *Valognensis*. Querschnitte (B.) Valogne.

Fig. 9. *Baculites anceps* var. *Valogn.* Querschnitt des *B. valognensis* Böhm (T. I. 13. b.) 3 mal vergrößert.

Fig. 10. 10 a. 11. *Baculites Hochstetteri* Lieb. Querschnitt reproduziert v. Liebus (T. VI. 5.) 5 mal vergrößert.

Fig. 12. *Baculites anceps* var. *Valogn.* Querschnitt v. d'Orbigny T. 139. Fig. 6.

Übergangsglied bildet. Er hat denselben Querschnitt (Fig. 11. und vergr. Fig. 9.) wie d'Orbignys Bakuliten (Fig. 12 = bei d'Orbigny Taf. 139. Fig. 6.) und die Exemplare von Valogne aus dem Breslauer Museum (Fig. 6 a.), jedoch ist die Zuspitzung der Siphonal-seite nicht mehr so deutlich.

Fig. 6. und 7. beweisen die absolute Richtigkeit der Behauptung d'Orbignys, daß die gerippten Exemplare von den glatten speziell nicht unterschieden werden dürfen, wie ich dies ebenfalls bei der Lemberger Varietät außer jedem Zweifel konsta-

<sup>1)</sup> Kossmat F.: Untersuchungen über die südindische Kreideformation (Beitr. z. Paläont. etc. Bd. 9.).

tierte. An den Flanken der beiden abgebildeten Exemplare sieht man halbmondförmige Rippchen verlaufen. Sie fangen aber bei Fig. 6 ziemlich hoch oben an, sind unregelmäßig verteilt und treten stärker hervor, dagegen an Fig. 7 sind sie viel tiefer sichtbar, dafür sind sie schwächer. Ich fühle mich daher berechtigt, die Verschiedenheit der Flankenskulptur als Symptom rein individueller Schwankungen aufzufassen und deswegen halte ich die Ausscheidung mehrerer Arten, welcher nur die Skulpturunterschiede in den angegebenen Grenzen zu grunde liegen, für unmöglich.

Die Länge der Lobenlinie von der Siphonal- bis zur Antisiphonalseite, dividiert durch deren Breite an der breitesten Stelle, gibt die Zahlen 3—5.25. Für die Entfernung zweier Linien voneinander gelten dieselben Regeln wie bei *var. Leopoliensis*.

An dem Aufbau der Lobenlinie sind genau dieselben Elemente beteiligt, wie wir sie bei *var. Leopoliensis* nachgewiesen haben, also gilt die bei jener angegebene Beschreibung der Lobenlinie auch für diese, jedoch mit folgenden Bemerkungen: die Sättel sind bei *var. Valognensis* hie und da weniger schlank als bei *var. Leopoliensis*, die Zerschlitzung der Loben und Sättel ist zuweilen nicht so tief und ihre Einzelheiten treten bisweilen undeutlicher hervor (*c c'*). Diese kleinen Unterschiede machen sich am meisten bemerkbar in Fig. 1. welche eine Kopie der Zeichnung d'Orbignys (Taf. 139. Fig. 7) darstellt, weniger evident sind sie in Fig. 3., welche den Bakuliten von Valogne aus dem Breslauer Museum bringt, und die Lobenlinie von Böhm (Fig. 4) stimmt in dieser Beziehung mit den Lemberger Formen vollkommen überein.

Schlüter<sup>1)</sup> und Böhm<sup>2)</sup> legen bei der Charakteristik der Lobenlinie ihrer Exemplare besonderes Gewicht auf die Tatsache, daß der II. Seitenlobus bei dem B. Valognensis auf den Rücken verschoben ist. Jedoch belehrt uns die kleine Tafel auf Seite 336, daß dieser Lobus, obgleich er in der Zeichnung Böhms von der Mitte des Außenlobus im Abstände 16 liegt, noch in den Grenzen der Veränderlichkeit der Lemberger Variation ganz gut Raum findet, daß also diese Tatsache, auch wenn sie wirklich vorhanden ist, zur Ausscheidung einer anderen Spezies nicht berechtigt, um-

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 145.

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 50.

somehr da andere Exemplare von Valogne in dieser Beziehung denjenigen von Lemberg noch näher stehen.

Die Gesetze der Größenbeziehungen zwischen Loben und Sätteln sind mit denen der Lemberger Varietät identisch. Da sie diese Beziehungen erschöpfend präzisieren und für jeden Fall ohne Ausnahme anwendbar sind, so bin ich bezüglich der Deutung dieses Falles der Meinung, er sei der wichtigste Stützpunkt für die Identifizierung beider Varietäten als eine Spezies.

Die *Varietas Valognensis* unterscheidet sich also von *Varietas Leopoliensis* durch folgende Merkmale: 1) *Var. Valognensis* ist kleiner 2) ihre Siphonalseite ist gewöhnlich schon früher mit mehr oder weniger scharfem Kiel versehen, welcher bei *Var. Leopoliensis* gewöhnlich erst später erscheint 3) Die Breite der Lobenlinie (Höhe der Loben) ist hie und da kleiner 4) die Zerschlitzung der Lobenlinie ist bisweilen weniger tief.

Diese Unterscheidungsmerkmale sind nicht scharf genug, um die Trennung der beiden Varietäten als berechtigt erscheinen zu lassen, denn jedes muß durch die Worte „zuweilen“ „gewöhnlich“ u. s. w. eingeschränkt werden, und in der Übergangsreihe verschwinden sie ziemlich rasch.

#### Aptychus.

Eines der Lüneburger aus den Sammlungen v. Moritz herrührenden Exemplare, welches auch Schlüter (Seite 149) erwähnt, besitzt die mit Schlüters Beschreibung gut übereinstimmende Gestalt, nur sind die Außenränder 0.5 cm breit, glatt und glänzend. (Fig. 1. Taf. XIV.).

#### Synonymik.

##### 1. *Varietas Leopoliensis*.

1817. *Baculites Knorriani* Desmarest.

Desmarest N.: Mémoire sur deux genres de coquilles fossiles cloisonnées et à siphon. Journ. d. Physique etc. par de Blainville, Bd. 85. S. 48. T. I. 3.

1827. *Baculites anceps* Lamarck.

Nilsson S.: Petrificata suecana formationis cretaceae. Pars I. Lond. 1827. S. 6. T. II. 5 A. B.

1842. *Baculites maximus* Hagenow.

Hagenow F.: Monographie der Kreide-Versteinerungen Neupommerns und Rügens III.: Mollusken (Neues Jahrb. für Mineralogie J. 1842 S. 40).

Das Exemplar besitzt flache Rippen und, obgleich der Verfasser seinen Querschnitt elliptisch nennt, gehört es dem Anschein nach unserer Art an.

1849—1850. *Baculites Knorri* Desmarest.

Geinitz H. B.: Das Quadersandsteingebirge u. s. w. 1849—1850, S. 122. T. V. 4. 5.

Die Lobenlinie, welche auch Schlüter reproduziert, ist, wie mir scheint, ein wenig abgerundet. Es gilt dies vor allem für den Innenlobus, an dessen Ende die Dreiteiligkeit in der Zeichnung so ausgeprägt erscheint, wie ich dies auf keiner einzigen Schale beobachten konnte, obgleich mir über hundert zur Verfügung standen.

1847. *Baculites anceps* Lam.?

Kner R.: Versteinerungen des Kreidemergels von Lemberg etc. Naturw. Abh. hrg. v. W. Haidinger. Wien, Bd. III 1850 S. 13. T. III. 1. 1a.

1849. *Baculites anceps* Lam.

Alth A.: Geognostisch-paläontologische Beschreibung der nächsten Umgebung von Lemberg. Naturw. Abh. hrg. v. W. Haidinger. Bd. III. 1850. S. 208. T. XI. 1a—d. 2.

Der Verfasser, welcher die Nagórzanyer Exemplare der Art *Baculites anceps* zuteilt, hebt vorzüglich die Veränderlichkeit ihres Querschnittes hervor, welcher sich speziell im späteren Alter vom Valogner nicht unterscheidet. Ebenfalls scharfsinnig wurde bemerkt, daß d'Orbigny's Lobenlinie nur weniger ausgezackt ist. Was ihre Beschreibung betrifft, kann ich behaupten, daß dieselbe, abgesehen von manchen Einzelheiten, welche auf individuelle Schwankungen zurückzuführen sind, von allen mir bekannten Beschreibungen die beste ist. Es möge auch hervorgehoben werden, daß, obgleich dieser Autor nur glatte Stücke kannte, er sie dieser Art einzureihen nicht wagte, und zwar auf der Anschauung d'Orbigny's fußend, daß es in der besprochenen Art sowohl glatte als auch gerippte Formen gibt.

1850. *Baculites Knorrianus* Desm.

Kner R.: Neue Beiträge zur Kenntnis der Kreideversteinerungen von Ost-Galizien (Denkschriften d. Akademie d. Wiss., math.-naturw. Kl., Bd. III. S. 301. T. XV. 15a—c.

Anfangs hat Kner die Nagórzanyer Bakuliten mit Lamarcks Namen belegt, später aber, offenbar unter Geinitz's Einfluß, hat er dies widerrufen. Wie er sie überhaupt der Spezies *Knorrianus* oder *anceps* einreihen konnte, wenn er ihren Querschnitt als elliptisch beschreibt, ist mir unverständlich.

1863. *Baculites anceps* Lam.

Plächetko S.: Das Becken vom Lemberg. Gymnasialprogramm, Lemberg 1863. S. 12.

1863. *Baculites Knorri* Desm. Geinitz.

v. Strombeck A.: Ueber die Kreide am Zeltberg bei Lüneburg. Zeitschrift d. deutsch. geol. Gesellsch. Bd. XV (1863). S. 139.

1876. *Baculites Knorrianus* Desm. Geinitz.

Schlüter Cl.: Cephalopoden der oberen deutschen Kreide. Paläontographica Bd. XXIV. S. 146. Bd. XXXIX. 16—20.

Schlüters Exemplare erreichen nicht die Größe der unsrigen. Was den Umstand anbelangt, daß Schlüter nur glatte Schalen erwähnt, können hier folgende Eventualitäten eintreten. Entweder haben wir wirklich mit glatten Formen zu tun, da Schlüter die gerippten mit dem *Baculites anceps* vereinigte, oder man könnte vielleicht doch in einer günstigen Beleuchtung hie und da Skulpturen beobachten. Aus der Nagórzanyer Kreide hat man ja bisher ebenfalls nur glatte Bakuliten beschrieben und abgebildet, obgleich die gerippten wenigstens ebenso oft zu finden sind wie die glatten. Gegen die Vereinigung mit *Baculites anceps* erhebt Schlüter den Einwand, daß *B. a.* erheblich kleiner ist. Es würde, meiner Ansicht nach, zu weit führen, wenn wir bei den besser bekannten lebenden Tieren nur auf Grund der verschiedenen Größe in Arten gliedern wollten. Die angeblichen Unterschiede in der Lobenlinie und im Querschnitte habe ich früher besprochen.

1876. *Baculites anceps* Lam.

Brauns D.: Die senonen Mergel des Salzberges bei Quedlinburg und ihre organischen Einschlüsse. Zeitschr. f. d. ges. Naturw., Bd. XLVI, 1876. S. 344. Irrtümlich ist hier die Vereinigung von *Baculites vertebralis* und *Baculites incurvatus*.

1902. *Baculites Knorrianus* Desm.

Wollemann A.: Die Fauna der Lüneburger Kreide. Abh. d. Preuß. geol. Landesanstalt. N. F. H. 37. (1902). S. 98.

1902. *Baculites Knorrianus* Desm.

Ravn I. P. J.: Molluskerne i Danmarks Kridtaflejringer II. D. Danske Vidensk. selsk. Skrifter, 6 Rekke, naturv. og math. Afd. XI. 4. S. 250.

## 2. Varietas Valognensis.

1822. (?) *Baculites anceps* Lamarck.

Lamarck: Hist. anim. sans. vertèb. Bd. VII. S. 648.

1840. *Baculites anceps* Lamarck.

d'Orbigny A.: Paléont. franç. Terr. cré. Bd. I. S. 565. T. CXXXIX, 1—7.

d'Orbigny gibt in der Zeichnung (T. 139. Fig. 7) wie auch in der Beschreibung an, daß der Außenlobus dem I. Seitenlobus an Tiefe und Breite gleichkommt. Dies steht im Widerspruch mit den von mir an den Bakuliten von Valogne ausgeführten Messungen, nach denen jener Lobus immer breiter ist als der I. Seitenlobus, und dieser in der Regel tiefer als jener. Aus der Zeichnung ersieht man, daß der Außensattel fast von gleicher Breite ist wie der Laterallobus. Nach d'Orbignys Bericht ist diese Zeichnung eine Vergrößerung. Da diese Verhältnisse, wie ich zeigen werde, die älteren Bakuliten kennzeichnen und an den jungen Lemberger Bakuliten beobachtet werden können, da auch an den Valogner Bakuliten in dieser Beziehung zwischen den jüngeren und den älteren ein kleiner Unterschied wahrgenommen werden kann, neige ich zu der Meinung hin, diese Erscheinung als die Erinnerung eines älteren Gliedes in der phylogenetischen Kette im Sinne des biogenetischen Prinzips zu betrachten. Mit dem Alter verschwinden diese Kennzeichen ziemlich rasch. Der Außensattel soll nach d'Orbigny breiter sein als der I. Seitenlobus. Immerhin stellt dieser Fall nicht die Regel dar, wenn man auch das Gegenteil bemerken kann, wie die Tafel auf S. 336. zeigt. Dasselbe gibt auch für die Tatsache, daß bei d'Orbigny der II. Seitenlobus gleich breit ist wie der erste. Der Innenlobus soll 7 Abzweigungen haben. Wie ich in der Beschreibung gezeigt habe, besitzt dieser Lobus eigentlich nur 5 Seitenzweige; bisweilen zerfällt jedoch das unterste Paar in zwei Nebenzweige, und es kommt noch ein Paar hinzu.

1852. *Baculites anceps* Lam.

Römer F.: Kreidebildungen von Texas etc. Bonn 1852. S. 36.  
T. II. 3 a—g.

1861. (?) *Baculites anceps* Lam.

Binkhorst I. T.: Monographie des Gastéropodes et des Céphalopodes de la Craie supér. du Limbourg. Bruxelles et Maestricht 1861. S. 42. T. 5 d. 3 a—d.

1873. *Baculites anceps* Lam.

Redtenbacher A.: Die Cephalopodenfauna der Gosauschichten u. s. w. Abh. d. geol. Reichsanstalt. B. V. Wien 1873. S. 133. T. XXX. 14.

1873. *Baculites Faujassi* Lam.

Redtenbacher A. Ibid. S. 132. T. XXX. 13 a, b.

1876. *Baculites anceps* Lam., d'Orb.

Schlüter O.: Cephalopoden der oberen deutschen Kreide. II. Paläontographica, Bd. XXIV. S. 145. T. XL. 2.

Wie erwähnt, hatte Schlüter Bedenken, ob es in Valogne nicht zwei Arten von Baculiten gebe, eine gerippte mit der Lobenlinie wie bei d'Orbigny, und eine andere glatte, zumal er ein Exemplar von derselben Lokalität besaß, dessen zweiter Seitenlobus gegen die Rückenseite verschoben war. Wie ich nachgewiesen habe, findet dieser Fall in den konstatierten individuellen Schwankungen seine Erklärung.

1888—9. *Baculites anceps* Lam.

Griepenkerl O.: Die Versteinerungen der senonen Kreide von Königslutter im Herzogtum Braunschweig. Paläont. Abh. hersg. v. Dames u. Kayser., Bd. IV. 1888—1889. S. 106. T. XI (XLIV). 2.

Dieser Verfasser kennt neben den glatten auch gerippte Formen. Die Individuen mit glatten Flanken und mit zarten Streifen am Rücken und Bauch hatte er (vgl. Tagblatt d. Naturforscher-Versammlung in Hamburg 1876, S. 91.) als eine neue Spezies *Baculites sublaevis* ausgeschieden. Wahrscheinlich aber gehören sie ebenfalls hieher.

