

BULLETIN INTERNATIONAL
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE CRACOVIE.

CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES.

N° 4.

Avril

1906.

- Sommaire:** 18. M. T. BROWICZ. Topographie des voies biliaires dans le lobule du foie de l'homme.
19. M. T. WIŚNIEWSKI. Sur la faune des schistes de Spas et sur l'âge des grès massifs dans les Carpathes de la Galicie orientale.
20. M. BOLESŁAS NAMYSŁOWSKI. Polymorphisme du *Colletotrichum Janeczewskii* Nmki.
21. M. ERWIN MIĘSOWICZ. Sur les changements pathologiques des organes internes du lapin après les injections intraveineuses d'adrénaline.
22. M. A. EHRENPREIS. Sur l'action du ferrocyanure de potassium sur les sels de diazonium.
23. M. K. CIESIELSKI. Sur quelques dérivés de p-xylylnitrile.
24. M. E. BLUMENFELD. Sur o-toluéthylamine.
25. M. T. NOWOSIELSKI. Sur la condensation du pipéride avec l'aldéhyde benzoïque et l'ammoniaque.

Séance du lundi 2 Avril 1906.

PRÉSIDENCE DE M. N. CYBULSKI.

18. M. T. BROWICZ m. t. *Topografia dróg żółciowych śródzrazikowych w wątrobie ludzkiej. (Topographie der intraazinösen Gallenwege in der menschlichen Leber).* (Topographie des voies biliaires dans le lobule du foie de l'homme). Mémoire présenté à la séance du 8 Janvier 1906. (Plaque VIII, IX.).

In seinen Publikationen: „Bau der interzellulären Gallengänge und ihr Verhältnis zu den Blutkapillaren“ und „Haben die interzellulären Gallengänge eigene Wandungen?“ (Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie. Janvier et Novembre 1900) hat der Verfasser dargetan, daß „an bestimmten Stellen und in bestimmten Richtungen die interzellulären Gallenkapillaren die Blutkapillaren dicht berühren, bis an dieselben reichen, ja selbst längs der Wand der Blutkapillaren hinziehen, daß „zwischen einem Teile der interzellulären Gallengänge und den Blutkapillaren ein inniger Kontakt stattfindet“.

Diese seine Behauptung basierte der Verfasser auf Untersuchungen pathologisch veränderter, ikterischer Lebern, auf Grund sehr einfach hergestellter Präparate, welche aus in 2% Formalin ge-



härteten Leberstückchen mittels Gefriermikrotom angefertigt und mittels Hämatoxylin und Eosin oder nach der Methode van Giesons gefärbt waren.

Diese seine Behauptung widerspricht der allgemein noch jetzt herrschenden Anschauung, daß in der Leber die Gallenkapillaren nie mit den Blutkapillaren in Berührung kommen, daß sie also dieselben weder kreuzen, noch zwischen Blutkapillaren und Leberzellen verlaufen. Die Untersuchungen des Verfassers bestätigten eine ältere nicht anerkannte Anschauung von Mac Gillavry, daß die beiden Kapillarnetze d. i. Blut und Gallenkapillarnetz sich durcheinander fortsetzen und es dem Zufall überlassen bleibt, ob die Röhren beider Systeme sich berühren, umstricken oder unabhängig voneinander verlaufen.

Dieselbe Anschauung vertritt der Verfasser in seiner Abhandlung: „Meine Ansichten über den Bau der Leberzelle“ (Virchows Archiv. Bd. 168, 1902).

Stöhr sagt in seinem Lehrbuch der Histologie: „Ob dies ausnahmslose Regel ist (scil. daß die interzellulären Gallengänge sich mit den Blutkapillaren nirgends berühren) erscheint mir neuerdings zweifelhaft: ich habe an sehr feinen injizierten Schnitten der Kaninchenleber an einzelnen Stellen Gallenkapillaren dicht neben Blutkapillaren gesehen“. Derlei Bilder, welche dafür sprechen, daß die interzellulären Gallenkapillaren in gewissen Richtungen die Blutkapillaren dicht berühren, ja selbst längs derselben hinziehen, fand der Verfasser in Präparaten von ikterischen menschlichen Lebern als auch in Leberpräparaten von Hunden, bei welchen mittels Toluylendiamin experimentell Ikterus hervorgerufen wurde¹⁾.

Bei der Untersuchung von Präparaten aus ikterischen menschlichen Lebern, Präparaten, welche mit Hämatoxylin und Eosin oder nach van Giesons Methode gefärbt waren, konstatierte der Ver-

¹⁾ Auf der der Publikation über den Bau der interzellulären Gallengänge und ihr Verhältnis zu den Blutkapillaren beigefügten Tafel gab der Verfasser in den Fig. 12 und 13 ein grobschematisches Bild des gegenseitigen Verhältnisses zwischen den Leberzellen, den interzellulären und intratrabekulären Gallengängen und den Blutkapillaren, welches natürlich nur einer bestimmten Schnittrichtung entsprechen sollte. Fig. 12 entspricht nicht der Wirklichkeit, auch nicht als grobschematisches Bild, deshalb muß sie gestrichen werden. Fig. 13 dagegen entspricht in grobschematischen Zügen der Wirklichkeit und kann zur Aufklärung des gegenseitigen Verhältnisses beider Netzsysteme d. i. der Blut und Gallenkapillaren verwendet werden.

fasser ferner, daß die interzellulären Gallenkapillaren nicht regelmäßig verlaufen und nicht regelmäßig verteilt sind, daß ihr Netz nicht überall so regelmäßige Maschen bildet, wie es allgemein dargestellt wird. Ihr Verlauf ist höchst unregelmäßig und ihr Netz läßt sich in kein stereometrisches Schema hineinzwängen. Es ist fast unmöglich durch Zeichnung die verwickelten gegenseitigen Verhältnisse darzustellen, welche das Netz der interzellulären Gallenkapillaren in der Wirklichkeit darbietet.

Im Jahre 1902 gaben Eppinger (Beiträge zur normalen und pathologischen Histologie der menschlichen Gallenkapillaren. Zieglers Beiträge zur pathol. Anatomie und allg. Pathologie, Bd. 31) sowie Ciechanowski (Weigerts Markscheidenmethode als Gallenkapillarenfärbung, Przegląd lekarski und Anat. Anzeiger 1902) Methoden der Färbung interzellulärer Gallenkapillaren an. Bei Anwendung dieser Methoden kommen die interzellulären Gallenkapillaren so genau und deutlich zum Vorschein, daß selbst ein ungeübtes Auge sie deutlich sieht. Mittels dieser Methoden gewinnt man ein genaues Bild des gegenseitigen Verhältnisses der Gallenkapillaren zu den Leberzellen, zu den intrazellulären Gallenkapillaren sowie zu den Blutkapillaren.

In gut gefärbten, gelungenen Präparaten erscheinen bei Anwendung der Eppingerschen Methode die Kerne der Leberzellen, die Erythrocyten sowie die Wandungen der Gallenkapillaren schwarzblau, fast schwarz, das Parenchym der Leberzellen gelblich, das Bindegewebe gelb bis bräunlichgelb.

Das Leberläppchen ist ein polyedrisches Klümpchen, das aus Leberzellen zusammengesetzt ist. Es steht nicht nur mit den angrenzenden Läppchen in Berührung, sondern es hängt auch da und dort durch Leberzellreihenbrücken mit den benachbarten Läppchen zusammen, so daß infolgedessen eine Abgrenzung von Einzelläppchen nicht gegeben erscheint.

In einer Achse des Klümpchens verläuft die zentrale Vene als Anfangsteil der Lebervene. Das Klümpchen ist von einem doppelten Kanalnetz d. i. einem Blut- und Gallenkapillarennetz durchzogen, welches einerseits mit den interlobulären Verzweigungen der Pfortader, teilweise auch der Leberarterie, andererseits mit der zentralen Vene zusammenhängt, während das interzelluläre Gallenkapillarennetz mit den intrazellulären sowie interlobulären Gallenwegen unmittelbar zusammenhängt.