1891. *Baculites Valognensis* Böhm.

Böhm J.: Die Kreidebildungen des Fürbergs und Sulzbergs bei Siegsdorf in Oberbayern. Paläontographica. Bd. 38. S. 50. T. I. 13 a, b.

Was die von Böhm angegebene Siebenfingrigkeit des Innen-

lobus betrifft, erinnere ich an die Bemerkungen, welche ich bei derselben Gelegenheit in der Besprechung des *Baculites anceps* bei d'Orbigny geäußert habe. Die angebliche Verschiebung des II. Seitenlobus habe ich ebenfalls schon früher erörtert. Nach diesem Autor soll die Tiefe des I. Seitenlobus der Breite der ihn einschließenden Loben gleich sein, und seine Breite erreicht kaum die Hälfte dieser Breite. Es ist dies die Beschreibung eines Falles, dessen Details in den Grenzen der festgestellten Veränderlichkeit Raum finden, die aber bei der Bestimmung nicht allgemein anwendbar sind, da sie diese Unbeständigkeit nicht berücksichtigen.

1902. *Baculites Valognensis* Böhm.

Ravn I. P. J.: loco citato.

1904. *Baculites anceps* Lam.

Lasswitz R.: Die Kreide-Ammoniten von Texas (Collectio F. Roemer). (Geol. u. paläont. Abh. hrg. v. E. Koken, N. F. B. VI. H. 4. 1904.). S. 15.

1905. *Baculites* cfr. *anceps* Lam.

Wegner: Die Granulatenkreide des westlichen Münsterlandes. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch., Bd. 57. S. 207.

Der Verfasser beschreibt einen Fall, wo man am hinteren Ende unter günstigen Lichtverhältnissen die bekannten halbmondförmigen Rippen sieht, während das vordere Ende frei davon bleibt.

1907. *Baculites anceps* Lam.

Boule M.: Paléontologie de Madagascar III. Céphalopodes créta-cés des environs de Diego-Suarez. Annales de Paléontologie T. II. 1907. S. 64.

### Verwandtschaftsbeziehungen und Unterschiede.

In nächstem Verwandtschaftsverhältnis zu der behandelten Art stehen alle jene *Baculiten*, die in der zunächst zu besprechenden Systematik unter dem Subgenus *Baculites* s. str. zusammengefaßt werden. Es mögen in kurzem einige Betrachtungen dem *Baculites Hochstetteri* Lieb. (A. Liebus: Über einige Fossilien aus der karpatischen Kreide, Beitr. zur Paläont. Öst.-Ung. u. des Orients. Bd. 14. S. 119) gewidmet sein, welcher dem *Baculites anceps* außerordentlich nahe steht. Die flache Skulptur seiner Flanken, der mit dem Alter vom fast elliptischen zum eiförmigen sich verändernder Querschnitt, und, was das wichtigste ist,

sein Lobenbau zwingen mich zu der Vermutung, daß wir hier durchaus nur mit einer angustisellaten Varietät des *Baculites anceps* zu tun haben. Nach dem Verfasser unterscheidet sich *Baculites Hochstetteri* vom *Baculites anceps* durch die Breite der Sättel in der Lobenlinie. Wie ich oben gezeigt habe, brauchen wir darauf keine Rücksicht zu nehmen, denn sogar in der uns von d'Orbigny überlieferten Auffassung des *Baculites anceps* sind einmal diese Sättel breiter, ein anderes Mal schmaler. Es soll ihn ferner eine deutlichere Flankenskulptur unterscheiden. Diese Angabe ist unverständlich angesichts der Feststellung d'Orbignys, welcher in dieser Art sowohl glatte, als auch gerippte Exemplare kennt. Von den Lemberger Bakuliten unterscheiden ihn nach Liebus die Größe und die Details im Lobenbau. Auf die Größenunterschiede darf man kein zu großes Gewicht legen, speziell wenn es sich um wenige Bruchstücke handelt. Auch in der Kammerbreite sehen wir keinen Unterschied, was ich oben wohl ausreichend begründet habe. Für die Größenbeziehungen zwischen den Loben und Sätteln gelten dieselben Regeln wie bei *B. anceps*; meiner Ansicht nach wäre es also viel mehr angezeigt, diesen Bakuliten mit *Baculites anceps* zu vereinigen als für ihn eine neue Spezies aufzustellen. Ich werde unten noch Gelegenheit haben, auf eine große Anzahl von Exemplaren gestützt, beweisen zu können, daß die letzten Ammonitiden sich durch ein sehr beträchtliches Variationsvermögen auszeichnen, und diesen Beweis glaube ich bei den Bakuliten erbracht zu haben. Hervorragend ist besonders die Ähnlichkeit der Lemberger Varietät mit dem indischen *Baculites vagina* For. und speziell mit *Var. simplex*. Die Veränderung der Skulptur und des Querschnittes, welcher im jungen Stadium oval, später eine kantige Gestalt annimmt, führen unwillkürlich zu der Vermutung, daß sie zwischen *Baculites vagina* und *Baculites anceps* einen Übergang bildet. Die Unterschiede vom *Baculites vertebralis* werde ich bei jenem besprechen.

### Vorkommen.

*Baculites anceps* gehört in Europa zu den häufigsten Versteinerungen der oberen Kreide. Man kennt ihn im ganzen Senon, obgleich seine größte Verbreitung erst in die obersten Kreideschichten (Stufe des *Pachydiscus neubergicus* de Grossouvre) fällt. In der Lemberger Kreide ziemlich selten, obgleich ebenfalls vorhanden, bildet er in der Nagórzanyer Kreide bisweilen ganze Bakulitenbänke. Sonst

ist er in Europa aus der polnischen, nord- wie süddeutschen Kreide, den Gosauschichten, aus dem dänischen, schwedischen, nordfranzösischen, aquitanischen, pyrenäischen (meistenteils oberen) Campanien bekannt; auch in dem palästinischen, madagaskarischen und nordamerikanischen (Texas, Alabama, Missouri) Senon hat man ihn gefunden.

### **Baculites Vertebralis** Lamarek.

Diese Art wurde besonders in der Lemberger Kreide mit der vorigen oft verwechselt. Es wurden nämlich glatte Bruchstücke von *Baculites anceps* mit fast elliptischem Querschnitt zum *Baculites vertebralis* gezählt. Sein Erhaltungszustand ist viel schlechter, als der des *Baculites anceps*, es sind meistens nur kleine, mit Eisenhydroxyd rotbraun gefärbte Bruchstücke ohne erhaltene Lobenlinie. *Baculites vertebralis* zeigt eine viel geringere Wachstumzunahme im Querschnitt, der immer fast elliptisch ist und mit einer sehr schwa-

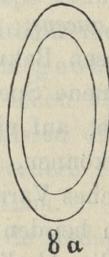


Fig. 8 a. *Baculites vertebralis*, Querschnitte.

chen Verengung der Siphonalseite. Die Lobenlinie (Fig. 12.) zeigt im Vergleich mit der von *Baculites anceps* deutliche Unterschiede. Der II. Lateralsattel ist zwar wie bei jener Art am größten, wie aber bei *Baculites anceps* der II. Seitensattel wegen seiner meist unvollständigen Entwicklung zwischen den Sätteln nur eine untergeordnete Rolle spielte, so ist er hier sehr regelmäßig und symmetrisch gebaut, gleicht an Breite dem I. Seitensattel und ist bisweilen sogar breiter als jener und niemals gegen die Siphonalseite geneigt. Die Zerschlitzung der Lobenlinie ist weniger tief als bei *Baculites anceps*, die Sättel sind an der Basis nie so stark verengt, und ihre äußersten Spitzen bilden gewöhnlich eine fast gerade Linie, der Außenlobus ist ungewöhnlich breit.

Diese Art besitzt in der polnischen Kreide eine große Verbrei-

In der Lemberger, wie auch in der Nagórzanyer Kreide gehört sie zu den häufigsten Versteinerungen. Sie kommt bei uns aber auch in tieferen Horizonten vor, denn ich kenne sie aus der Quadratenkreide von Stanislaw und Bortniki. Prof. Siemiradzki gibt diesen Bakuliten aus der Lubliner und Römer aus der schlesischen Kreide an.

### Systematische Übersicht der Gattung *Baculites*.

Kossmat ist der Meinung, daß sich in unserem Genus 3 Formengruppen unterscheiden lassen und zwar: 1. Die des *Baculites Gaudini* 2. des *Baculites baculoides* und 3. des *Baculites anceps*. In meinem Bestreben nach einer Aufstellung von natürlichen Speziesgrenzen für die Art *Baculites anceps* hat mich naturgemäß auch die Systematik der ganzen Gattung interessiert, da erst im ganzen System die Richtigkeit der Auffassung einer Spezies kontrollierbar ist. Aus dieser Untersuchung geht hervor, daß die Bakuliten eine vollkommene phylogenetische Reihe bilden, deren jüngere Glieder in den jüngeren Stadien ihrer individuellen Entwicklung nicht selten den älteren Gliedern dieser Kette folgen und erst später neue spezifischen Eigenschaften zum Ausdruck bringen.

Bevor ich zur eigentlichen Systematik übergehe, muß ich noch einige ältere Bakuliten besprechen. Fritsch & Schlönbach haben die bekannten Bakuliten aus Laun in Böhmen nur als eine Varietät *Bohemica* ausgeschieden und mit *Baculites Faujassi* Lam. (von Schlüter als identisch mit *Baculites vertebralis* nachgewiesen) vereinigt. Dem muß ich aus folgenden Gründen widersprechen. Was die Skulptur betrifft, hat *Baculites vertebralis* eine vollkommen glatte Schale, bisweilen sind nur höchstens zarte Anwachsstreifen sichtbar, dagegen hat der böhmische Bakulit, besonders die älteren Exemplare, deutliche Flankenrippen. Bei *Baculites vertebralis*, wie auch *Baculites anceps* ist in der Lobenlinie der I. Seitensattel am größten, der II. verhältnismäßig symmetrisch und aus gleichen Elementen wie der I. gebaut. Bei dem Launer Bakulit ist dagegen der Außensattel am größten, der I. Seitensattel immer kleiner als der Außensattel, der II. wiederum schwächer als dieser u. s. w. Selbstredend ist auch die Zerschlitzung der Struktur jener des *Baculites vertebralis* nur in großen Zügen ähnlich.

Die unsymmetrische Stellung des Außenlobus ist keineswegs nur auf diesen Bakuliten beschränkt, denn man begegnet ihr hie

und da sogar bei *Baculites anceps*. Dasselbe gilt auch für die unregelmäßigen Abstände der Kammerscheidewände. In diesem Verhalten prägen sich zwischen beiden Bakuliten so prinzipielle Unterschiede aus, daß von einer Identifizierung beider keine Rede sein kann. Ich trenne daher den Launer Bakuliten vom *Baculites vertebralis* Lam., als eine selbständige Art ab unter dem Namen

### **Baculites Bohemicus.**

Es hat dies schon Schlüter<sup>1)</sup> bei der Besprechung seines *Baculites cf. Bohemicus* teilweise getan, ohne es jedoch eingehender zu begründen.

Auch den von Kossmat als *Baculites aff. Bohemicus* beschriebenen Bakuliten bin ich geneigt, als eine besondere Spezies

### **Baculites Kossmati**

aufzufassen und zwar aus dem Grunde, weil es in der Lobenlinie genug wichtige Anhaltspunkte dafür gibt. *Baculites Bohemicus* hat wie erwähnt vom Außensattel an bis zum II. Seitensattel alle Sattel nach der Größe geordnet, was bei *Baculites Kossmati* nicht der Fall ist, da bei ihm wie bei *Baculites anceps* schon der II. Seitensattel den ersten an Höhe übertrifft. Durch die Beschaffenheit der Schale nähert er sich entschieden dem *Baculites bohemicus*. Es soll zunächst hervorgehoben werden, welche Rolle er in der Systematik spielt.

Ich kann nicht entscheiden, ob die eigentlichen Bakuliten von den Bochianiten abstammen oder von anderen Lytoceratiden hergeleitet werden müssen, deshalb will ich unmittelbar zu den eigentlichen Bakuliten übergehen. Albieno-cenomane Bakuliten wie z. B. *Baculites Gaudini* sind im Querschnitt breit elliptisch, haben eine mit Streifchen bedeckte Schalenoberfläche, welche Streifen über die Flanken nach Abwärts laufend immer schwächer werden und schließlich an der Antisiphonalseite gänzlich verkümmern. Ein charakteristisches Merkmal der Lobenlinie ist es, daß von dem am stärksten ausgebildeten Außenlobus an die folgenden immer schwächer werden. Der Außenlobus ist sehr schmal und der II. Seitenlobus ist unregelmäßig gebaut und gegen die Siphonalseite stark geneigt. Man kann diese Formen als eine seitliche Abzweigung von

<sup>1)</sup> Schlüter Cl.: Cephalopoden der oberen deutschen Kreide, Paläontographica Band 24. S. (20) 140.

*Baculites baculoides* auffassen, die den II. Seitenlobus stark entwickelt haben. Bei manchen Exemplaren *Baculites baculoides* laufen die Rippen auch über die Antisiphonalseite, wo sie jedoch nicht nach aufwärts umgebogen sind.

Der turone *Baculites bohemicus* besitzt in seinen jungen Stadien denselben Querschnitt wie die cenomanen Bakuliten; mit dem Alter wird er immer schmaler. Auch die äußere Schalenfläche ist in der Jugend anders beschaffen als später. Junge Exemplare besitzen die Ornamentik des Typus von *Baculites Gaudini*, die Rippen laufen an den Flanken schief abwärts und verschwinden an der Antisiphonalseite. Später ändert sich der Charakter des Schalenreliefs: die Streifen schwinden bereits an der Siphonalseite, an den Flanken schwellen sie stärker an, dann passieren sie, an Stärke abnehmend, die Antisiphonalseite, wo sie deutlich in einen Bogen nach aufwärts abbiegen. Die Lobenlinie zeigt bei jungen Exemplaren ebenfalls eine sukzessive Anordnung der Sättel vom größten zum kleinsten. An den älteren kann man schon hie und da den interessanten Fall beobachten, daß der I. Seitenlobus, was die Höhe, zuweilen auch die Breite anbelangt, dem Außenlobus gleichzukommen pflegt. Der noch jüngere *Baculites Kossmati* besitzt eine glatte Oberfläche, aber seinem Lobenbau nach steht er zwischen den besprochenen Bakuliten und der jüngeren Gruppe, welche den Gipfel ihrer Entwicklung im oberen Senon erreicht.

Die ihr angehörenden Bakuliten besitzen einen noch schmäleren Querschnitt. In der Jugend ist er bisweilen breiter und fast elliptisch, bald wird er eiförmig bis zum beinahe herzförmigen. Es tritt immer deutlicher die Tendenz zur Bildung von scharfen Kanten auf, und die anfangs ärmliche Skulptur bildet vielgestaltige Rippen und Knoten, welche in ihrem Verlauf auf der Siphonalseite deutlich hinaufbiegen. Die Lobenlinie weist einen Umschwung in der Richtung auf, daß unter den Sätteln der I. Seitensattel seiner Größe und der Vollkommenheit der Ausbildung nach den ersten Platz einnimmt. Der Außenlobus breitet sich außerordentlich aus und der II. Seitensattel nimmt auch eine mehr symmetrische Gestalt an und (*B. vertebralis*) ist gegen die Siphonalseite nicht mehr so deutlich geneigt. Diese jüngsten Bakuliten übertreffen die älteren weit an Formen- und Individuenreichtum. Es bestehen mithin genügende Gründe, um beide besprochenen Gruppen als Untergattungen anzusehen.

### Subgenus I. *Lechites* Now.

#### Charakteristik.

*Querschnitt*: Breitelliptisch. *Schalenskulptur*: Schwache Rippchen laufen über die Siphonalseite, dann über die Flanken schief nach abwärts und verschwinden allmählich (*Baculites Gaudini*), oder sie vereinigen sich auf der Antisiphonalseite ohne sich hier hinaufzubiegen (*Baculites baculoides*), oder es tritt dieses Merkmal schwach angedeutet erst im späteren Alter hervor (*Baculites bohemicus*).

*Lobelinie*: Am stärksten ist der Außensattel, die folgenden gradatim immer schwächer.

#### Arten:

1. *Baculites Gaudini* Pietet et Campiche. Matériaux pour la Paléontologie Suisse, III, Partie II. (Genève 1860). S. 112. T. LV. 5—11.

2. *Baculites baculoides* Mantell. Mantell: Geology of Sussex. S. 123. T. XXII. 6. 7.

3. *Baculites Bohemicus* Fritsch & Schlönbach sp. em. Now.

4. *Baculites cf. Bohemicus* Fr. & Schl. (Schlüter). Schlüter Cl.: Cephalopoden d. ober. deut. Kreide. S. (20) 140. T. XXXIX. 1—5.

5. *Baculites Kossmati* n. sp. m.

### Subgenus II. *Baculites* s. str.

#### Charakteristik.

*Querschnitt*: Schmal-elliptisch, ei-bis herzförmig mit Verschmälerung der Siphonalseite. *Schalenskulptur*: Glatte bis stark gerippte Formen, die Anwachsstreifen bilden an der Antisiphonalseite einen nach aufwärts konvexen Bogen. *Lobelinie*: Am stärksten ist der I. Seitenlobus entwickelt.

#### Arten:

1. *Baculites anceps* Lamarck sp. emend. m.

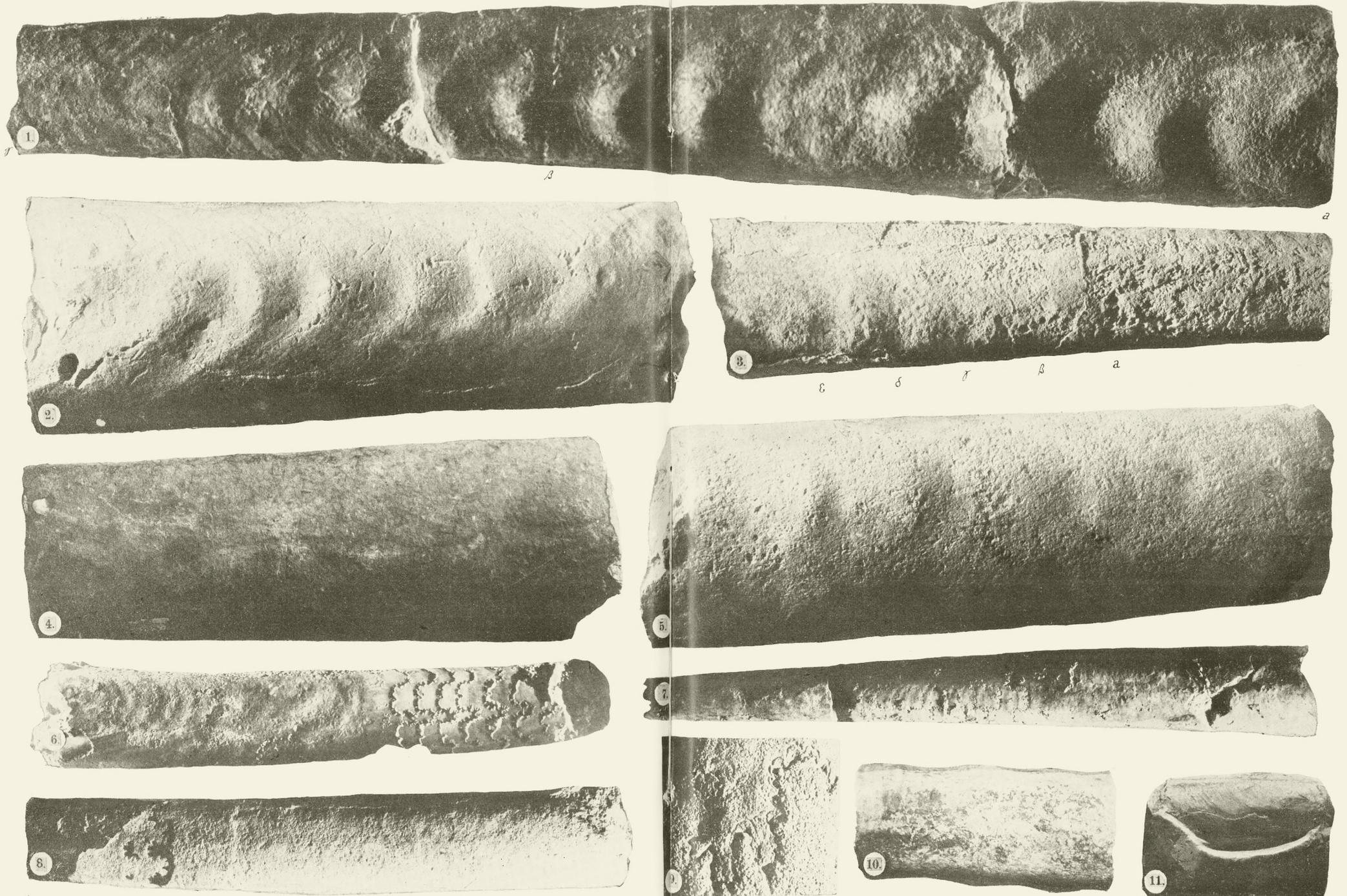
2. *Baculites incurvatus* Dujard. Dujardin F.: Mémoire sur les couches du Sal en Touraine (Mém. de la Société géolog. de France T. II.). S. 232. T. XVII. 3.

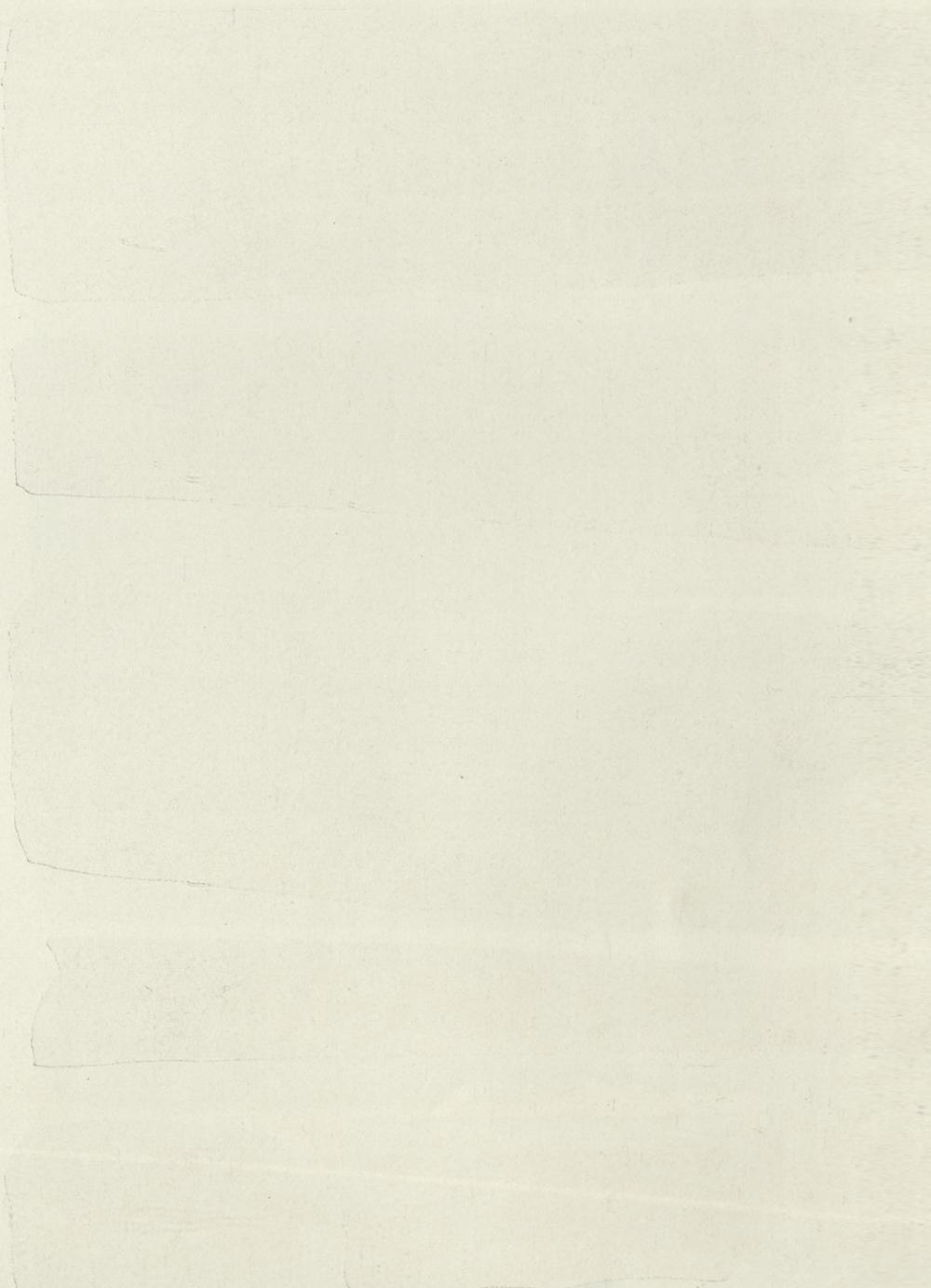
3. *Baculites carinatus* Binkh. Binkhorst J. T.: Monographie des Gastéropodes et des Céphalopodes de la Craie du Limbourg S. 43. T. Vd. 2 a—d.

4. *Baculites vertebralis* Lam. Lamarck: Syst. des anim. S. 103.

5. *Baculites Fuchsi* Redtenb. Redtenbacher A.: Cephalopo-







denfauna d. Gosauschichten. (Abhandl. d. geol. R.—A., Bd. V).  
S. 134. Taf. XXX. 15.

5. *Baculites vagina* Forbes. Forbes: Trans. Geol. Soc.,  
II. Ser., Bd. VII. S. 114. T. X. 4.

Amerikanische Bakuliten wurden in dieser Systematik nicht berücksichtigt. Die betreffende Literatur war mir leider in beschränktem Maße zugänglich und die Parallelisierung der einzelnen Horizonte der amerikanischen Kreide mit denen der europäischen ist im einzelnen vielleicht noch nicht so weit fortgeschritten, um darauf detaillierte systematische Studien stützen zu können. Im großen aber dürfte, wie mir scheint, die Entwicklung amerikanischer Bakuliten mit den phylogenetischen Momenten unserer Systematik gut stimmen. Z. B. hat *Baculites compressus* Say nach A. M. P. Brown im geraden Teile der Schale anfangs einen kreisförmigen, später einen eiförmigen und bei ausgewachsenen Exemplaren einen beinahe dreiseitigen Querschnitt. In der Lobenlinie ist der I. Seitensattel am stärksten, man könnte also diesen Bakuliten der Untergattung *Baculites* s. str. einreihen. Über die Abstammung der Bakuliten gibt uns diese Spezies Aufschluß insoferne, als die Zahl der Loben schon im II. Septum angelegt ist; es dürften also Bakuliten auf keinen Fall von den Bochianiten abstammen, welche beständig um ein Paar Loben weniger zählen.

(Siehe Tabelle Seite 352).

Es sei mir vergönnt, an dieser Stelle dem Galizischen Landesauschuß, den Herren Proff. J. Niedźwiedzki, M. Łomnicki, F. Frech und insbesondere Herrn Prof. R. Zuber meinen besten Dank auszusprechen.

Aus dem geologisch-paläontologischen Institut der Universität Lemberg.

### Erklärung der Tafel.

Fig. 1. *Baculites anceps* var. *Leopoliensis*. Verkleinert 1:8× sichtbare flache, kurze Rippen. Unteres Ende glatt mit sichtbaren feinen Anwachsstreifen (U. L.) Lipniki.

Fig. 2. *Baculites anceps* var. *Leopol.* Sehr deutliche Rippen, dichter aber flacher als beim vorigen (P. L.) Porszna.

Fig. 3. *Baculites anceps* var. *Leopol.* Sehr schwache Rippen hoch an der Wohnkammer (D.) Porszna.

Fig. 4. *Baculites anceps* var. *Leopol.* Ganz glatt. (U. L.) Lipniki.

Chronologische Übersicht der Bakuliten.

Stockwerk	Stufe <sup>1)</sup>	Zone <sup>1)</sup>	Subgenus <b>Lechites</b>				Subgenus <b>Baculites s. str.</b>					
			<i>B. Gaudini</i>	<i>B. Baculoides</i>	<i>B. Bohemicus</i>	<i>B. Kossmati</i>	<i>B. incurvatus</i>	<i>B. brevicosta</i>	<i>B. anceps</i>	<i>B. vertebralis</i>	<i>B. vagina</i>	
Senon	Campan.	Obere										
		Untere										
	Corbier.	obere										
		untere										
Turon	Obere (Angoumien)											
	Untere (Saumurien)											
Cenoman	Obere											
	Untere											

<sup>1)</sup> Nach de Grossouvre's „Recherches sur la craie supérieure“-

Fig. 5. *Baculites anceps* var. *Leopol.* Fast glatt, leichte Furchen in sehr günstigem Licht sichtbar (U. L.) Lipniki.

Fig. 2. 3. 4. 5. verkleinert 5:4.

Fig. 10. *Baculites anceps* var. *Leopol.* von d. Antisiphonalseite gesehen.

Fig. 6., 7. *Baculites anceps* var. *Valogn.* 7 verkleinert 1·26 ×, 6. verkl. 1·28 × (B.) Valogne.

Fig. 8. *Baculites vertebralis* Lam. verkl. 1·28 ×, (U. L.) Lemberg.

Fig. 11. *Baculites anceps* var. *Leopol.* Aptychus; verkl. 0·5 × (B.) Lüneburg.

24. *Dalsze badania nad morfologią i historią rozwoju jajnika owadów. — Weitere Untersuchungen über die Morphologie und Entwicklungsgeschichte des Insektenovariums. Zweite Mitteilung.* Mémoire de M. H. WIELOWIEYSKI, présenté dans la séance du 2. Mars 1908 par M. H. Hoyer m. e.

(Planches XV, XVI, XVII).

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung einer Reihe von teils früher, teils in den letzten Jahren, veröffentlichten Arbeiten des Verfassers, insbesondere seiner neuesten, in den Arbeiten des zoolog. Institutes der Universität Wien unter gleichem Titel enthaltenen Abhandlung, deren Weiterausführung durch den Gang seiner Untersuchungen hervorgerufen wurde<sup>1)</sup>.

### Résumé.

Die hier enthaltenen Resultate beziehen sich auf die Rhynchoten, und zwar sowohl auf die Hemiptera als auch auf die Homoptera.

1) Die Keimzellen der Hemipteren sind in der sog. Endkammer der Eiröhren enthalten, wo sie schon in den allerfrühesten Larvalstadien in die obere drüsige, zur Eiernahrung dienende, und in die untere Partie geschieden werden. Diese Kammer stellt eine Anhäufung von Oozyten (Keimlager) und somit den Ausgangspunkt dar, aus dem diese Zellen in Begleitung der sie umfassenden Follikel epithelzellen in den Ovidukt hinabgleiten.

2) Die Endkammer umfaßt mehrere Bezirke, die morphologisch wie physiologisch zu unterscheiden sind.

<sup>1)</sup> Dr. H. v. Wielowieyski: Weitere Untersuchungen über die Morphologie und Entwicklungsgeschichte des Insektenovariums, Wien, Hölder 1905.

Die äußerste, der Anhaftungsstelle des Endfadens angrenzende Spitze derselben enthält neutrale, gleichartige, im allgemeinen sehr kleine, in 2—3 verschiedene Größenkategorien zu unterscheidende Zellen, die vom allerfrühesten Larvenstadium an bis zur vollkommenen Reife der Imago (und darüber hinaus) Kernteilungsfiguren aufweisen, die anfangs auf Zellteilungsvorgänge zurückführbar sind, später (mit Ausnahme der Homopteren) zur Vielkernigkeit führen. Diese Zellen, die in normaler Lage äußerst gedrängt aneinander liegen, und keine sichtbaren Lücken untereinander zeigen, erweisen sich bei der Mazeration als durchwegs mit nach unten gerichteten Plasmafortsätzen behaftet und bisweilen durch dieselben in Gruppen vereinigt.