Beide Netze sind ineinander verflochten. In den Maschen des Blut- wie auch die Gallenkapillarennetzes liegen die Leberzellen, welche, den Durchmessern der Maschen in der gegebenen mikroskopischen Ebene entsprechend, in ein- sowie in zweireihige Züge als auch mehrreihige Gruppen geordnet erscheinen. Die Maschen des Blutkapillarennetzes erscheinen länglich oder oval.

Von Leberzelltrabekeln oder -blättern kann eigentlich nicht die Rede sein. Im Leberzellläppchen findet sich eigentlich ein sehr dichtes Geflecht von Zügen und Gruppen von Leberzellen, welche Züge und Gruppen verschiedener Länge und Größe ein äußerst verschiedenartiges Geflecht bilden. Innerhalb dieses Geflechtes von Leberzellzügen und -gruppen sowie von Blutkapillaren ist noch ein Geflecht von interzellulären Gallenkapillaren eingeflochten.

Auf Grund seiner früheren und der jetzigen Untersuchungen kann der Verfasser die Existenz perivaskulärer Lymphräume, welche innerhalb des Leberläppchens laut allgemeiner Meinung existieren sollen, nicht anerkennen. Die oft sichtbaren Spalten zwischen dem vasalen Rand der Leberzellreihen und Blutkapillarwandungen entstehen infolge der Ablösung der Blutkapillarwandungen von den Leberzellen, welche, wie der Verfasser in seinen früheren Publikationen mehrmals hervorgehoben hat, einander dicht anliegen, und zwischen welchen ein inniger Zusammenhang besteht. Schon der Umstand spricht gegen die Existenz perivaskulärer Lymphräume oder -spalten, daß in Fällen von akutem als auch chronischem Leberikterus keine Gallenablagerungen zwischen dem vasalen Rande der Leberzellreihen und Blutkapillaren zu sehen sind, und Ablagerungen müßten ja daselbst angetroffen werden, wenn solche perivaskulären Lymphräume oder -spalten existieren würden, umsomehr da Gallenablagerungen sowohl in akuten als auch in chronischen Fällen des Leberikterus in den Blutkapillaren angetroffen werden.

Wenn man sein Augenmerk in Präparaten sowohl von normalen als auch pathologisch veränderten Lebern auf die Leberzellen richtet, so gewahrt man, was der Verfasser bereits in seiner Publikation über den Bau der interzellulären Gallengänge und ihr Verhältnis zu den Blutkapillaren (1900) angeführt hat, daß in ungefärbten Präparaten die Leberzellgrenzen an einigen Stellen und Partien des Präparates nicht zu sehen sind und ein gleichsam syncytiales Gefüge zu bestehen scheint, was, wie bekannt, nicht existiert, da die Leberzellen selbständige Einzelzellen sind. An

anderen Stellen des Präparates sieht man zwischen den Leberzellen teils quer zur Achse der Leberzellreihen, teils längs derselben als auch rings um die Zellen dunkle Linien, welche die Zellgrenzen andeuten.

An Präparaten, welche mit Hämatoxylin und Eosin gefärbt sind, erscheinen an manchen Stellen diese Linien tiefer rot gefärbt als das Cytoplasma der Leberzellen, es kommt gleichsam das sogenannte Ektoplasma zum Vorschein. An anderen Stellen sind diese tiefer rot gefärbten Linien nicht zu sehen. Manchmal erscheinen diese Linien mit Hämatoxylin gefärbt.

In Präparaten von pathologisch veränderten Lebern gewahrt man oft isolierte Leberzellen, welche ohne Anwendung irgend einer Isolierungsmethode aus dem organischen Verbände der Zellen abgelöst sind. Derlei Isolierung der Leberzellen kommt im Laufe des Krankheitsprozesses infolge der Einwirkung schädlicher Einflüsse auf das Gewebe zu stande, welchen Zustand der Verfasser als Dissoziation der Leberläppchen bezeichnet hat (Virchows Archiv. Bd. 148, 1897). Man sieht dann, daß das Parenchym vieler Leberzellen bis an den äußersten Rand der Zelle gleichmäßig gefärbt ist; an den Leberzellen gewahrt man keinen dunkleren Saum, das sogenannte Ektoplasma. Bei Anwendung der Färbemethode van Giesons, mit welcher eine dreifache Färbung erzielt wird, sieht man besonders an Präparaten von pathologisch veränderten Lebern, in welchen das schädliche Agens nicht nur auf die Leberzellen, sondern auch auf alle Bestandteile des Gewebes eingewirkt hat und verschiedene Veränderungen je nach der physiologischen Eigenschaft der Gewebsbestandteile hervorruft, daß, wie gewöhnlich, die Kerne der Leberzellen blau, das Cytoplasma der letzteren gelb, dagegen die an ungefärbten Präparaten dunkel erscheinenden Linien, gleichsam die Zellgrenzen, dort, wo derlei Linien existieren, an mit Eosin unterfärbten Präparaten tiefer rot als das Cytoplasma gefärbte Linien, an den dreifach mit van Giesons Methode gefärbten Präparaten fuchsinrot gefärbt erscheinen. Sie erscheinen ebenso fuchsinfarbig wie die Wände der Blutkapillaren und des Bindegewebes.

Dies deutet darauf hin, daß ein sogenanntes Ektoplasma nicht existiert. Die an verschiedenen Stellen sichtbaren Linien sind also Gebilde eigener Art, von der Leberzelle gesonderte Gebilde. Ranvier (Journal de micrographie, Bd. 9) nimmt die Existenz einer interzellulären Kittsubstanz zwischen den Leberzellen an. Renaut

(Traité d'histologie pratique Bd. 2. p. 1446) beschreibt diese Kittsubstanz als eine dünne Lamelle mit doppeltem Umriß, welche aus einer homogenen oder feinkörnigen, stark lichtbrechenden mit Hämatoxylin färbbaren Substanz bestehen und die Leberzellen miteinander verbinden soll.

Die oben erwähnten interzellulären Linien, welche bei Anwendung der Methode van Giesons fuchsintarbig erscheinen und sich durch ihre Färbbarkeit von dem Parenchym der Leberzellen so evident unterscheiden, entsprechen der von Ranvier und Renaut angenommenen Kittsubstanz. In Präparaten, welche mittels der oben erwähnten Methoden von Eppinger oder Ciechanowski gefärbt sind, gewahrt man sowohl an normalen als auch an pathologisch veränderten menschlichen Lebern dergleichen Bilder. Diese Linien, welche an derlei Präparaten dunkelblau gefärbt erscheinen und den interzellulären Gallenkapillaren entsprechen, erscheinen nur an denjenigen Rändern der Leberzellen, wo interzelluläre Gallenkapillaren existieren, fehlen dagegen an den übrigen Rändern. Isolierte Leberzellen erscheinen bis an den äußersten Rand gleichmäßig grau oder gelblich gefärbt. Also auch mittels dieser Färbemethoden läßt sich kein Ektoplasma nachweisen.

An manchen isolierten Leberzellen, was, wie oben erwähnt worden ist, in pathologischen Zuständen ohne Anwendung irgend einer Isolierungsmethode oft vorkommt, sieht man in Präparaten, welche mittels der Eppingerschen Methode gefärbt sind, einen dunkelblauen Saum an demjenigen Rande der Leberzelle, welchem die Gallenkapillare anlag; dagegen fehlt ein solcher Saum an dem übrigen Umfange der Leberzelle.

In seinen früheren Publikationen (Haben die interzellulären Gallengänge eigene Wandungen? Wie und in welcher Form gelangt Hämoglobin in die Leberzelle? Bulletin de l'académie des Sciences de Cracovie 1900 und 1897) hat der Verfasser die Behauptung ausgesprochen, daß zwischen den Blut- sowie Gallenkapillarwandungen und den Leberzellen ein inniger Zusammenhang besteht. Dieser innige Zusammenhang zwischen den Leberzellen und den Wandungen der Blutkapillaren sowie interzellulären Gallengängen ist also der Grund, daß an manchen Leberzellen ein randständiger Saum des gleichsam verdichteten Leberzellparenchyms, das sogenannte Ektoplasma, zum Vorschein kommt, welches nichts

anderes ist als abgerissene Teile der Wandung der Blut- oder Gallenkapillaren.