Mit der Vielkernigkeit beginnt die zweite Zone der Endkammer, die von einer Übergangszone ausgeht, bei erwachsenen Tieren die stärkste Partie der Endkammer ausmacht und den eigentlichen Nährapparat für die Oozyten bildet. Die Hauptelemente dieser Zone bilden nach unten zu immer größer werdende kegelförmige Plasmagebilde, welche direkt aus den oberen Zellen hervorgehen und durch Kernvermehrung in „Dotterkegel“ umgewandelt werden.

Diese Dotterkegel, deren breite Basis nach der Außenwand der Endkammer, die schmalere Seite gegen das Innere gerichtet ist, verlängern sich nun gegen den Innenraum zu durch kernlose Plasmafortsätze, die in bogenförmiger, dann gerader, etwas geschlängelter Linie bis zu den Oozyten reichen und mit ihnen verschmelzen. Diese Fortsätze können im Innenraum der Endkammer entweder zu einem einheitlichen Fasernkomplexe zusammenschließen, woraus sie durch Mazeration sich voneinander trennen lassen, oder aber in mehreren parallelen Strängen verlaufen, welche allseitig mit Nährkegeln besetzt erscheinen (Cicada Fig. 18, Dollicoris Fig. 10 A etc.). Entgegen wiederholten Behauptungen verschiedener Autoren, welche den Innenraum der Endkammer als eine einheitliche Plasmamasse und ein Auflösungsprodukt der Nährzellen auffassen, beharre ich bei meiner ursprünglichen Behauptung, daß die Funktion der Dotterzellen nicht in solchen Auflösungsvorgängen besteht, sondern einen intrazellulären Ausscheidungsprozeß darstellt, wo die Nährzelle als Dotterdrüse, der Plasmafortsatz als Leitungsweg fungiert.

Alle Auflösungsbilder, die als Argument gegen meine Erklärungsweise angeführt werden, sind entweder als Kunstprodukte zu erklä-

ren, oder auf die allerspätteste Rückbildungsphase der Endkammer zurückzuführen, wo diese ihre eigentlichen Funktionen eingebüßt hat.

3) Das Zustandekommen der Verbindung der Oozyten mit den Nährzellen, resp. Nährkegeln ist nur aus der Entwicklungsgeschichte des Ovariums zu erklären, die aber jetzt noch ergänzungsbedürftig erscheint.

Die innere Differenzierung der weiblichen Drüse erfolgt in einigen Phasen, deren erste die Oogonienphase, die zweite die Teilungsphase der Oogonien, die letzte die Differenzierungsphase darstellt, wo die Derivate der Oogonien in die zwei bekannten Kategorien der Nähr- und Eizellen zerfallen.

Die Teilung der Oogonien erfolgt durchwegs auf karyokinetischem Wege. Ob diese Teilung noch im Imagostadium (Endkammer Spitze) an der Endkammerspitze der Imago vorkommt oder die sichtbaren Kernteilungsvorgänge bloß zur Vielkernigkeit der Nährzellen führen, wird sich erst aus der Untersuchung jüngerer Zikadenexemplare zeigen, als diejenigen, die mir zur Verfügung standen, da hier bei Mangel an vielkernigen Nährzellen jede Karyokinese in der Endkammer als Oogonialteilung zu deuten sein wird. Sollten nun aber diese Karyokinesen im Imagostadium überhaupt fehlen, wie es in den von mir untersuchten Exemplaren tatsächlich der Fall war, so ist der Schluß wahrscheinlich, daß die Oogonialteilungen recht frühzeitig, noch im Larvenstadium, abgeschlossen werden.

Ob die Verbindung zwischen Oozyte und Nährzelle als eine primäre oder sekundäre zu deuten ist, kann auf Grund obiger Resultate noch nicht definitiv entschieden werden; gewisse hier konstatierte Tatsachen lassen jedoch hoffen, daß die Entscheidung nicht allzu lange ausbleiben wird.

Für die erstere Auffassung würde der Umstand sprechen, daß in verschiedensten Mazerationspräparaten, die aus solchen Entwicklungsstadien herrühren, wo die faserige Marksubstanz der Endkammer noch nicht deutlich hervortritt, die Teilprodukte der Oogonien durch feine Fädchen verbunden erscheinen. Sind diese letzteren aber so fein, daß sie auf Längsschnitten nicht zu entdecken sind<sup>1)</sup>, so liegt die Vermutung nahe, daß die aus jener Zellteilung hervorgegangenen Produkte miteinander wirklich in solcher Verbindung

<sup>1)</sup> Eine Andeutung einer solcher Verbindung sehen wir dennoch auf Fig. 12 A.

stehen, wobei aber die Oozyte in die untere Partie der Ovarialanlage wandert, ihre Schwester-(Nähr)zellen in der oberen resp. der mittleren Partie derselben zurückbleiben.

Ein solcher Vorgang ist nur in dem Stadium zulässig, wo die Unterscheidung der Oozyten von den Trophozyten noch unmöglich ist. Das erhellt aus der Tatsache, daß, von dem Augenblicke an, wo diese Unterscheidung möglich wird, (spätere Larven- resp. frühere Imagostadien) eine solche Wanderung der Oozyten von der Endkammerspitze in die unterste Partie dieses Organes (das Keimlager) in keinem einzigen Falle konstatiert werden konnte.

Für die sekundäre Verbindung der Oozyten mit den Nährzellen würde nur der Umstand sprechen, daß in gewissen Larvenstadien zwischen den gleichartigen Zellen der mittleren und oberen Endkammerpartie Spalträume entstehen, die erst später deutliche Faserzüge erkennen lassen und quasi den Weg weisen, den die heraufstrebenden Fortsätze der Oozyten nehmen würden, um mit den entgegenwachsenden Fortsätzen der Nährzellen zusammenzufießen. Ein Vorgang, der ebenso kompliziert als mit anderen analogen Vorgängen in Insektenovarien unvereinbar erscheint.

Wenn man übrigens bedenkt, wie fein jene ersten Verbindungs-fäden sein müssen, wenn sie auf Schnitten erst dann, nachdem sie sich zu dickeren Strängen gruppiert haben, entdeckt werden können, wenn ferner ihre Existenz dennoch durch Mazeration nachweisbar ist, so kommt man doch zu dem Schlusse, daß für die Annahme einer primären Verbindung der Oozyten mit Trophozyten größere Wahrscheinlichkeit sprechen dürfte.

4) Im übrigen, insbesondere in Fragen des Follikel-epithels, das ich als Wanderzellenmaterial betrachte, und das ebenso die Wand des Oviduktes wie auch das die Keimstätte umfassende Zellpolster bildet und außerdem einzelne wandernde Zellelemente längs der Dottergänge sowie an der Oberfläche der Endkammer (unter der Membrana propria derselben) aussendet, halte ich das in meiner Arbeit vom Jahre 1905 Gesagte vollständig aufrecht.

### Tafelerklärung.

Sämtliche Figuren nach der Zeiss'schen Kamera lucida entworfen.

Fig. 1. *Pyrrhocoris apterus*. Kleine Zellen aus der Endkammerspitze einer Imago. Zeiss. F. 3.

Fig. 2. Dieselben Zellen aus einer halbwüchsigen Larve derselben Spezies. Zeiss. Immers. 3. Zellen durch Mazeration isoliert in karyokinetischer Teilung.

Fig. 2 A. Oozyten derselben Larve. Kerne im Synapsisstadium. Zeiss. Homog. Immer. 3.

Fig. 3. *Pyrhocoris apt.* Nährkegel aus der Vermittlungszone zwischen einkernigen Scheitelzellen und tiefer gelegenen Nährkegeln. Mazeration, Färbung in Methylgrün—Eosin—Glyzerin. Zeiss. F. 3.

Fig. 4. *Palomena prasina* L. Erwachsene Larve. Längsschnitt durch die Endkammerspitze. Epithel an der Peripherie deutlich. Parenchym von neutralen einkernigen Zellen. Die einen in karyokinetischer Vermehrung, andere mit ruhendem Kern. Zeiss. Immer. 3.

Fig. 5. Dieselbe Larve. Ovarialspitze mazeriert. Zellen mit Fortsätzen, die hie und da mit anderen Zellen in Verbindung stehen. Kerne chromatinreich mit dünnem verknäueltem Chromatinfaden, der vor Eintritt der Karyokinese (Prophase oder noch früher) dicker wird. Bei (a) seltene Zellprodukte, deren Kerne homogenes, scharf färbbares Chromatin (meist einseitig) enthalten. Zeiss. F. 3.

Fig. 5 A. 5 B. 5 C. Dieselbe Zelle aus der Endkammerspitze einer Imago von *Notonecta* in drei Größen. Mazeration in Essigsäure. Ausläufer sehr zart, nach dem Inneren der Endkammer gerichtet. Zeiss. D. 2. (Vergr. 250).

Fig. 5 D. *Syromastes marginatus* Imago. Längsschnitt durch die Ovarialspitze mit dreierlei Zellen.

- a) Zellen mit dünnem, feinkörnigem Chromatinfaden (Ruhestadium).
- b) Zellen mit dickerem, grobkörnigem Chromatinfaden.
- c) Zellen in Karyokinesis.
- d) Follikel epithelzellen (fe) als Wanderzellen an der Oberfläche der Endkammer unter der Tunica propria. Zeiss. Imm. 3.

Fig. 6. *Palomena prasina* erwachsene Larve. Längsschnitt der Endkammer. Oben einkernige Zellen mit Karyokinesen. Dann folgen mehrkernige quer liegende Plasmabalken, die nach unten zu in Dotterkegel übergehen, ep. Follikel epithelzellen als Wanderzellen. Zeiss. F. 3.

Fig. 7. *Nepa cinerea*, Imago. Längsschnitt der Endkammer. Grenzgebiet zwischen einkernigen Scheitelzellen und ein- bis mehrkernigen Nährzellen. In der Mitte eine sich zur Nährzelle ausbildende Embryonalzelle mit karyokinetisch sich teilendem Zellkerne. Zeiss. Immers. 3.

Fig. 8. *Palomena prasina* L. Imago. Nährkegel durch Mazeration isoliert. Zeiss. D. 5.

Fig. 9. *Syromastes marginatus*. Längsschnitt einer Endkammer einer Imago. Unterer Teil. Zeiss. D. 3.

Fig. 10. *Palomena prasina*, Imago. Herausmazerierte Marksubstanz mit daran hängenden Nährkegeln. Zeiss. A. 5.

Fig. 10 A. *Dolicoris baccarum* L. Längsschnitt durch die Endkammer. Plasmazüge, in zwei Stränge verteilt mit Dotterkegeln besetzt. Die zentral gelegenen Dotterkegel mit ihren breiten Enden gegeneinander gerichtet, mit deutlichen, mit Flüssigkeit gefüllten Abständen. Zeiss. D. 2.

Fig. 11. *Notonecta*-Larve. Längsschnitt einer Ovarialanlage in frühem Stadium (vor der Herausbildung der Oozyten). Oben kleine, in Teilung be-

griffene Zellen. Unten kleinere Kerne mit weniger Chromatinsubstanz. ep. Follikelepithel. Zeiss. Immers. 3.

Fig. 11 A. Aus einem solchen Schnitte herausmazerierte Zellen mit kommunizierenden Plasmafortsätzen. Zeiss. Immers. 5.

Fig. 12. *Gerris paludum* Fab. Ovarialanlage einer sehr jungen Larve. Unten: Oviduktanlage. Follikelzellen mit Kernteilungen. Darüber bläschenförmige Oozyten mit Kernen in Synapsi. An beiden Grenzwänden rechts und links Zellen mit gewöhnlichen Kernen, aber etwa von der Größe der Oozyten. Darüber große, großkernige Zelleu (künftige Nährzellen), die den ganzen Raum lückenlos ausfüllen und Karyokinesen zeigen. Zeiss. Immers. 2.

Fig. 12 A. Anderes Exemplar derselben Larve. Die Nährzellen (ohne Kerne eingezeichnet, weil diese wegen Überfärbung des Präparates nicht hervortreten) keilförmig zwischen die Oozyten tretend, wodurch sie in ihrer unteren Partie und von den Seiten von denselben umfaßt werden. Kerne der Oozyten oben in Synapsi, gegen den Ovidukt zu größer und mit dünnerem Chromatinfaden. Die untersten Nährzellen mittels deutlicher Plasmafortsätze mit Oozyten verbunden, welche wiederum in Synapsi zu sein scheinen.

Fig. 13. *Pyrhocoris*. Larve. Junge Ovarialanlage. Unterer Teil. Die Oozyten mit stark doppelgefärbten Kernen (Grammsche Färbung). Oberhalb derselben liegende Zellen mit Zellkernen, deren Chromatinfaden dünn und viel schwächer gefärbt ist. Bei (a) ein Kern in Metaphase. In der Mitte zwei ganz kleine (rückgebildete?) Oozyten mit kleinen gleichmäßig gefärbten Kernen. Daneben ein freier, längsgestreifter Raum, worin die ersten Eifortsätze eintreten. Immers. 3.

Fig. 14. Ältere Larve von *Pyrhocoris*. Die Oozyten rosettenartig angeordnet mit nach oben gerichteten Fortsätzen. Darüber mehrkernige Dotterkegel, deren Ausläufer in den noch wenig erweiterten Zentralraum hineinragen. Zeiss. Imm. 5.

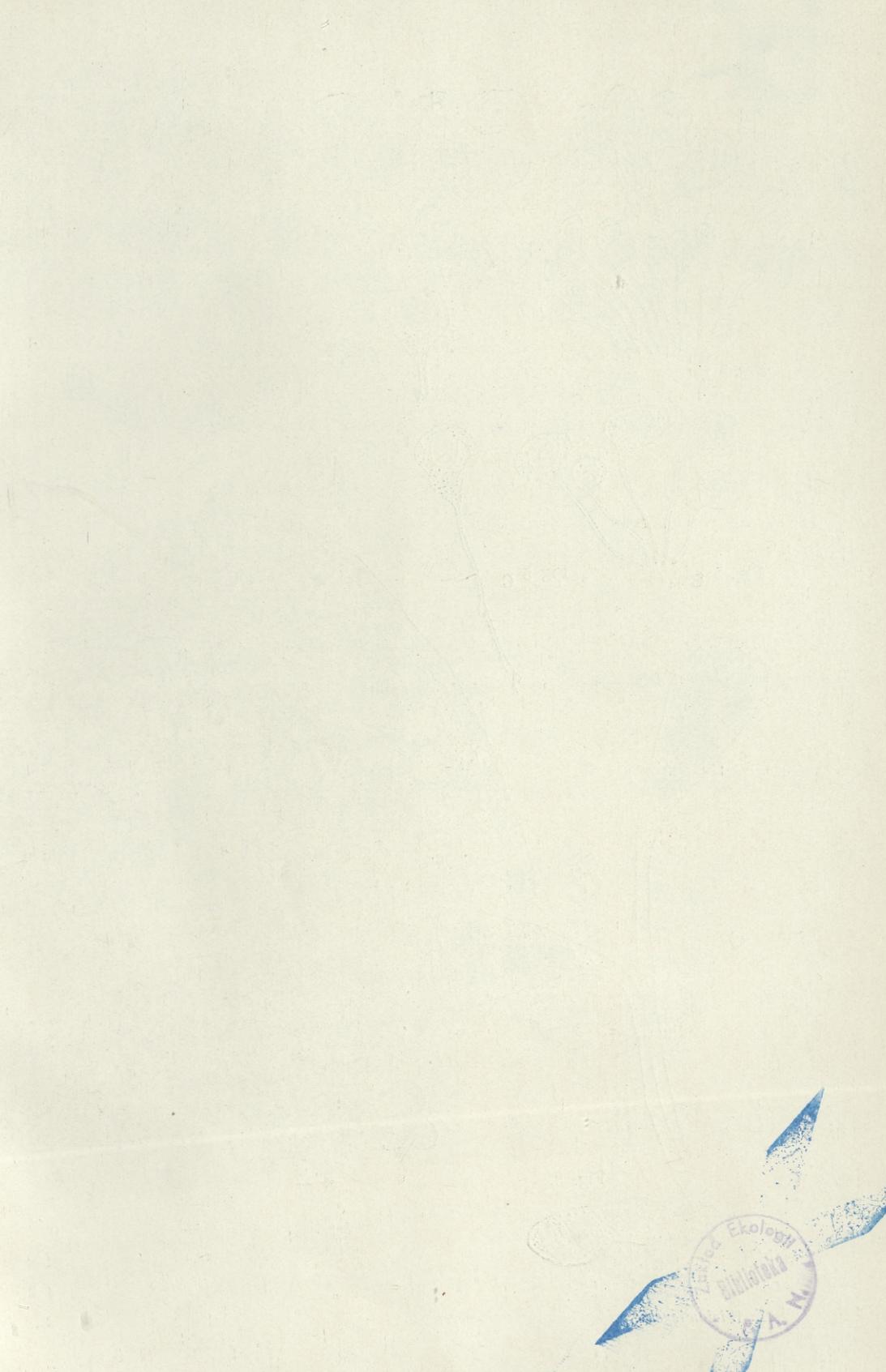
Fig. 15. *Pyrhocoris*, nachfolgendes Larvenstadium. Die Fortsätze der Dotterkegel stoßen in der Mittellinie zusammen. Darüber, gegen die Endkammerspitze zu, ist der Zentralspalt beinahe leer, da die Fortsätze der einkernigen Zellen sehr fein sind und den Spalt nicht ausfüllen. Zahlreiche Karyokinesen an der Endkammerspitze. Zeiss. D. 3.

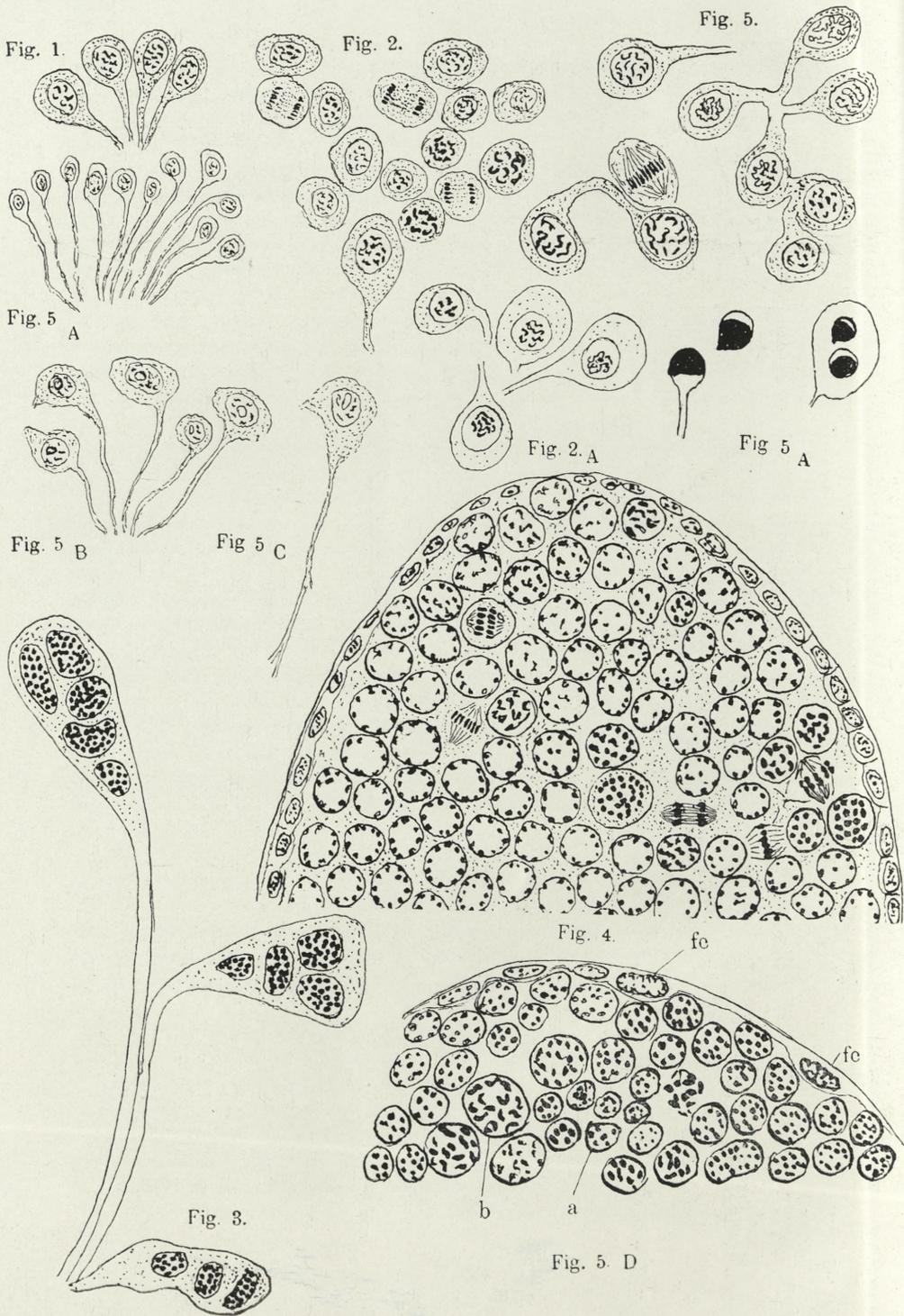
Fig. 16. Eine noch ältere Larve derselben Spezies. Der Zentralspalt hat seine Maximallänge erlangt. Einzelne Plasmafäden deutlich unterscheidbar. Zeiss. D. 3.

Fig. 17. *Notonecta glauca*. Medianer Längsschnitt einer Ovarialanlage (etwas älter als die auf Fig. 11). Auseinandertreten der künftigen Nährzellen, wodurch ein zentraler, nach oben verzweigter Längsspalt entsteht, worin feine Protoplasmafäden zu sehen sind. f. t. Endfaden. od. ovidukt. c. m. größere Zellen am Scheitel. Zeiss. F. 2.

Fig. 18. *Cicada Orni*. Längsschnitt durch das Ovarium eines erwachsenen Weibchens im Spätsommer. Endkammer. Keimlager beinahe erschöpft, so daß nur einige Oozyten (oc), in der Follikelepithellage (a) zu entdecken sind. Die Ausläufer derselben verzweigen sich im mittleren Teile der Endkammer [derart, daß sie mehrere dünnere Stränge zwischen den Nährzellen bilden. Karyokinesen an der Endkammerspitze (infolge der späten Jahreszeit?) nicht mehr auffindbar. Zellgrenzen wegen Raummangel nicht eingezeichnet. Zeiss. A. 5.

Fig. 19. Mazerierte Stücke aus derselben Endkammer. Die Nährzellen durch-





H. Wielowieyski.

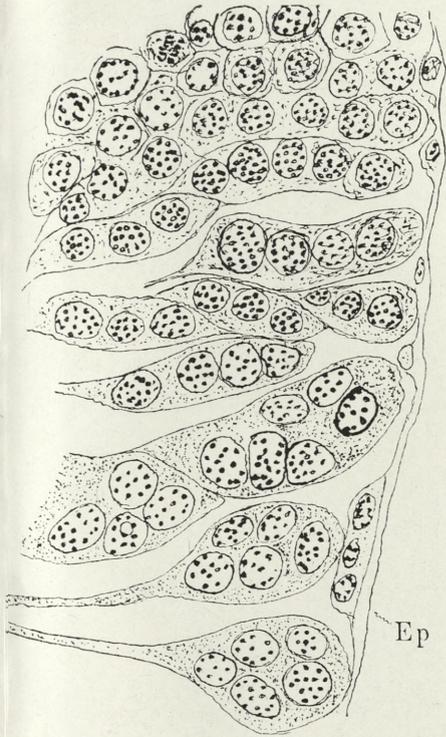


Fig. 6.

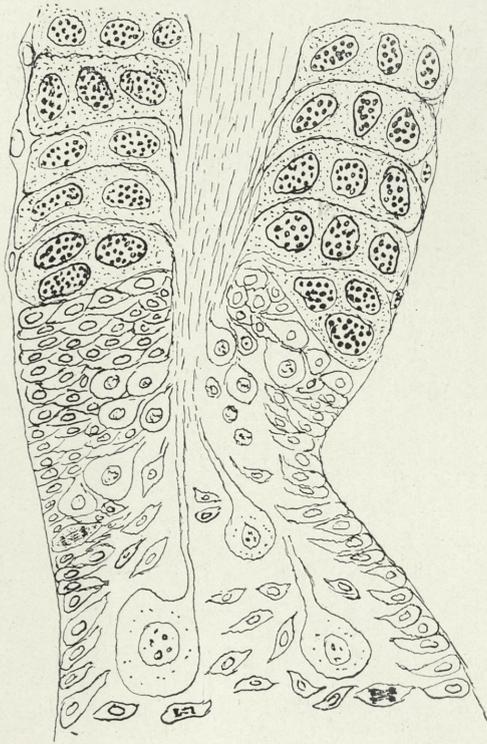


Fig. 9.

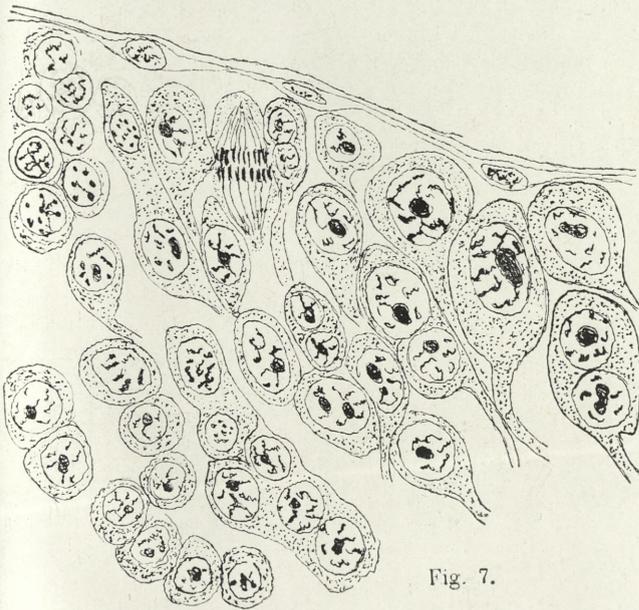


Fig. 7.

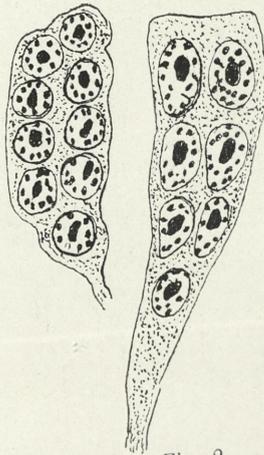


Fig. 8.





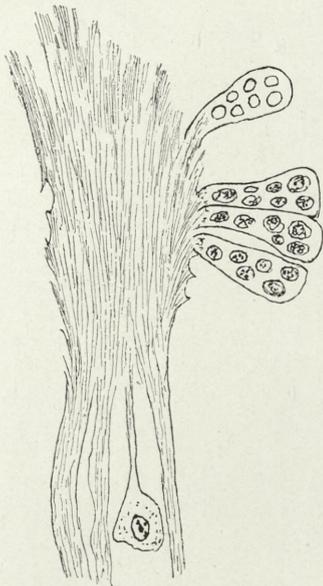


Fig. 10.



Fig. 11. A

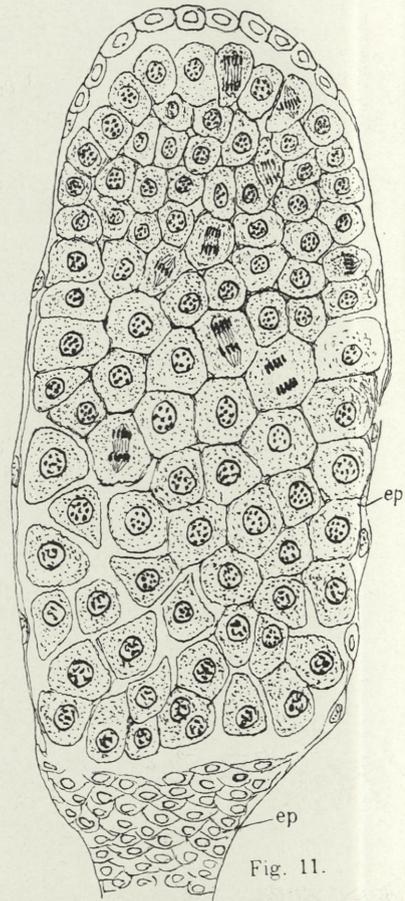


Fig. 11.

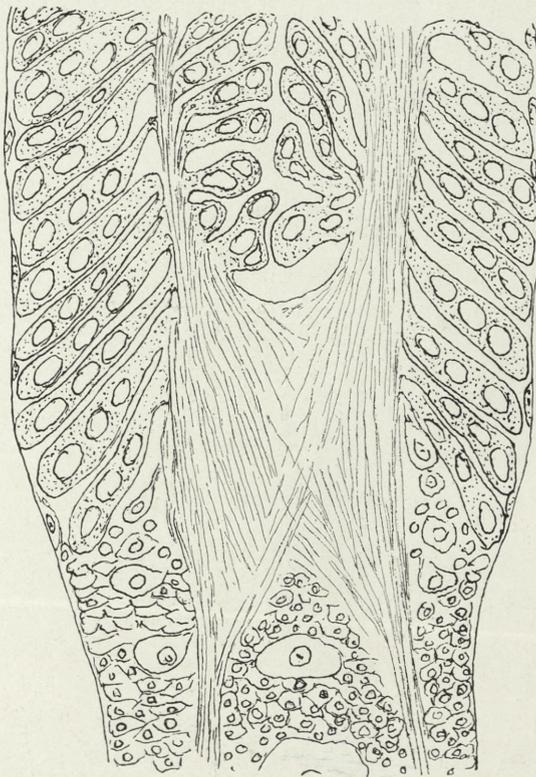


Fig. 10. A

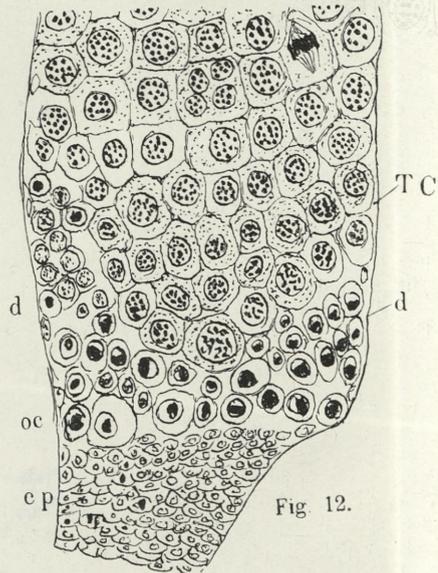


Fig. 12.

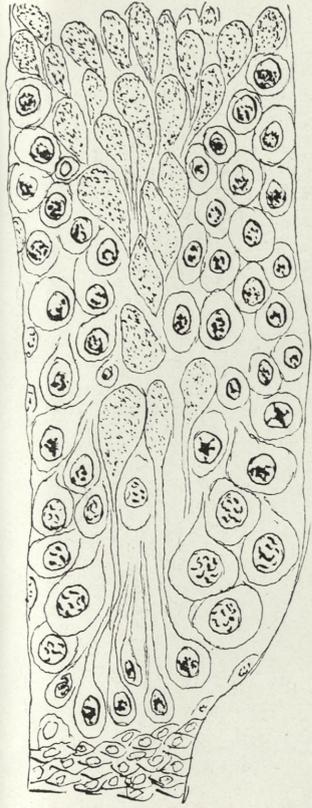


Fig. 12. A

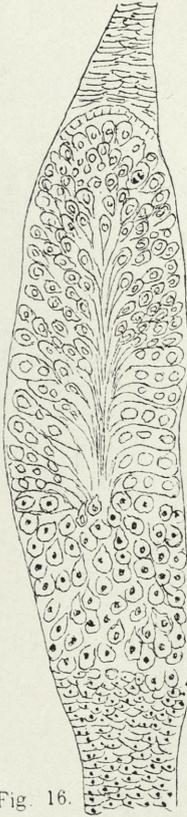


Fig. 16.