Diese Einzelheiten bezüglich des sogenannten Ektoplasmas führt Verfasser ausführlicher an mit Rücksicht auf die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren. Es erhellt daraus, daß die Bilder, welche mittels verschiedener Färbemethoden erzielt wurden, miteinander übereinstimmen und daß die Behauptungen des Verfassers, welche er auf Grund der Untersuchung pathologischer Objekte und auf Grund auf die einfachste Art hergestellter Präparate in seinen früheren Publikationen ausgesprochen hat, richtig sind und dem tatsächlichen Bestand entsprechen.

Auf Bilder, die mittels gewöhnlicher, sehr einfacher Färbemethoden gewonnen und die pathologischen Objekten entnommen waren, stützte ferner der Verfasser die Behauptung, daß die interzellulären Gallenkapillaren eigene Wandungen besitzen.

Der Umstand, daß sich die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren bei Anwendung der Methode van Giesons fuchsinrot färben, während das Leberzellparenchym gelb gefärbt erscheint, daß sie sich bei der Hämatoxylineosinfärbung manchmal blau färben, während das Leberzellparenchym rot gefärbt erscheint, daß sie endlich bei der Färbung mittels der Methode von Eppinger oder Ciechanowski schwarzblau, das Leberzellparenchym dagegen gelblich oder grau gefärbt erscheint, beweist, daß die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren selbständige Gebilde sind, auch wenn man sie als ein Produkt der Leberzellen ansieht.

In Präparaten, welche nach der Methode von Eppinger oder Ciechanowski behandelt waren, fand der Verfasser volle Bestätigung seiner früheren Behauptungen. Diese Methoden stellen ideal, wie keine anderen, die interzellulären Gallenkapillaren dar, so daß diese selbst für ein ungeübtes Auge klar vorliegen.

An Teilen der Präparate, wenn infolge des Andrückens des Deckgläschens die Leberzellen auseinandergehen und artifizielle Spalten innerhalb des Präparates oder an dessen Rändern entstehen, gewahrt man deutliche, von den Leberzellen abgetrennte Gallenkapillaren, die unverkennbar röhrenförmig gestaltet erscheinen. An den Rändern isolierter Leberzellen sieht man nirgends jene stets beschriebenen rinnenförmigen Aushöhlungen, Halbrinnen, welche mit den Halbrinnen angrenzender Leberzellen die interzellulären Gallenkapillaren bilden sollen. Derlei rinnenförmige Aushöhlun-

gen sieht man manchmal an den Rändern der Leberzellen, wenn die interzellulären Gallenkanälchen erweitert und mit Galle, die intraazinösen Blutkapillaren stark mit Blut überfüllt sind. Derartige Eindrücke sind in Wirklichkeit keine ständigen Gebilde. Solche Eindrücke, Halbrinnen sind an den Leberzellen, wenn die interzellulären Gallenkanälchen oder die intraazinösen Blutkapillaren leer und zusammengefallen sind, nicht zu sehen. Die Leberzellen bieten dann ziemlich reguläre, den Maschen des intraazinösen, ineinander verflochtenen, selbständigen Gallen- und Blutgefäßsystems angepaßte Form dar.

Daß derlei rinnenförmige Aushöhlungen, Halbrinnen, welche mit den angrenzenden Halbrinnen ein Gallenkanälchen bilden sollen, nach der Anschauung, welche gang und gäbe ist, an den Rändern oder eigentlich an den Seitenflächen der Leberzellen in Wirklichkeit nicht existieren und nicht die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren bilden können, beweisen die Fig. 9, 16, 18, 20, wo, wie auf der Fig. 9, zwei bogenförmige interzelluläre Gallenkanälchen einander unmittelbar berühren oder wie auf Fig. 16 ein hammerförmiger Abschnitt eines Gallenkanälchens dicht am Rande einer Blutkapillare liegt oder wie auf Fig. 18 eine Strecke weit längs der Blutkapillare verläuft oder endlich wie auf Fig. 20 der Querschnitt eines mehr vertikal verlaufenden Gallenkanälchens hart an der Blutkapillare gelegen erscheint.

Da mittels der genannten Methoden, hauptsächlich mittels der Eppingerschen außer den Kernen der Leberzellen und den Erythrocyten nur die Wandungen der Gallenkapillaren sich schwarzblau färben, so ist es jetzt leicht, die Topographie der intraazinösen Gallengänge zu studieren.

Die Gallenkapillaren erscheinen in derlei Präparaten teils als schwarzblaue Linien (Fig. 2, 3, 4, 5, 8, 14) oder als Röhrchen, wie das an einer Reihe beiliegender Figuren zu sehen ist.

Da die schwarzen Linien unmittelbar mit den offenen röhrenförmigen Gallenkapillaren zusammenhängen und mittels dieser Methode außer den Zellkernen und Erythrocyten nur die Wandungen der inter- sowie intrazellulären Gallenkapillaren sich schwarzblau färben, so stellen diese schwarzblauen Linien, ebenso die mittels van Giesons Methode fuchsinrot sich färbenden, was der Verfasser in seinen früheren vor 5 Jahren erschienenen oben erwähnten Publikationen ausdrücklich betont hat, zusammengefallene Gallenka-

nälchen dar. Man könnte dieses Bild auch auf eine andere Weise erklären, daß gequollene Gallenkapillaren oberflächlich in die Schnittrichtung geraten sind. Diese Bilder stimmen also mit den vom Verfasser früher an pathologischen Objekten vorgefundenen völlig überein.

Die beiliegenden Figuren stammen von Präparaten, die einer normalen menschlichen Leber entnommen sind.

In Fig. 21 erscheinen, wie es Eberth und Krause darstellen, die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren gleichsam als direkte Folge des Kutikularsaumes, welchen man an der Innenfläche der interazinösen Gallenwege findet.

Das mikroskopische Bild, welches man vor Augen hat, hängt natürlich von der Schnittrichtung ab. Die interzellulären Gallenkapillaren liegen ja in verschiedenen Niveaus, in verschiedenen mikroskopischen Ebenen. Teile und Äste der Gallenkapillaren liegen bald tiefer bald höher, so daß sogar einzelne Abschnitte einer und derselben Gallenkapillare bald höher, bald tiefer verlaufen und erst bei entsprechender verschiedener Einstellung man des ganzen Verlaufes gewahr wird. Das mikroskopische Bild erscheint um so verwickelter und mannigfacher, als, was der Verfasser seit dem Jahre 1897 zu wiederholten Malen nachdrücklichst hervorgehoben hat, im Parenchym der Leberzelle Gallenkanälchen existieren, welche unmittelbar mit den interzellulären Gallenkapillaren zusammenhängen.

In seiner in Virchows Archiv (Bd. 168, 1902) erschienenen Publikation unter dem Titel: „Meine Ansichten über den Bau der Leberzelle“ führte der Verfasser aus, was auf der Fig. 5, 6 und besonders 7 der daselbst beigelegten Tafel ersichtlich ist, daß die intrazellulären Gallenkanälchen eigene Wandungen besitzen, welche sich ebenso färben wie die Wandungen der interzellulären Gallenkapillaren. Auf der daselbst dargestellten Figur 7 sieht man entfernt vom Rande der Leberzelle — was als Beweis für die Existenz intrazellulärer Kanälchen entscheidend und beweiskräftig ist — den Querschnitt eines mit Galle gefüllten intrazellulären Kanälchens mit fuchsinroter Wandung.

Mittels der Methode von Eppinger oder Ciechanowski färben sich die Wandungen der intrazellulären Gallenkanälchen distinkt und ihre Existenz sowie ihr unmittelbarer Zusammenhang mit den interzellulären Gallenkapillaren ist aufs deutlichste evident, was auch Eppinger (l. c.) angibt.

Wie diese intrazellulären Gallenkapillaren entstehen, woraus ihre Wandungen bestehen, ob diese von außen in das Innere der Leberzelle eindringen, wie das bezüglich der Kanäle in den Trachealzellen verschiedene Autoren annehmen, oder ob sie, wie es Prenant (La notion cellulaire et les cellules tracheales. Extrait du bulletin des séances de la Société des sciences de Nancy. Communication faite à la Société le 1 Mars 1900) annimmt, nur der Ausdruck einer Art Differenzierung des Cytoplasmas sind, diese Fragen kommen einstweilen nicht in Betracht. Tatsache ist, daß intrazelluläre Kanälchen existieren, unmittelbar mit den interzellulären zusammenhängen, weiter daß sie ebensolche Wandungen besitzen wie die interzellulären.

Ein Blick auf die beigefügte Tafel belehrt, daß die interzellulären Gallenkapillaren keine Regelmäßigkeit in ihrem Verlauf aufweisen. Die Richtung ihres Verlaufes, die Verbindungen ihrer Äste untereinander sind sehr mannigfaltig. Sie bilden ein überaus unregelmäßiges Netz. Die Maschen des interzellulären Gallenkapillarnetzes bestimmen nicht überall die Leberzellgrenzen d. d. sie umgeben nicht überall die Leberzelle gleichsam in einem Meridian, auf ihrem ganzen Umfange, wie es auf der Fig. 2 oder 21 zu sehen ist. An vielen Stellen infolge des äußerst unregelmäßigen Verlaufes und der verschiedenmaschigen Anordnung liegen die interzellulären Gallenkapillaren der Leberzelloberfläche gleichsam in Parallelkreisen von sehr kurzem Durchmesser an wie auf Fig. 3, 4a, 5a, 11a, 13a.

Oben wurde erwähnt, daß die Leberzellen in einer und derselben mikroskopischen Ebene in ein-, zweireihige Züge sowie mehrreihige Gruppen angeordnet erscheinen. In den Maschen des Blutkapillarnetzes, wo einreihige Leberzellzüge in der mikroskopischen Ebene zu sehen sind, verlaufen die interzellulären Gallenkapillaren auf der Oberfläche der Leberzellzüge nicht immer geradlinig, oft neigen sie auf die eine oder die andere Seite, zeigen einen gewundenen Verlauf wie auf Fig. 7 und 8. In zweireihigen Zügen verlaufen sie nach Art eines Drüsenganges, eines sog. intratabekulären Gallenganges. In Wirklichkeit sind ja die Leberzellen in Lagen, eine über der anderen angeordnet und es kommen deshalb Bilder zum Vorschein wie auf Fig 6, wo Querschnitte von interzellulären Gallenkapillaren zu sehen sind. Es kommen auch Bilder vor, wo den Querschnitt der interzellulären Gallenkapillare 3—4—5 Leberzellen umgeben. Dies sind gleichsam Spuren eines

tubulären Drüsenbaues, wie dies bei manchen niederen Tieren vorkommt.

Dort wo in den Blutkapillarmaschen mehrreihige Gruppen von Leberzellen vorliegen, ist oft des Gallenkapillarenetz mosaikartig angeordnet. Dies trifft nicht immer zu, wie die Eig. 1b beweist.

Der Verfasser hat nie Bilder angetroffen, wo die Leberzelle in zwei Meridianen von Gallenkapillaren umschlossen wäre, wie es z. B. Hering angegeben hat.

Von den hauptsächlich im Bereiche ein oder zweireihiger Leberzellzüge gelegenen Gallenkapillaren zweigen sich Seitenzweige ab, welche in verschiedenen mikroskopischen Ebenen liegen, deshalb nicht überall in ihrem ganzen Verlaufe sichtbar sind. Manche von ihnen erreichen den Rand der Blutkapillaren, was der Verfasser schon im Jahre 1900 in der obenerwähnten Publikation behauptet hat. Sie sind manchmal an ihrem paravasalen, der Blutkapillare anliegenden Ende hammerförmig gestaltet (Fig. 16), haben zu beiden Seiten kurze Ausläufer, welche nicht der Ausdruck blinder Ausläufer sind, sondern Teile von in anderen mikroskopischen Ebenen liegenden, in die Tiefe verlaufenden Gallenkapillarenzweigen sind.

Die interzellulären Gallenkapillaren verlaufen höchst unregelmäßig, häufig wellenförmig, gewunden und entsenden Ausläufer in das Parenchym der Leberzellen (Fig. 7, 8, 10). Infolge dieses höchst unregelmäßigen Verlaufes der interzellulären Gallenkapillaren sowie der Vielgestaltigkeit der Maschen, welche das Gallenkapillarenetz darbietet, muß es zu einer Berührung der Gallenkapillaren mit den Blutkapillaren kommen, natürlich nur an gewissen Stellen und in gewissen Richtungen, und an manchen Stellen des Präparates sieht man in mehreren Punkten eines und desselben Gesichtsfeldes diese dichte Berührung beider Kapillarzweige, was von der Dichte des Netzes und der Weite seiner Maschen abhängt (Fig. 14, 15, 16, 17, 18, 19). Derlei Bilder finden sich in Präparaten, welche normalen, menschlichen Lebern entnommen sind, wo keine Spur einer Anfüllung der Gallenkapillaren zu finden ist und wo von einer Streckung, Dehnung der interzellulären Gallenkapillaren infolge der Überfüllung mit Galle, wie es Eppinger (l. c.) erklärt, nicht die Rede sein kann.

Die interzellulären Gallenkapillaren erreichen nicht nur in gewissen Richtungen und an gewissen Stellen den Rand der Blutka-

pillaren, sondern verlaufen auch manchmal auf gewissen Strecken längs der Blutkapillaren und kreuzen sich mit diesen (Fig. 18, 19).

Auf Grund eingehender Untersuchungen kann der Verfasser auch nicht der Annahme beistimmen, daß es blinde Ausläufer gibt. Im Gegenteil, in Übereinstimmung mit seiner früheren Behauptung, ist er zu der Ansicht gelangt, daß die interzellulären Gallenkapillaren ein überall geschlossenes Netz bilden und daß nur infolge des verschiedenartigen Verlaufes in verschiedenen mikroskopischen Ebenen an Stellen, wo die Gallenkapillare wie abgeschnitten erscheint, scheinbar blinde Ausläufer zutage treten, welche aber in Wirklichkeit nicht existieren. Auch die intraazinösen Blutkapillaren zeigen anscheinend blinde Ausläufer, obwohl solche doch nicht existieren.

Derlei deutliche, unzweideutige Bilder, welche in nach der Methode von Eppinger behandelten Präparaten von normalen menschlichen Lebern beobachtet werden, bestätigen die Schlüsse, welche der Verfasser Präparaten, welche mittels gewöhnlicher, einfacher Färbemethoden gefärbt waren und von pathologischen, ikterischen menschlichen Lebern stammten, früher entnommen hat.

Dies Verhältnis der interzellulären Gallenkapillaren zu den intraazinösen Blutkapillaren ist überdies deshalb wichtig, weil es die Art und Weise erklärt, wie die Galle in Fällen von Ikterus in den Blutkreislauf gelangt. Auf diesen Befunden basierte unter anderen der Verfasser seine Theorie über die Entstehung des Ikterus (Pathogenese des Ikterus. Przegląd lekarski und Wiener klin. Wochenschrift, 1900).

-
19. M. T. WIŚNIEWSKI. O faunie łupków spaskich i wieku piaskowca bryłowego. (*Über die Fauna der Spasser Schiefer und das Alter des massigen Sandsteins in den Ostkarpaten Galiziens*). (Sur la faune des schistes de Spas et sur l'âge des grès massifs dans les Carpathes de la Galicie orientale). Mémoire présenté par M. F. Kreutz m. t.

(Planche X).

Vor 25 Jahren hat Paul in den so genannten Spasser Schiefern, welche er im Hangenden des massigen Sandsteines bei Spas gefunden hatte, einige Fossilien gesammelt, die von Vizedirektor Vacek als *Amaltheus Requieni D'Orb.*, *Psammobia cf. impar Zitt.* und *Panopaea cf. frequens Zitt.* bestimmt, zum Nachweise des turo-





Fig. 1.

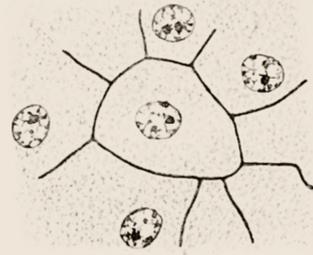


Fig. 2.