Fig. 15.

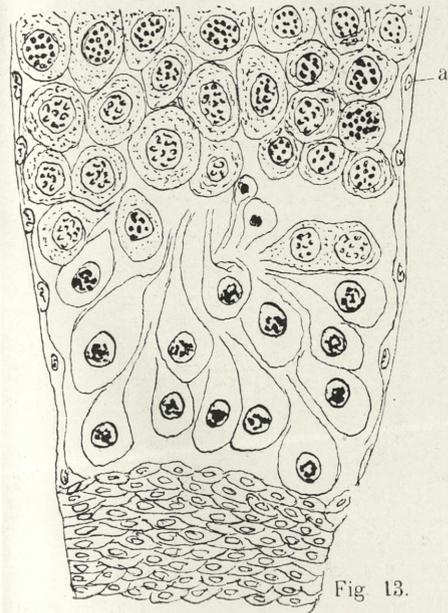


Fig. 13.

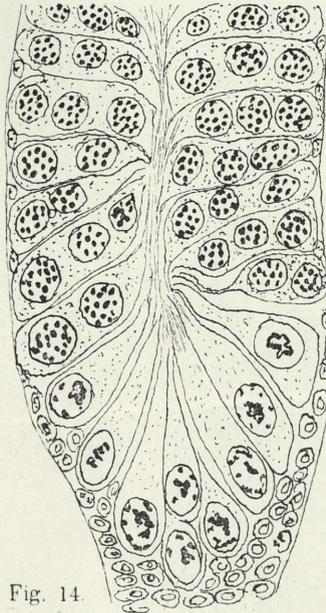


Fig. 14.



Fig. 18.

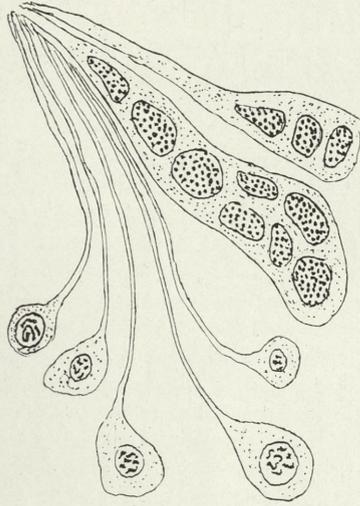
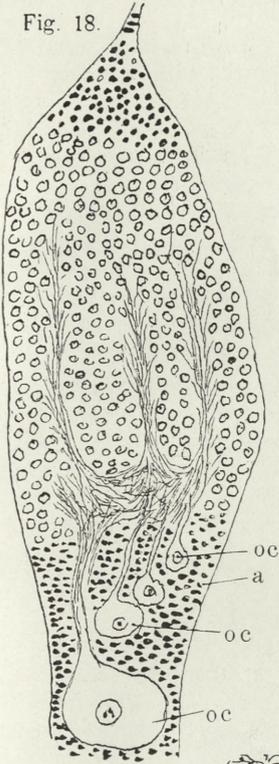


Fig. 21.

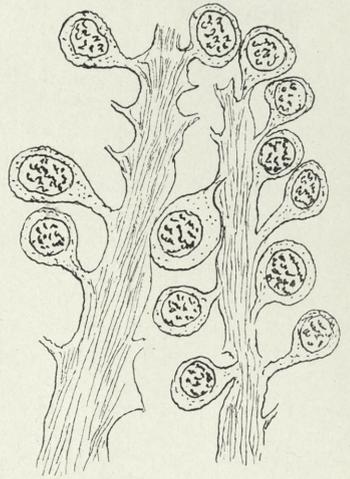


Fig. 19.

Fig. 17.

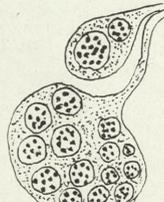
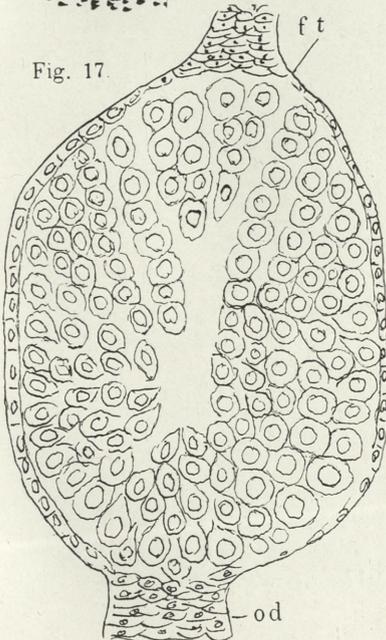


Fig. 22.

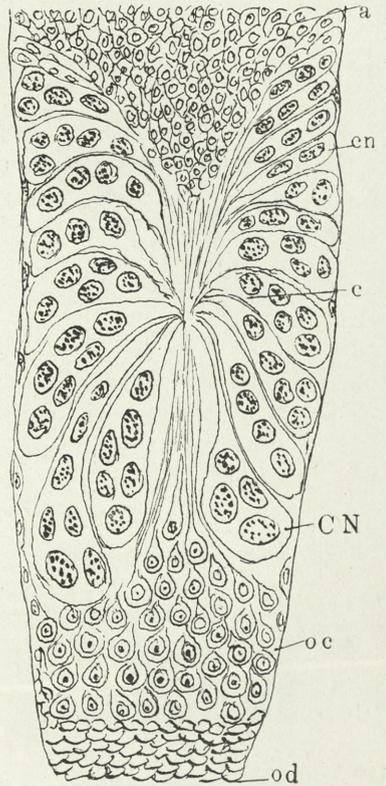


Fig. 20.



wegs einkernig, mit plasmatischen Ausläufern, die sich in den faserigen Strängen vereinigen. Alkoholmaterial. Karmin. Methylgrün. Zeiss. D. 3.

Fig. 20. *Palomena prasina*. Längsschnitt A. Ovarialanlage einer erwachsenen Larve. Untere Hälfte. *Od*—Oviduktanlage mit Lumen. *Oe*—Oozytenhaufen mit nach oben gerichteten Fortsätzen, die im Punkte (c) mit den von unten und oben herankommenden proximalen Enden der Nährkegel (CX) in Verbindung treten. Oberhalb dieses Knotens (oder Verbindungsstelle) beginnt die Zone der einkernigen Zellen, die hier keilförmig zwischen die distalen Enden der Nährkegel heruntersteigt und mittels feiner Protoplasmafädchen mit dem genannten Knotenpunkte (c) verbunden wird. Herrn. Lösung. Borax-Karmin. Zeiss. F. 2.

Fig. 21. Durch Mazeration isolierte Dotterkegel und Oozyten aus derselben Ovarialanlage. Kerne der Dotterkegel mit grobkörnigem Chromatin gefüllt, mit Methylgrün intensiv färbbar. Oozytenkerne in Vorbereitung zum Keimbläschenstadium. Die Verbindungsstelle zwischen dem Oozytenfortsatze und dem Dotterkegel erklärt durch ihre Lage die direkte Nachbarschaft der distalen Partien der Dotterkegel mit den Oozyten. Zeiss. F. 5.

Fig. 22. Zwei kleinere Dotterkegel aus einer jüngeren Larve derselben Spezies. Knollenförmige, vielkernige Komplexe. Zeiss. D. 3.

25. *O budowie i cyklu rozwojowym Bacillopsis stylopygae; nov. gen. et nov. spec. — Sur la structure et le cycle évolutif de Bacillopsis stylopygae; nov. gen. et nov. spec.* Mémoire de M. **BORIS PETSCHENKO**, présenté par M. H. Hoyer m. c. dans la séance du 2 Mars 1908.

(Planche XVIII).

Dans le tube digestif de la blatte noire (*Blatta orientalis*, *Periplaneta orientalis*, *Stylopyga orientalis*) on a trouvé quelques microorganismes que l'on considère comme des bactéries. J'ai trouvé dans le tube digestif et l'hémolymphé du même insecte un organisme intéressant, différant de ceux qui avaient été décrits auparavant. Je me propose de donner ici la description de sa structure et de certains moments de son cycle évolutif, autant qu'il m'a été possible de les constater.

Dans mes études je me suis servi des méthodes de fixation et de coloration dont on fait usage en Cytologie. J'ai mis à l'épreuve une série de fixateurs et de colorants. J'ai étudié les microorganismes vivants dans une goutte suspendue provenant de l'hémolymphé ou du contenu du pharynx. Des blattes prises en divers endroits de la ville de Cracovie et de ses alentours, cultivées dans des bo-

caux en verre, m'ont servi de sujet d'étude. Ayant trouvé dans une blatte l'organisme que je me propose de décrire, j'ai communiqué la contagion aux autres blattes en mettant dans la culture la blatte tuée qui contenait les microorganismes mentionnés.

Le *Bacillopsis stylopygae*, l'organisme trouvé dans la blatte, a  $10 \mu$  de longueur à peu près et  $2.5 \mu$  de largeur. Il a la forme d'un bâtonnet un peu recourbé; une de ses extrémités est légèrement effilée, l'autre obtuse. Il est impossible de constater, dans l'organisme vivant, la présence d'une membrane cellulaire. Le protoplasme est entièrement transparent, on ne peut y distinguer aucune granulation nette, à l'exception de corpuscules ronds qui réfléchissent fortement la lumière. Dans la cellule, le plus souvent vers le côté bosselé, à proximité d'une des parois se trouve le corpuscule rond et homogène, le noyau. Il se distingue du cytoplasme qui l'entoure par ce qu'il réfléchit la lumière un peu plus vivement (fig. 1, 2).

Aux premiers moments du bourgeonnement la quantité des corpuscules qui réfléchissent fortement la lumière diminue. Le noyau cesse d'être visible dans le plasme et, à l'extrémité aiguë du corps cellulaire, se fait voir un appendice oblong qui grandit peu à peu dans la suite. Son extrémité jointe à l'organisme maternel est toujours étroite et affilée, tandis que le bout opposé est large et obtus. Dans l'individu maternel les „corpuscules“ luisants commencent à disparaître, ceux qui restent se fondent en des corps plus grands. Dans la cellule fille les „corpuscules“ qui apparaissent ont d'abord des dimensions extrêmement petites mais ils grandissent peu à peu. Les deux cellules pendant tout ce temps sont unies soit directement, soit au moyen d'un filament fin et ne se séparent que lorsque la nouvelle cellule atteint la grandeur de la cellule mère (fig. 3, 4, 5). Lorsque *Bacillopsis stylopygae* se transforme en prolongements filiformes, les corpuscules se fondent en des corps plus grands et ronds qui, dans un individu, sont au nombre de deux, rarement de trois. Dans la suite, ces corps disparaissent, et les petits corpuscules se font voir de nouveau en petite quantité. Le noyau n'est point visible, mais parfois on peut observer une faible granulation au centre de la cellule. Des vacuoles vides apparaissent dans le plasme cellulaire et, en s'élargissant continuellement, elles touchent de leurs parois les parois du microbe. En même temps, en un ou plusieurs points de l'individu apparaissent des appendices de forme irrégulière qui constituent les prolongements directs du corps cellulaire.

Ces appendices s'allongent constamment; bientôt ils commencent à s'embrancher, et tout le corps de la cellule se transforme peu à peu en ces appendices (fig. 6, 7, 8, 9, 10, 11).

Les observations que je viens de résumer concernent les individus vivants. En les ajoutant aux images obtenues sur les préparations fixées et colorées, je vais décrire les changements de structure de *Bacillopsis stylopygae* aux moments suivants de sa vie: à l'état de repos, à l'état de bourgeonnement, de transformation en cellule allongée et en prolongements filiformes.

A l'état de repos *Bacillopsis stylopygae* se présente sous la forme d'une cellule recourbée et allongée. Ses deux extrémités sont plus

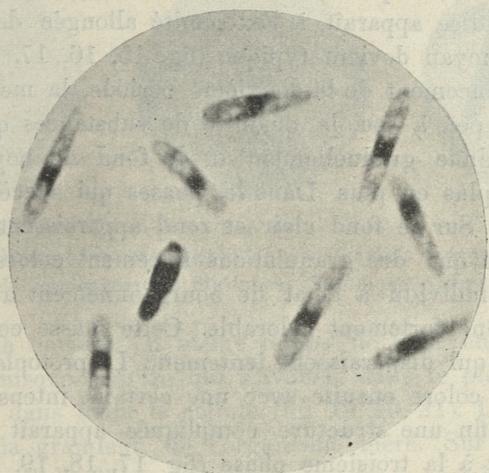


Fig. 1. État de repos. (Sublimé + sol. à 2% d'acide osmique; bichromate de potassium à 2%; safranine).

ou moins arrondies. Le corps cellulaire n'a ni membrane, ni organes locomoteurs. Le protoplasme est homogène ou alvéolaire. Dans la partie centrale de la cellule se trouve le plasmé homogène ayant la forme d'une bande étroite qui passe autour du corps en une couche mince. Le noyau se trouve au centre de la cellule sous la forme d'une sphère qui se colore fortement et dans laquelle il est difficile d'apercevoir une structure délicate. Le noyau est presque toujours entouré de plasmé homogène (fig. 12, 13, 14, phot. 1).

Dans le processus du bourgeonnement, on distingue trois périodes. La première comprend les états qui se succèdent depuis celui de repos jusqu'au moment où le bourgeon se forme. La deuxième

période est l'état de développement pendant lequel la cellule mère et la cellule fille se touchent constamment. La troisième période comprend les changements qui apparaissent dans la structure cellulaire lorsque la cellule fille s'est séparée de la cellule mère.

Au commencement du phénomène, la structure alvéolaire du plasme s'efface et disparaît. Le noyau s'élargit et se différencie. Sur son fond irrégulier et clair apparaissent des grains serrés. Dans la suite du processus le noyau prend une forme ronde et irrégulière. Sur l'enceinte du noyau se fait voir une mince membrane nucléaire, tandis que sur le fond clair apparaissent des épaissements et des granulations chromatiques. Ce tableau devient de plus en plus net. Quand l'appendice apparaît à l'extrémité allongée de la cellule, la structure du noyau devient typique (fig. 15, 16, 17, phot. 2).

Au commencement de la deuxième période, la membrane nucléaire disparaît peu à peu, la quantité de substances qui se colorent fortement diminue graduellement et le fond du noyau grandit et s'éclaircit de plus en plus. Dans les phases qui succèdent, le noyau se reconstitue. Sur le fond clair et rond apparaissent la membrane nucléaire ainsi que des granulations fortement colorables. Le protoplasme de l'individu à l'état de bourgeonnement a l'aspect d'une masse homogène fortement colorable. Cette masse contient des vacuoles claires qui disparaissent lentement. Le protoplasme cellulaire tout entier se colore ensuite avec une certaine intensité d'une façon homogène. Enfin une structure compliquée apparaît qui signale le passage direct à la troisième phase (fig. 17, 18, 19, 20, 21).

Pour mieux faire comprendre les rapports des diverses parties de la cellule à la deuxième période je donne ici la description détaillée de l'individu à ce stade qui est représenté sur la fig. 21. Je désigne l'individu maternel par la lettre *a* et la cellule fille par la lettre *b*. Un plasme fortement colorable entoure d'une couche mince tout le corps de l'individu. Entre cette couche et le noyau se trouve un plasme homogène qui contient, du côté tourné vers la cellule fille, un corps arrondi et très clair. Ce corps, comme le montre la coloration, contient des substances nucléaires chromatiques mélangées au cytoplasme. Le plasme de l'extrémité opposée de la cellule se colore comme à l'ordinaire, mais à l'intérieur de ce plasme, plus près du centre, apparaît une nuance de coloration particulière à la substance nucléaire. A l'extrémité libre de l'organisme *a* un appendice apparaît. La cellule de l'organisme *b*

contient du protoplasme foncé. A l'extrémité libre de l'individu se trouve un noyau homogène, sur lequel la membrane commence à faire son apparition. Plus haut se trouve un corps arrondi; sa nuance prouve qu'il contient une petite quantité de substance nucléaire mélangée au cytoplasme. Plus haut encore se trouve un corps pareil, mais plus petit et moins net.

Ainsi que je l'ai dit, au commencement de la deuxième période, à l'extrémité de l'organisme mère se montre un appendice sous forme d'un point allongé. Il s'allonge légèrement et grossit. Dans la partie de la cellule qui est tournée vers l'organisme mère,

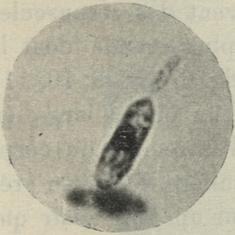


Fig. 2.

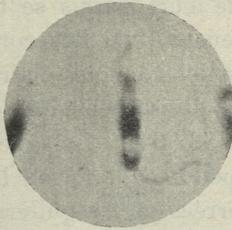


Fig. 3.

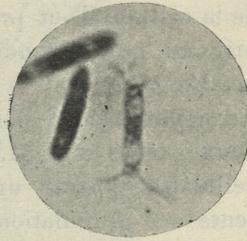


Fig. 4.

2. État de bourgeonnement. (Sublimé; hématoxyline ferrique).

3, 4. État des prolongements filiformes. (Technique comme 31—44).

le protoplasme devient en même temps de plus en plus foncé; il forme un ménisque sombre qui s'avance dans le plasme plus clair et se répand dans toute la cellule (fig. 19, 20, 21). L'organisme fille atteint alors la grandeur de l'organisme mère. Sur le protoplasme foncé de la cellule fille se dessinent un noyau clair et des corps contenant la substance chromatique mélangée au cytoplasme; le protoplasme de la cellule prend ensuite une structure alvéolaire, tandis que le noyau présente une structure typique. L'organisme mère a une structure semblable. Les organismes se séparent; l'organisme fille passe à l'état de repos et l'organisme mère se transforme en une cellule courte et arrondie (fig. 22, 23, 24, 25).

Pendant la transformation de *Bacillopsis stylopygae* en cellule allongée, son corps cellulaire de structure alvéolaire s'allonge et grossit. La quantité de plasme homogène grandit dans la région du noyau, et une certaine quantité de celui-ci se sépare et passe à l'extrémité de la cellule (fig. 16, 26, 27). Au commencement du processus, le noyau s'élargit et présente les parties du noyau typique. Dans la suite, la membrane nucléaire disparaît, la quantité de

substance chromatique diminue de plus en plus et il n'en reste que quelques grains. C'est alors que le plasme qui se trouve non loin du noyau se colore fortement (fig. 28). Ensuite apparaissent dans la cellule deux fonds clairs qui s'entourent de membrane et sur lesquels s'amassent des grains et des épaissements chromatiques. Nous obtenons enfin deux noyaux typiques (fig. 29). La formation du troisième noyau peut être attribuée probablement au processus décrit plus haut (fig. 30).

La transformation de *Bacillopsis stylopygae* en prolongements filiformes commence par l'apparition de vacuoles claires dans le corps de la cellule. Tout près de leurs parois se trouvent des corpuscules brillants qui se fondent ensuite en des corps plus grands dont le nombre correspond à celui des vacuoles claires (fig. 6, 7, 8, 9, 10, 11). Le noyau s'étend pour se diviser ensuite, en long ou en large, en deux parties (fig. 31, 32, 33, 34). Lorsque à l'extrémité du corps cellulaire apparaît un appendice de forme irrégulière, le noyau présente des granulations serrées et irrégulières sur un fond clair qui disparaît ensuite. En même temps les „corps“ se rompent en petits „corpuscules“ qui disparaissent peu à peu. Les vacuoles claires grandissent et, exerçant une pression sur les parois de la cellule, elles provoquent leur allongement en plaques minces. La configuration du plasme par rapport au noyau et aux vacuoles est représentée sur les figures 36, 37, 38, 39, 41. Dans la suite du phénomène, l'appendice en question s'allonge de plus en plus et se recourbe. Les appendices paraissent d'abord au nombre d'un ou de deux, ensuite il y en a davantage (fig. 36, 38, 39, 40. Phot. 3, 4). Quand l'appendice atteint une certaine grandeur (à peu près 5  $\mu$ , 7  $\mu$ ) la substance nucléaire se répand en poussière fine. Cette poussière passe, par les côtés, du centre de la cellule aux extrémités du corps et sur les bases des appendices (fig. 40, 41). Les appendices s'embranchent, étant alimentés par le plasme cellulaire qui y coule. Lorsque le protoplasme tout entier y est passé, les vacuoles rompent le corps de la cellule de façon qu'elle disparaît sans aucune trace (fig. 42, 43, 44, 45).

Avant la disparition du corps cellulaire, les appendices prennent déjà la forme de chapelet. La poussière chromatique qui passe dans les appendices de plus en plus loin, s'amasse dans les parties qui sont devenues plus grosses (fig. 42, 43). Dans la suite, les appendices deviennent plus égaux et, aux endroits qui correspondent aux

épaississements de tout à l'heure, apparaissent des tranches foncées de cytoplasme épaissi. Autour d'elles s'étalent des granulations chromatiques irrégulières (fig. 44). Lorsque les prolongements filiformes se sont formés, nous ne voyons plus de corps cellulaires. Les prolongements filiformes qui se suivent, l'un à côté de l'autre, s'entre-

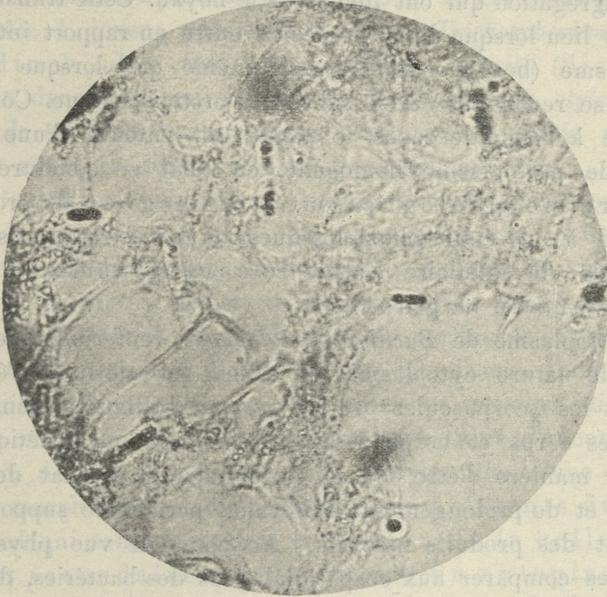


Fig. 5. Vue générale des prolongements filiformes. (Technique comme ci-dessus).

lacent réciproquement de façon qu'il est impossible de distinguer les limites des individus particuliers (phot. 5) <sup>1)</sup>.

Aux différents moments de sa vie, *Bacillopsis stylopygae* se présente comme une cellule typique. Le cytoplasme de sa cellule est homogène ou alvéolaire. Cette différence n'est pas accentuée chez les individus vivants. En tout cas, on peut distinguer deux types de structure protoplasmique; non seulement sur les préparations fixées à l'aide d'une même méthode, mais sur les mêmes préparations et sur les mêmes cellules les structures cytoplasmiques, homo-

<sup>1)</sup> Dans cette note, je n'ai pas l'intention de décrire le cycle évolutif de *Bacillopsis stylopygae* tout entier. J'espère que des observations que je me propose de communiquer prochainement contribueront à éclaircir ces phénomènes compliqués.

gène et alvéolaire, apparaissent exactement en même temps. Sur de telles préparations on peut observer une suite de transitions, à partir de la structure homogène jusqu'à la structure alvéolaire, avec des alvéoles tout à fait nets. La transformation du plasme cellulaire dans ce sens est ordinairement liée aux phénomènes de formation et de désagrégation qui ont lieu dans le noyau. Cette transformation a toujours lieu lorsque le caryoplasme entre en rapport intime avec le cytoplasme (bourgeonnement), de même que lorsque l'appareil nucléaire se reconstitue de la substance protoplasmique. Considérant que même à l'état de repos le noyau est entouré d'une certaine quantité de protoplasme homogène, on peut en conclure que la structure morphologiquement homogène du protoplasme correspond à des états physiologiques où les échanges qui ont lieu dans la vie cellulaire entre le caryoplasme et le cytoplasme vont en augmentant.

Le protoplasme de *Bacillopsis stylopygae* renferme diverses formations de nature cytoplasmique; celles qui méritent d'être nommées sont les „corpuscules“ et les „corps“ brillants. Ainsi que je l'ai dit, ces corps et corpuscules sont en relation génétique entre eux. Leur manière d'être, quand la cellule est à l'état de bourgeonnement et de prolongements filiformes, permet de supposer qu'ils constituent des produits nutritifs. Au point de vue physiologique on peut les comparer aux corps analogues des bactéries, des Sacheromycètes, des Ascomycètes, des algues et des fougères, décrits par divers auteurs sous le nom de „corpuscules métachromatiques“ ou de „grains de volutine“.

Passons à la description de l'organe cellulaire principal de *Bacillopsis stylopygae*, c'est-à-dire de son noyau. La preuve que la formation désignée par ce nom correspond ici réellement à l'idée que nous nous faisons ordinairement du noyau, nous est fournie par sa manière d'être et les changements qui s'opèrent en elle aux différents moments de la vie cellulaire. A l'état de repos, le noyau de *Bacillopsis stylopygae* est entièrement homogène; ses diverses parties paraissent mélangées en désordre. Au début du bourgeonnement, une partie constitutive de l'appareil nucléaire passe dans le cytoplasme. Ces parcelles entrent en rapport intime avec le cytoplasme. Le noyau présente alors une construction compliquée, celle du noyau typique; nous voyons la membrane nucléaire, un échafaudage achromatique et un réseau de chromatine. (Ne considérant que l'aspect

morphologique de la chromatine, je l'appelle en même temps „substance fortement colorable“). Une pareille structure du noyau apparaît régulièrement à certains moments et se maintient longtemps. Ici nous avons probablement affaire à l'élimination de parties caryoplasmiques du noyau dans le cytoplasme. C'est surtout dans les processus du métabolisme cellulaire que ces parties ont un rôle à jouer; par exemple chez *Trichospherium Sieboldii* (Schaudinn) *Adela ovata* et *Caryotropha mesnili* (Siedlecki). Cependant dans l'appareil nucléaire de *Bacillopsis stylopygae* les rapports de structure sont plus primitifs, car la partie végétative du noyau n'est pas différenciée en formation spéciale.

Dans les phases suivantes du bourgeonnement, la chromatine est éliminée du noyau peu à peu, il ne reste plus que le fond achromatique entouré de plasm chromatophile. À l'aide de réactions colorantes on ne peut y découvrir de chromatine sous l'aspect d'une granulation quelconque. Probablement ces parties de l'appareil nucléaire entrent en rapport direct avec le cytoplasme. Dans le noyau de l'organisme fille aucune de ses parties ne provient directement du noyau maternel. On ne peut constater à l'aide d'aucun colorant le passage, de la cellule mère à la cellule fille, d'une substance nucléaire morphologiquement définie. Les éléments du noyau maternel qui sont nécessaires au noyau de la cellule fille y arrivent secondairement en venant du cytoplasme. La substance achromatique se forme indépendamment de l'achromatine du noyau maternel. Le fond clair du noyau maternel reste intact pendant la durée entière du bourgeonnement, et lorsque les deux cellules doivent se séparer d'autres parties caryoplasmiques viennent s'agglomérer sur ce fond, formant un noyau entier.

Pendant les changements qui ont lieu dans la cellule de *Bacillopsis stylopygae* dans le cours du bourgeonnement, les rapports réciproques des diverses parties du cytoplasme et du caryoplasme s'accroissent. Les rapports qui existent entre les parties qui composent la cellule s'expliquent facilement au point de vue de la théorie de R. Hertwig. Comme la substance achromatique est contenue en même temps dans le caryoplasme et dans le cytoplasme, elle passe directement du cytoplasme, pendant la formation du noyau, dans l'organisme fille. Il est indispensable au mécanisme de multiplication qu'une certaine quantité de „chromatine libre“ passe du noyau maternel dans la cellule fille. C'est pourquoi nous sommes

obligés de supposer que chez *Bacillopsis stylopygae* la chromatine, la substance „nucléaire“ du noyau maternel, entre momentanément en union étroite avec le cytoplasme. Elle passe avec celui-ci dans la cellule fille fournissant la matière à la formation du nouveau noyau. Dans la cellule fille apparaît, avant tout, le fond achromatique. On ne peut pas considérer ce moment comme décisif dans la formation du noyau, car bien que le fond achromatique soit prêt, cependant la chromatine mélangée avec le cytoplasme s'amasse d'abord dans deux corps et ce n'est qu'ensuite qu'elle passe au fond achromatique. Il faut donc considérer l'amas de chromatine dans les corps en question comme le vrai commencement de la formation du noyau.

Pendant l'état des prolongements filiformes, nous avons au début quelque chose comme un élargissement du noyau et une différenciation de ses parties constitutives. Ces faits jouent probablement un certain rôle dans le mélange des parties constitutives du noyau. Nous aurions pour résultat un noyau privé de toute structure et dont chaque partie constitutive serait l'équivalent du noyau entier. La division du noyau en deux masses arrive à son tour, de sorte que l'on pourrait dire qu'une division amitotique du noyau a lieu, sans sa désagrégation en poussière subtile, ce qui arrive immédiatement après. Cette poussière passe dans les prolongements filiformes. Sans doute dans ce cas nous avons affaire à la transformation de l'appareil nucléaire en chromidium.

Autant que je sache, les organismes que l'on pourrait comparer directement à *Bacillopsis stylopygae* aux différents moments de sa vie, n'ont pas été décrits jusqu'ici. Avec cet objet en vue, bornons-nous à la considération de l'état de repos. Nous devons prendre alors en considération les organismes, décrits par Vejdovsky et par Mencl comme bactéries, dans le Gammarus et la blatte. „*Bacterium gammarum*“ de Vejdovsky et la forme la plus grande des „bactéries symbiotiques“ de Mencl ressemblent à certains moments à certaines phases de *Bacillopsis stylopygae*. Certaines images de la structure de *Bacterium gammarum* rappellent sensiblement l'état de repos et quelques moments de l'état de bourgeonnement de *Bacillopsis stylopygae*. Les dimensions de ces deux formes sont aussi très proches. L'aspect général du corps des ces microorganismes est tout à fait semblable, de même que la configuration du cytoplasme

et des vacuoles. Quant aux „formes rondes“, elles rappellent certaines phases de bourgeonnement de *Bacillopsis stylopygae*, lorsque l'organisme mère et l'organisme fille se sont séparés.

Passant à la comparaison des appareils nucléaires des deux microorganismes, je ferai remarquer que les images structurales de leur caryoplasme à l'état de repos sont tout à fait semblables. La différence qu'elles présentent consiste en ceci: je n'ai jamais remarqué sur mes préparations de structure dans le noyau qui rappelle l'état de division mitotique. Sur des préparations colorées à l'hématoxyline ferrique, j'ai obtenu quelquefois des images qui rappellent des pareils états. Mais une observation plus précise de ces préparations et l'emploi d'autres méthodes de coloration m'ont expliqué la signification de ces images, en sorte qu'il n'y a pas lieu de parler de quelque mitose que ce soit. Quant à la manière dont *Bacterium gammari* se multiplie, il est douteux que les images présentées par le noyau, que Vejdovsky et Mencl considèrent comme karyokinèse, constituent une preuve suffisante du commencement de division cellulaire. Ces microorganismes n'ont pas été étudiés vivants ni à l'aide d'une méthode cytologique convenable. „Auf den Schnittserien durch den Körper des Garschiner Gammarus“ dit Vejdovsky, „ist es nicht leicht, die letztgenannten Parasiten spezifisch zu bestimmen und es wäre daher sehr erwünscht, dieselben in frischem Zustande an Ort und Stelle zu untersuchen und zu bestimmen“. Je rappelle que la division mitotique du noyau de *Bacterium gammari*, d'après les observations de Vejdovsky et de Mencl, finit seulement sur le stade monaster. Vejdovsky explique ce fait de la façon suivante: „Es ist zwar möglich, daß die Bakterien zu gewisser Zeit, noch während des Aufenthaltes in der Hämolymphe sich durch diesen Teilungsakt zu vermehren vermögen. Aber weitere Stadien der Teilung sind nun nicht bekannt, und es ist nur so viel wahrscheinlich, daß diese ersten Spindelstadien eine lange Zeit im Zustande der Ruhe verweilen“.