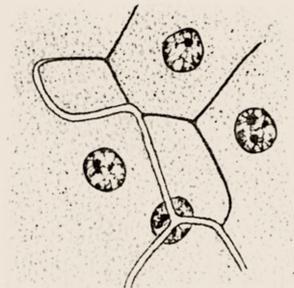


Fig. 3.

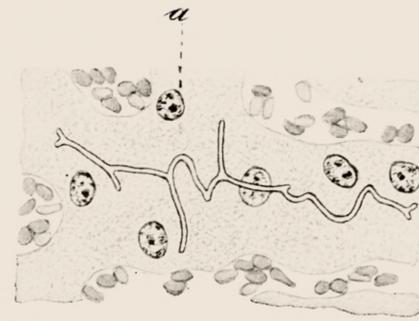


Fig. 7.

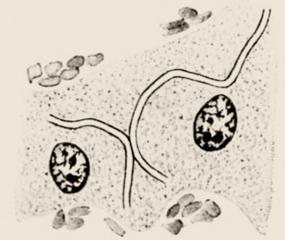


Fig. 9.

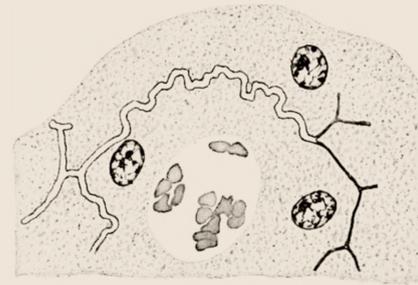


Fig. 8.

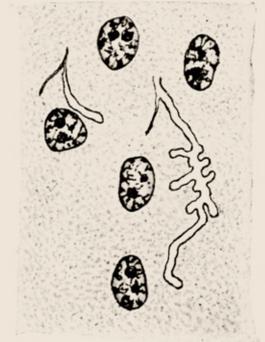


Fig. 10.

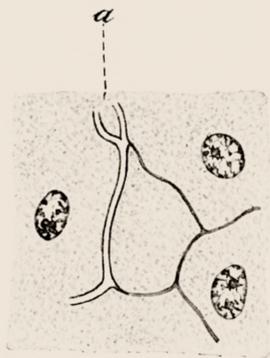


Fig. 4.



Fig. 5.



Fig. 6.



Fig. 12.

T. Browicz.





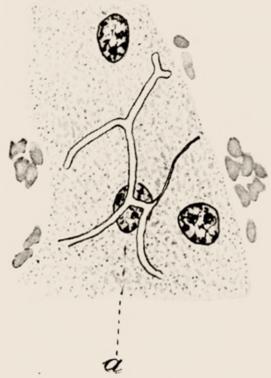


Fig. 11.

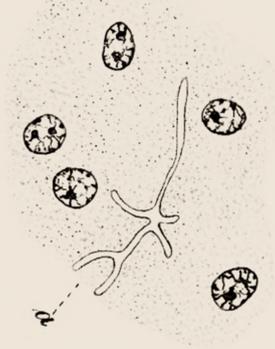


Fig. 13.

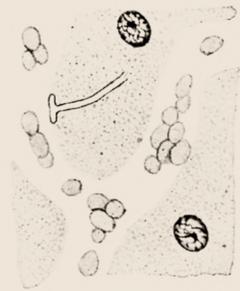


Fig. 16.

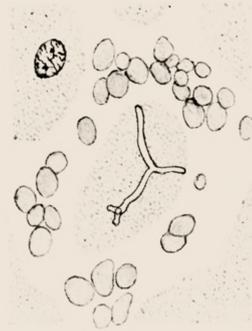


Fig. 17.



Fig. 18.

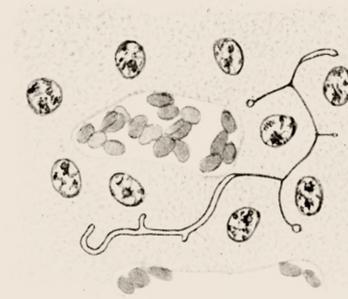


Fig. 14.



Fig. 15.



Fig. 20.

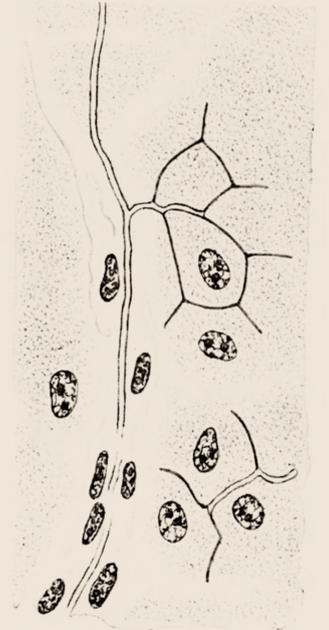


Fig. 21.



Fig. 19.

T. Browicz.

18. 1911

18. 1911



nen Alters, sowie der Äquivalenz dieser Schiefer und der alpinen Gosauformation gedient haben¹⁾. Prof. Dunikowski²⁾ gelang es später zu zeigen, daß die Spasser Schiefer nicht nur im Hangenden des massigen Sandsteins vorkommen, sondern sich mehrmals als Einlagerungen auch in demselben wiederholen, und so hat sich für eine Zeitlang die Ansicht eingebürgert, daß auch der massive, sogenannte Jamnasandstein turonen Alters ist. In den letzten zehn Jahren sehen wir aber, wie die Meinung von dem tertiären Alter dieses Schichtenkomplexes — in den galizischen Ostkarpaten im allgemeinen — immer mehr Anhänger gewinnt, so daß es mir als eine interessante und aktuelle Sache erschien, die Gegend von Spas zu besuchen, um dort in den fraglichen Schichten ein neues paläontologisches Material zu sammeln.

Und in der Tat gelang es, während einiger Tage ein paar Hundert — leider größtenteils sehr schlecht erhaltene — Fossilien zu finden. Diese Sammlung, sowie auch andere Fossilien aus dem Flysch der galizischen Karpaten habe ich nun in dem geologischen Institute der k. k. Universität in Wien einer Bearbeitung unterzogen, deren Resultate ich, insoferne sie sich auf die Spasser Fauna beziehen, in diesem Résumé zu skizzieren versuche. Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. V. Uhlig, welcher mich während dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise mit Rat und Tat unterstützte, meinen wärmsten Dank auszusprechen, sowie Herrn Kustos Dr. E. Kittl und Herrn Hofrat Dr. E. Tietze für die Erlaubnis der Benützung der Bibliothek und der Sammlungen des kais. Hof-Museums, beziehungsweise der k. k. geologischen Reichsanstalt ebenfalls bestens zu danken.

Einer kurzen Besprechung der Spasser Fauna will ich zunächst einige Zeilen über die Lagerungsverhältnisse unserer fossilienführenden Schiefer voranschicken. In Busowisko und Łuzek Górny

¹⁾ Vacek: Beitrag zur Kenntnis der mittelkarpatischen Sandsteinzone. Jahrb. d. k. k. geol. Reichs-Anst. Bd. XXXI. Wien. 1881.

Paul: Die neueren Fortschritte der Karpatensandstein-Geologie. Jahrb. d. k. k. geol. Reichs-Anst. Bd. XXXIII. Wien. 1883.

²⁾ Dunikowski: Studya geologiczne w Karpatach. Kosmos. Bd. XI. Lemberg. 1886.

¹⁾ Während der Exkursion begleiteten mich und waren sehr behilflich beim Sammeln von Petrefakten die Herren Universitäts-Assistenten Dr. J. Tokarski und W. Rogala.

kann man diese Verhältnisse gut kennen lernen — um so mehr, da die Aufschlüsse in beiden Lokalitäten einander teilweise ergänzen.