Je ne désire nullement identifier *Bacillopsis stylopygae* avec *Bacterium gammari*. D'après ce que nous savons jusqu'à présent sur la structure et le cycle évolutif de *Bacterium gammari* on ne peut affirmer que nous ayons affaire à une bactérie. M'appuyant sur la ressemblance entre *Bacterium gammari* et *Bacillopsis stylopygae*, je crois qu'il faut ranger *Bacterium gammari* dans les protophytes, peut-être dans le même groupe dans lequel il faudrait placer *Ba-*

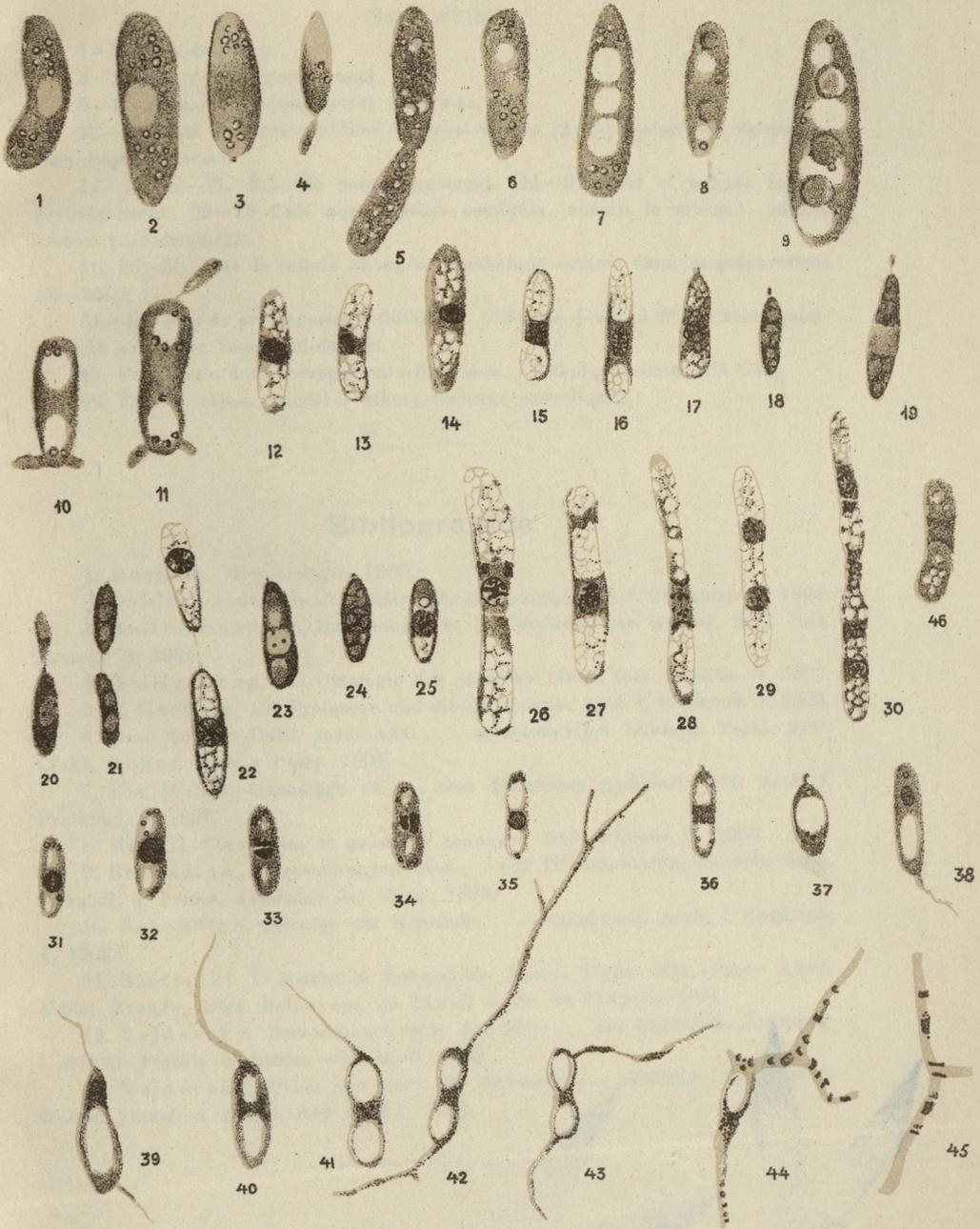
*cillopsis stylopygae*. La forme décrite par Vejdovsky et Mencl ne peut être considérée que comme une phase évolutive de cet organisme qui d'après Mencl a un cycle évolutif très compliqué. Je crois qu'il faut adopter cette manière de voir en ce qui concerne la place de *Bacterium gammarum* dans la systématique et quant à la forme la plus grande des „bactéries symbiotiques“ de Mencl. Ce microorganisme est plus petit que *Bacillopsis stylopygae*, mais, quant à la forme générale du corps et à la configuration du cytoplasme et des vacuoles, il le rappelle exactement. A l'état de repos, la structure des noyaux est aussi fort analogue. Quant à la division du caryoplasme, que Mencl décrit comme diaster, il semble douteux qu'on puisse la considérer comme un état préparatoire à la division de toute la cellule, car la séparation des organismes n'a pas été observée directement. Les phases de transition manquent aussi entièrement.

Il est impossible de classer *Bacillopsis stylopygae* parmi les Bactéries, bien que, à première vue, cette opinion paraisse légitime eu égard aux états de repos qui apparaissent le plus souvent. Si l'on considère la transformation de *Bacillopsis stylopygae* en prolongements filiformes et embranchés réunis en réseau, à la fin du processus, on arrive à la conclusion qu'on ne peut le ranger parmi les Champignons. Nous avons ici affaire à un organisme très primitif dont la place dans la systématique ne pourra être élucidée avant que son cycle de développement ne soit entièrement connu.

Au cours des recherches dont je viens de donner les résultats j'ai profité des ressources du Laboratoire de Bactériologie de l'Institut Vétérinaire de l'Université de Cracovie. Qu'il me soit permis de présenter ici mes remerciements à M. le prof. Nowak, directeur de cet établissement.

### Explication des tables.

Toutes les tables représentent des individus de *Bacillopsis stylopygae*; 1—11 des individus vivants; les autres tables des individus fixés et colorés. Les contours des dessins ont été exécutés au microscope de Zeiss muni d'un objectif apochromatique à immersion homogène (ouverture 1:30, distance focale 2'00) et d'un oculaire 12, au moyen d'une chambre claire. Les photographies ont été exécutées par M. le prof. Nowak à l'aide d'un grand appareil photographique de Zeiss. Tous les dessins sont grossis de 1500 diamètres de même que les photographies, à l'exception de la fotogr. 8, dont le grossissement est de 1000 diamètres.



B. Petschenko.

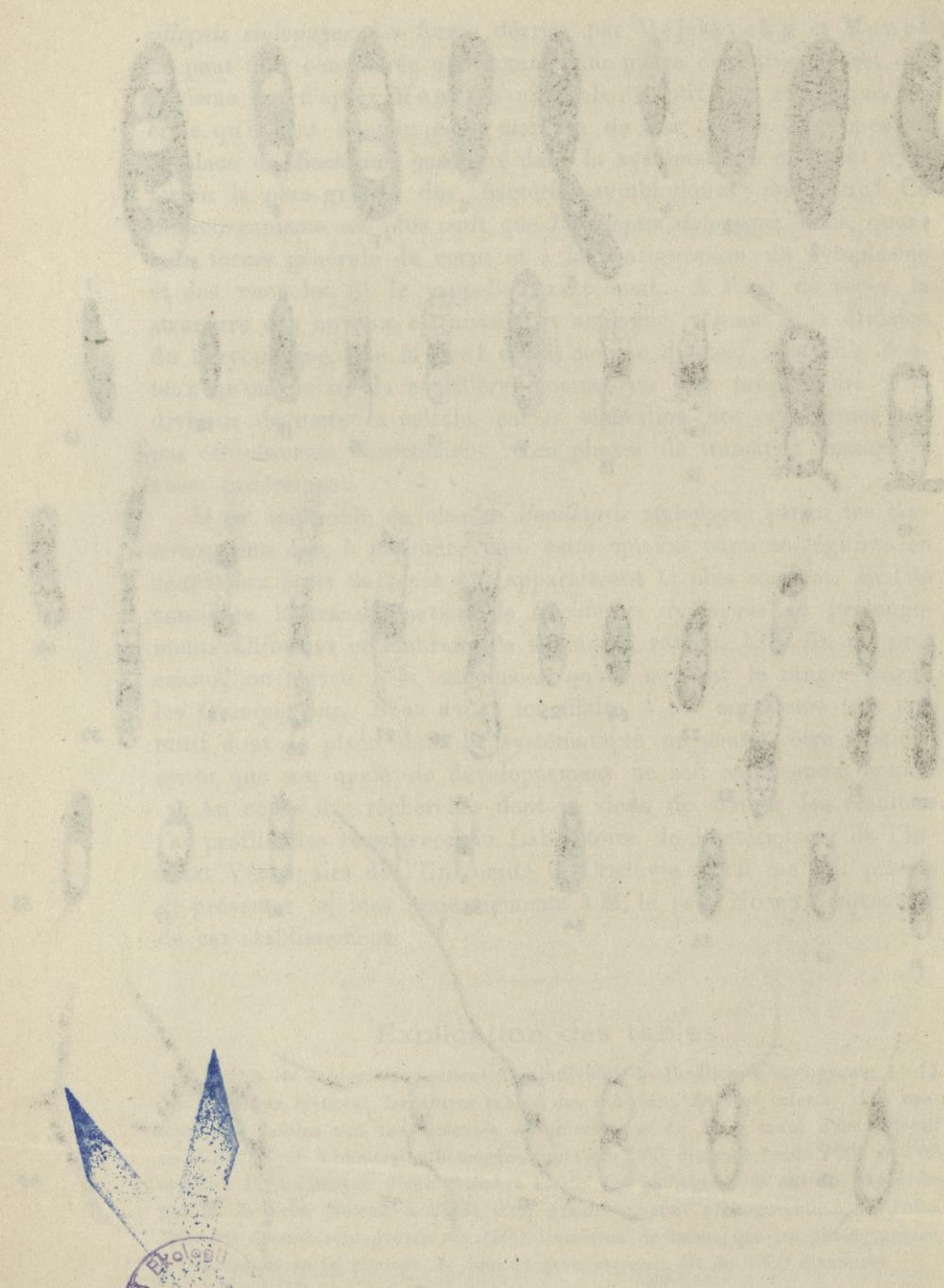


Table XVIII.

- 1-2. État de repos.  
 3-5. État de bourgeonnement.  
 5-11. État des prolongements filiformes.  
 12-13. État de repos. (Sublimé + alcool absolu (2 : 1); éosine bleu de méthylène d'après Giemsa).  
 14-15, 17-21. État de bourgeonnement. (14-21 fixés et colorés comme précédemment; 22-25 fixés aux vapeurs osmiques, ensuite le sublimé; colorés comme précédemment).  
 16, 26-30. État de cellule allongée. (Technique comme dans les préparations 22-25).  
 31-44. État de prolongements filiformes. (Sublimé + sol. à 2% d'acide osmique; la coloration comme ci-dessus).  
 45. Une partie des prolongements filiformes. (Technique comme 31-44).  
 46. État de repos. (Alcool + éther; fuchsine carbolique).

### Bibliographie.

1. Duclaux. Microbiologie. 1900.
2. Goldschmidt. Die Chromidien der Protozoën. Arch. f. Protokund. 5. 1904.
3. Guillermond. La Morphologie et la Cytologie des levures. Bull. Inst. Pasteur. 3. 1905.
4. Guillermond. La Cytologie des bactéries. Bull. Inst. Pasteur. 5. 1907.
5. R. Hertwig. Die Protozoen und die Zelltheorie. Arch. f. Protokund. 1. 1902.
6. Em. Mencl. Dalsi pozorování... symbiotických bakterií. Vestn. Kral. Česk. Společ. nauk v Praze. 1904.
7. Em. Mencl. Nachträge zu... von Bacterium gammari Vejd. Arch. f. Protokund. 8. 1907.
8. Mesnil. Chromidies et questions connexes. Bull. Pasteur. 3. 1905.
9. Schaudinn. Untersuchungen über... von Trichosphaerium Sieboldi. Schn. Abhandl. d. Preuss. Akademie der Wiss., 1899.
10. Schaudinn. Beiträge zur Kenntnis... Organismen. Arch. f. Protokund. 1. 1902.
11. Siedlecki. O znaczeniu karyosomu. Rozpr. Wydz. Mat.-Przyr. Akad. Umiej. Kraków, 1904. Bullet. Int. de l'Acad. d. Sc. de Cracovie 1904.
12. Vejdovsky. Bemerkungen über den Bau... der Bakterien. Zentralbl. f. Bakter. Parasit. u. Infekt. Abt. II. 6. 1900.
13. Vejdovsky. Ueber den Kern der Bakterien... Teilung. Zentralbl. f. Bakter. Parasit. u. Infekt. Abt. II. 11. 1904.

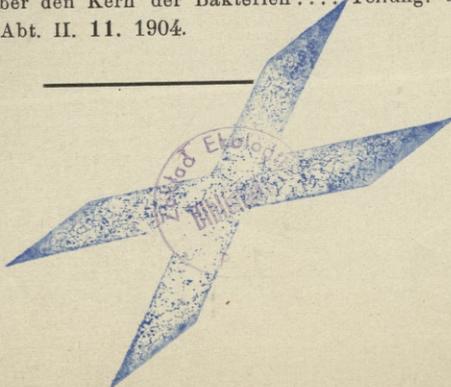


Table XVII

- 1-2 État de repos.
- 3-5 État de développement.
- 6-11 État de développement différent.
- 12-18 État de repos (sphère + alcool absolu (2:1) ; même plan de méso-épithélium).
- 19-21 État de développement différent (sphère + eau à 2% d'acide camphorique ; même plan de méso-épithélium).
- 22-25 État de développement différent (sphère + eau à 2% d'acide camphorique ; même plan de méso-épithélium).
- 26-30 État de repos (sphère + alcool absolu (2:1) ; même plan de méso-épithélium).
- 31-33 État de développement différent (sphère + eau à 2% d'acide camphorique ; même plan de méso-épithélium).
- 34-36 État de développement différent (sphère + eau à 2% d'acide camphorique ; même plan de méso-épithélium).
- 37-41 État de développement différent (sphère + eau à 2% d'acide camphorique ; même plan de méso-épithélium).

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Sekretarza Wydziału matem.-przyrod. Władysława Natansona.

Kraków. 1908 — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Lipińskiego.

7 Maja 1908.

1. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

2. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

3. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

4. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

5. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

6. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

7. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

8. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

9. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

10. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

11. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

12. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

13. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

14. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

15. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

16. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

17. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

18. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

19. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

20. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

21. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

22. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

23. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

24. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

25. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

26. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

27. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

28. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

29. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

30. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

31. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

32. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

33. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

34. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

35. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

36. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

37. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

38. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

39. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

40. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

41. Gulliermond, Die Cytophysik der Pflanzen. Jena, 1907.