In Busowisko mündet in den Dniestr, fast der dortigen Kirche gegenüber, ein kleiner Bach, welcher von dem Berggipfel Hołownia kommt. Noch vor dieser Mündung, am linken Ufer des Dniestr, sind hell-graue, plattige und ziemlich glimmerreiche Sandsteine gut aufgeschlossen, deren Bänke mit fast schwarzen, aber weißlich verwitternden Schiefeln abwechseln; sie erscheinen gleich hier ziemlich stark gegen Süd-West geneigt. Längs des genannten Baches begegnen wir weiter aufwärts nochmals demselben plattigen Sandsteine mit dem Streichen gegen h. 10 und einem Neigungswinkel von ungefähr 45° nach Westen. Seine Bänke werden aber immer mächtiger, so daß er manchmal dem massigen Sandsteine ähnlich sieht, und unweit von der Stelle, wo unser Bachtal in das Dniestr-Tal einmündet, finden wir noch eine kleine Menilitschieferpartie in dieses Schichtensystem eingelagert. Hinter diesem Komplex kommt die Hauptpartie der Menilitschiefer und weiter das System der bunten Tone mit charakteristischen Sandsteinen zum Vorschein. Die Neigung der Schichten ist jetzt verschieden, mehr und weniger steil, gegen Westen und Osten abwechselnd. Weiter beobachtet man auf einer nicht allzukleinen Strecke keine besseren Aufschlüsse und es zeigen sich nur hier und da einige Spuren von grauen, stark kalkigen Sandsteinen und hellen Mergeln. Sodann folgt der typische, massige Jamnasandstein. Zuerst zeigt sich aber eine ziemlich mächtige Partie der schwarzen, mergelig-tonigen und ziemlich sandigen Spasser Schiefer, welche sich dann noch einige Male als größere und kleinere Einlagerungen in den massigen Sandsteinen wiederholen; der erste bessere Aufschluß dieser Schiefer hat Fossilien geliefert. Die massigen Sandsteine mit den eingelagerten Schiefeln weisen die hier gewöhnliche süd-westliche Neigung auf. Weiter aufwärts, längs des Baches, sieht man nur ganz typische Inoceramenschichten. Diese Verhältnisse werden im Profile Fig. 1. veranschaulicht.

Es ist wohl klar, daß wir hier mit dem östlichen Schenkel eines gegen Nord-Osten überkippten Sattels zu tun haben, dessen Achse die ältesten, sogenannten Inoceramenschichten bilden.

Die Aufeinanderfolge der Schichten ist hier sehr vollständig und lückenlos und nur der mergelig-sandsteinige Komplex kommt in Busowisko mangelhaft aufgeschlossen vor. Wollen wir uns aber

nach Łużek Górny begeben, so werden wir dort diese Schichten, zwischen den bunten Tönen und dem Jamnasandsteine, zum Teil in recht schönen Aufschlüssen finden. Auch hier treffen wir unmittelbar über diesem Komplex den Spasser Schiefer an; eine mehr kal-

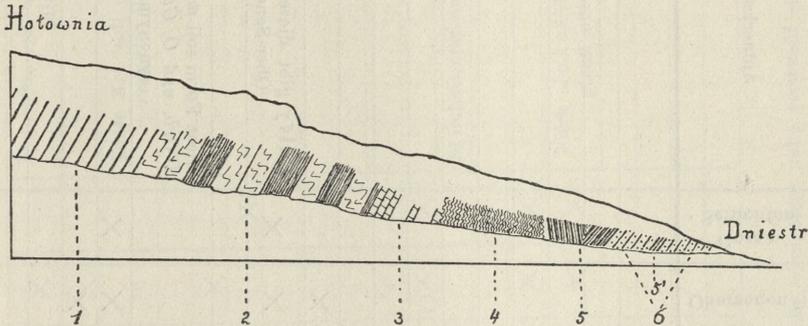


Fig. 1.

1. Inoceramen (Ropianka-) Schichten; 2. massiger Sandstein; S Spasser Schiefer;
3. Sandsteine und Mergel; 4. Bunte Tone mit Sandsteinen; 5. Menilitschiefer;
6. plattige, glimmerreiche Sandsteine mit einer kleinen, eingelagerten Menilitschieferpartie (5').

kige Varietät desselben, welche sich in der ersten Partie dieser Schiefer am linken Ufer des Baches Holownia zeigt, hat sehr zahlreiche und verhältnismäßig schöne Fossilien geliefert. Alle Belemniten und der größte Teil der Ammoniten-Bruchstücke, welche ich in meinem Materiale besitze, stammen von diesem Punkte her.

Leider lassen die Fossilien, welche sich in den Spasser Schiefen vorfinden, sowohl in Busowisko wie auch in Łużek, sehr viel in Bezug auf ihren Erhaltungszustand zu wünschen übrig. Eben dieser Umstand erschwerte sehr die Bearbeitung des Materials und war die Ursache, daß sich aus der Sammlung, welche gegen 200 Exemplare zählte, nur 36 Formen bestimmen ließen. Ich stelle sie in der nächstfolgenden Übersichtstabelle zusammen und will in der unten folgenden Besprechung einzelner Formen vor allem nur die größere oder geringere Zuverlässigkeit der Bestimmung betonen, da ja die Arbeit mehr stratigraphischen Zwecken dienen, als den Charakter einer rein paläontologischen Abhandlung haben soll.

(Siehe Tabelle Seite 244—245).

Gattungs- und Art-Name ¹⁾	Busowsko	Kuzek Görnj	Cenoman	Turon	Untersenon ²⁾	Obersenon ³⁾	Gosau-Schichten	Anmerkungen
1. Actinocamax verus Mill.					×			
2. (?) Barroisiceras sp.					○ _e			
3. Turritella aff. nerinea Roem.	—				○			
4. Scalaria sp. (an Mesostoma sp.)					×		×	
5. Tapes Martiniana Math. sp.					○			
6. Cytherea cf. ovalis Gldf. sp.						○		
7. Cytherea cf. tenuiscissa Reis.	—							
8. Circe Carpathica n. sp.	—							
9. Cyprimeria Geinitzi Müll. sp.					×			
10. Lucina subnumismalis D'Orb.					×	×		
11. Crassatella macrodonta Sow. sp.				×	×	×	×	Pálfy gibt diese Art aus dem Ober-Senon an.
12. Crassatella sp.	—							
13. Opis cf. bicornis Gein.				○	○			Diese Form soll mit <i>O. Trouilleti</i> D'Orb. und <i>O. Gallieni</i> D'Orb. synonym sein
14. Astarte similis Müst.					×	×	×	
15. Eriphyla lenticularis Gldf. sp.	—		×	×	×			
16. Venericardia aff. santonensis Müll. G.					○			
17. Cardita cf. dubia D'Orb.			○					

18. <i>Limopsis plana</i> A. Roem.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Synonym mit <i>L. rhomboidalis</i> Alth.
19. <i>Arca tenuistriata</i> Münster.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20. <i>Arca</i> cf. <i>Geinitzi</i> Rss.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Diese Art soll synonym mit <i>A. radiata</i> Münster. sein.
21. <i>Arca aviculoides</i> n. sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22. <i>Leda producta</i> (Nilss.) auct.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
23. <i>Exogyra sigmoidea</i> Rss.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24. <i>Anomia subtruncata</i> D'Orb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25. <i>Anomia</i> cf. <i>Ewaldi</i> Frech.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26. <i>Spondylus spinosus</i> Sow. sp. (?)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27. <i>Spondylus</i> cf. <i>lamellatus</i> Nilss.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28. <i>Pecten Royanus</i> D'Orb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29. <i>Inoceramus</i> sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	In unbestimmbaren Bruchstücken.
30. <i>Terebratella</i> cf. <i>pectita</i> Sow.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
31. <i>Terebratulina chrysalis</i> Schloth. sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32. <i>Terebratulina gracilis</i> Schloth. sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33. <i>Terebratula semiglobosa</i> Sow.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34. <i>Terebratula</i> cf. <i>carnea</i> Sow.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35. <i>Terebratula</i> sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
36. <i>Megathyris</i> (<i>Argiope</i>) sp.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Als Zeichen für bestimmt identische Formen — X, für diejenigen, welche wenigstens nahe verwandt sind — O.

2) O_e — für den sogenannten Emscher. 3) Obersenon = Mukronatenkreide.

Dieser Übersichtstabelle möchte ich einige Bemerkungen über die angeführten Arten anschließen.

Actinocamax verus Mill. Ich besitze von Łużek Górny zwei Exemplare dieses Belemniten. Einer von ihnen, 26 mm lang und an der breitesten Stelle ungefähr 5 mm stark, stellt fast die ganze Scheide, aber ohne das obere Ende mit Alveole vor. Sowohl hinsichtlich der Größe, wie auch wegen der schwach keulenförmigen Gestalt von fast rundem Querschnitt und fast axial stehender stumpfer Spitze erinnert dieser Belemnit sehr lebhaft an die Abbildungen des *Act. verus* Mill. bei Schlüter, Moberg und Stolley. Auch die besonders in der oberen Hälfte scharf ausgeprägten Dorsolateralinien, welche fast bis zur Spitze der Scheide hinablaufen, stimmen gut mit dieser Art überein. Leider ist die Oberfläche ziemlich mangelhaft erhalten und infolgedessen ist darauf die so charakteristische Runzelung nicht sichtbar.

Von einigen Ammoniten, welche ich in beiden Lokalitäten, größtenteils aber in Łużek gefunden habe, ist es gelungen, nur ein Exemplar vielleicht als

(?) *Barroisiceras* sp. zu bestimmen. Die ziemlich engnabelige Schale ist zwar mit der Perlmutter-schicht erhalten, war aber stark plattgedrückt, in der Mitte abgebrochen und auch am äußeren Rande ziemlich stark beschädigt. Die Loben sind den Abbildungen ziemlich ähnlich, welche Solger für *Barroisiceras Brancoi* var. *mitis* gibt (Mungokalke, S. 176, Fig. 65); man bemerkt auch Spuren der radialen Faltenrippen und an einer Stelle des äußeren Randes scharfe Knötchen, da aber die Suturlinie nicht vollkommen typisch ist und der Erhaltungszustand der Schale sehr viel zu wünschen übrig läßt, halte ich sogar eine generische sichere Bestimmung dieses Ammoniten nicht für möglich.

Von einigen sehr schlecht erhaltenen Gasteropoden, welche ich in meiner Sammlung besitze, konnte ich nur eine Form als

Scalaria sp., an *Mesostoma* sp. und eine andere als

Turritella aff. *nerinea* Roem. bestimmen. Die scharfe, eng nebeneinander stehenden Höckerchen am oberen Rande der Windungen meiner *Turritella* sind etwas nach unten verlängert und die ganze Skulptur, welche sonst ganz ähnlich wie bei der genannten Art gestaltet ist, stellt sich vielleicht etwas feiner dar; auch die Anwachsstreifen konnte ich nicht mit Sicherheit beobachten. Da überdies nur ein Teil der ganzen plattgedrückten Schale ohne Spitze

und Mündung vorliegt, halte ich es für ratsam, diese Form mit der so verbreiteten Roemerschen Art nicht geradezu zu identifizieren.

Tapes Martiniana Math sp. fand sich in einem verhältnismäßig vorzüglich erhaltenen Exemplare. Leider läßt sich das gleiche von der in Łužek vorgefundenen.

Cytherea cf. ovalis Gldf. sp. nicht sagen, bei welcher der Wirbel und der untere Rand der Schale beschädigt sind.

Cytherea cf. tenuiscissa Reis unterscheidet sich von der Hachauer Form durch eine mehr verlängerte Gestalt, sowie durch feinere und näher stehende Streifen auf der Oberfläche.

Einer wohl neuen Form begegnen wir in den kleinen, in Busowisko sich verhältnismäßig zahlreich vorfindenden Bivalven-Schalen, welche ich der Gattung *Circe* einreihe, jedenfalls aber nur provisorisch, da das Schloß der gefundenen Exemplare sich nicht herauspräparieren ließ. Ich beschreibe diese Formen unter dem Namen

Circe Carpathica n. sp. Ihre kleinen Schalen sind 13 mm hoch und messen an der breitesten Stelle $10\frac{1}{2}$ mm (es kommen selbstverständlich sowohl etwas größere, wie auch kleinere Formen vor). Sie haben eine länglich ovale Gestalt, sind in $\frac{2}{3}$ der Höhe — von dem unteren Rande gerechnet — am breitesten und zeigen nahe unterhalb des Wirbels ihre größte Aufwölbung. Die Wirbel ragen nicht sehr empor und sind ziemlich deutlich, wenn auch nicht auffallend, nach vorne gekrümmt. Der vordere Teil der Schale ist in seiner oberen Hälfte etwas verlängert. In der hintaren Hälfte bemerkt man eine konkave Einbiegung der Schale, welche von den Wirbeln an, nicht weit vom Schalenrande nach unten und nach hinten verläuft. Die Oberfläche ist mit feinen, konzentrischen Längsstreifen bedeckt, welche in der Mitte der Schale etwas weniger als 1 mm voneinander entfernt sind und gegen den unteren Rand in schwache, ziemlich dicht stehende Anwachsstreifen übergehen.

Unsere Art kann wohl mit *Circe dubiosa Zittel* (I. S. 131—132, Tab. IV, Fig. 2a—c) aus den Gosau-Schichten nahe verwandt sein, welche aber *Zittel* nur provisorisch dieser Gattung zugezählt hat, da ihm das Schloß seiner Formen gleichfalls unbekannt war.

Cyprimeria Geinitzi Müll sp. ist zwar durch eine nicht vollkommen erhaltene Schale vertreten, läßt aber ganz gut die charakteristischen, winzigen Wirbel und die äußere Skulptur, wie auf den Abbildungen, z. B. bei Holzapfel, erkennen. Das über den Erhaltungszustand Gesagte paßt auch auf ein Exemplar der

Lucina subnumismalis D'Orb. Es befindet sich aber in meinem Materiale außerdem eine *Lucina*-Form, welche dieser Art und der *Lucina fallax* Stoliczka sehr ähnlich ist aber in der äußeren Gestalt der Schale eine auffallende Abweichung zeigt, da der Wirbel mehr seitlich gelegen ist und der Schloßrand einen etwas weniger stumpfen Winkel bildet.

Zu der Gattung *Crassatella* gehören in der Spasser Fauna zwei Arten. Eine von ihnen ist die gut bekannte

Crassatella macrodonta Sow. sp., welche sich der *C. macrodonta* var. *J. Boehmi* Reis aus den Hachauer Schichten etwas nähert. Die zweite Form habe ich als

Crassatella sp. bezeichnet. Sie unterscheidet sich sowohl durch ihre kleinen Dimensionen (gegen 15 mm lang, gegen 10 mm hoch), wie auch durch die sehr fein aber zugleich dicht gefurchte Oberfläche und eine ganz allmähliche Aufbiegung des unteren, hinteren Randes.

Opis cf. *bicornis* Geinitz wurde in einem Exemplare, fast nur als ein Steinkern vorgefunden, also ohne äußere Skulptur der Schale, so daß eine ganz sichere Artbestimmung unmöglich war. Auch

Astarte similis Müntz habe ich nur als einen Abdruck — allerdings einen deutlichen — gefunden. Dafür ist

Eriphyla lenticularis Gldf. sp., eine leider stratigraphisch ziemlich gleichgültige Form, durch ein verhältnismäßig sehr gut erhaltenes Exemplar vertreten. Das gleiche kann man von dem Erhaltungszustande der

Venericardia aff. *santonensis* Müll. G. sagen, welche sich von der von G. Müller beschriebenen Form nur durch etwas engere Furchen zwischen den Rippen und wahrscheinlich durch das Fehlen der konzentrischen Rippen in dem Wirbelteile der Schale unterscheidet.

Zu den häufigsten Formen, sowohl in Busowisko wie auch in Łużek Górny, gehört

Cardita cf. *dubia* D'Orb. Sie stimmt ziemlich gut mit den französischen Formen überein, die Schale scheint aber in ihrem hinteren Teile sich von einer schrägen rundlichen Kante etwas plötzlich nach hinten und nach oben zu verflachen, als bei der cemananen Art D'Orbigny's. Die Identifizierung der Spasser Form mit der französischen Art erscheint mir also bedenklich.

Limopsis plana Roem soll nach Grippenkerl mit *Lim. rhomboidalis* Alth. synonym sein, mit welcher unsere Form vieles gemein hat.

Arca tenuistriata Münst. hat sich nur als ein ganz deutlicher Abdruck erhalten, welcher aber vollkommen den Abbildungen bei Goldfuss und Favre entspricht und die charakteristische Granulierung der fadenförmigen Radialrippchen aufweist.

Arca cf. Geinitzi Rss. stimmt genau mit den Abbildungen und Beschreibungen bei Goldfuss und Geinitz (Charakt.) überein, zeigt aber nicht die Körnelung der Radialrippen und unter der Lupe die gitterförmige Skulptur der Schale, wohl möglich infolge einer ziemlich mangelhaften Erhaltung der Oberfläche.

Die Gattung *Arca* ist in Busowisko endlich noch durch eine ganz sonderbare Art

Arca aviculoides n. sp. vertreten. Diese neue Form zeichnet sich durch ungemein veränderliche Gestalt aus, denn es kommen neben sehr verlängerten Schalen auch solche vor, deren Höhe nur wenig kleiner ist als ihre Breite. Eine andere und sehr charakteristische Eigentümlichkeit dieser Art ist die flügelartige, nicht gleichmäßige Verlängerung der Schale an ihrem oberen, vorderen und hinteren Ende. Da der hintere Flügel gewöhnlich länger ist als der vordere und die wenig hervorstehenden Wirbel nicht selten weit vorrücken, zeigt die Schale auf den ersten Blick eine avicula-artige Gestalt. Die Band-Area ist sehr deutlich, aber nicht breit und die Details ihrer Oberfläche konnten nicht beobachtet werden. Die äußere Skulptur der Schale bilden feine, radiäre Längsrippen, abwechselnd eine stärkere und eine oder mehrere schwächere. Sie kreuzen sich mit querverlaufenden, konzentrischen Anwachsstreifen, so daß dadurch auf der Oberfläche der Schale ein feines Gitterwerk entsteht. Dieses ist aber auf einigen Exemplaren stärker, auf anderen schwächer ausgeprägt, und es kommen auch solche Schalen vor, welche — wohl infolge des mangelhaften Erhaltungszustandes — sogar glatt erscheinen. Für drei verschiedene Formen dieser Art haben sich folgende Ausmaße ergeben.

Die größte Breite (mit flügelartigen Verlängerungen gemessen):

I — 19·5 mm; II — 15·5 mm; III — 13 mm.

Die größte Höhe: I — 12 mm; II — 8 mm; III — 9 mm.

Die größte Aufwölbung (einer Klappe):

I — 4·5 mm; II — 3·2 mm; III — 3 mm.

Die Gattungen *Leda* und *Nucula* sind nicht selten, besonders in Busowisko, kommen aber meistens in mangelhaft erhaltenen Exemplaren vor, so daß nur eine Art

Leda producta (Nilss) auct. sich bestimmen ließ. Es ist eine Schale, welche lebhaft an die Abbildung z. B. bei Favre erinnert und nur bedeutend kleiner ist.

Exogyra sigmoidea Rss. besitze ich in einem vorzüglich erhaltenen und ganz typischen Exemplare. Ungefähr das gleiche gilt auch für meine

Anomia subtruncata D'Orb. Eine andere Art dieser Gattung kommt öfters in Busowisko vor und ich führe sie als

Anomia cf. *Ewaldi* Frech auf. Meine Formen dieser Art haben viel kleinere Dimensionen entsprechen aber sonst vollständig dieser Bestimmung, sogar in Bezug auf den peripherischen Teil der Schale, wo die Oberfläche manchmal eine zierliche Ornamentik zeigt, ganz derjenigen ähnlich, welche wir bei Frech Taf. XII, Fig. 23 sehen.

Von der Gattung *Spondylus* ließ sich nur ein ziemlich mangelhaft erhaltenes Stück — nicht mit voller Zuverlässigkeit — als

Spondylus spinosus Sow. sp. (?) bestimmen und ein anderes als

Spondylus cf. *lamellatus* Nilss. Die letzte Art, vertreten durch einige junge, also ziemlich kleine Oberklappen, unterscheidet sich von den typischen Formen, wie sie z. B. G. Müller (Braunsch. Ilse. T. IV. Fig. 3.) abbildet, vorwiegend durch etwas mehr spitzen Wirbel und ein wenig feinere und schärfere Skulptur; das letztere kann aber wohl mit dem jüngeren Alter der Schale in Zusammenhang stehen.

Pecten Royanus D'Orb. besitze ich von Łużek Górny in einem ganz typischen und relativ gut erhaltenen Exemplare und die Gattung

Inoceramus sp. wurde in Busowisko nur in ganz kleinen Bruchstücken, aber mit deutlicher Faserstruktur gefunden.

Verschiedene Brachiopoden gehören sowohl in Łużek Górny, wie auch in Busowisko zu gar nicht seltenen Vorkommnissen. Gefunden würde

die Dorsalklappe einer *Terebratella* cf. *pectita* Sow. an der ich einige Teile des Brachialapparates mit der sehr stark entwickelten Mittelleiste, beiden Schloßfortsätzen u. s. w. herauspräparieren und so in dem Falle ein wichtiges Merkmal dieser Gattung feststellen konnte. Die Größe, der fünfeckige Umriß der Schale, der Verlauf der Rippen u. s. w. entsprechen gut den Beschreibungen und Abbildungen dieser Art bei D'Orbigny und Davidson. Nur die Zahl der Rippen ist etwas kleiner und diese sind ein wenig gröber.

Terebratulina chrysalis Schloth. sp., besitze ich in zahlreichen

Exemplaren und Formvarietäten von Łużek und Busowisko; auch hat sich

Terebratulina gracilis Schloth. sp. mit beiden Klappen in ganz typischer Ausbildung vorgefunden. Außerdem befindet sich in meiner Sammlung eine ganze Bauchklappe und mehrere Bruchstücke, welche ich der

Terebratula semiglobosa Sow. zuzähle. Einige Bruchstücke ziemlich platter Dorsalklappen mit ganz gerader Frontallinie von Łużek bezeichne ich als

Terebratula cf. carnea Sow. Es verdienen aber noch zwei andere Formen Aufmerksamkeit. Die eine bestimme ich als

Terebratula sp. Sie zeichnet sich durch sehr zierliche und ganz sonderbare Skulptur aus. Leider ist die einzige Dorsalklappe, welche ich von dieser Art besitze, unvollständig, und zwar am Frontalrande abgebrochen. Die Oberfläche dieser Klappe ist mit zahlreichen, feinen Längsrippen bedeckt. Man bemerkt aber in einer Entfernung von dem Wirbel auch ungemein feine, engstehende Querrippchen, welche wahrscheinlich gegen den Frontalrand stärker werden. Die andere der zwei zuletzt erwähnten Brachiopeden-Formen gehört zu der Gattung

Megathyris (Argiope) sp. Es ist eine sehr kleine (5 mm lange) Dorsalklappe, welche auf der Oberfläche mit zahlreichen (gegen 15), rundlichen Rippen bedeckt ist. Ein Teil derselben entsteht in der mittleren Partie der Klappe durch Abzweigung. Längere Rippen teilen sich außerdem dichotomisch noch am Rade der Schale.

Aus der Übersichtstabelle unserer Fossilien ist ersichtlich, daß dieser Fauna nur das untersenone Alter zugesprochen werden kann. Unter Senon verstehe ich aber nach Grossouvre, Stolley und Anderen auch den Emscher, und als Obersenon bezeichne ich die eigentliche Mukronatenkreide. Die Spasser Fauna umfaßt nur 8% solcher Formen, welche bisher ausschließlich aus Schichten bekannt waren, die älter oder jünger als Untersenon sind, und 20% der neuen oder spezifisch unbestimmten und uncharakteristischen Formen. Den ganzen Rest, also 72%, bilden die Arten, welche in der Literatur aus Schichten untersenonen Alters angeführt werden¹⁾. Von diesen letzteren Arten kommen aber nicht weniger als 22%

¹⁾ Ich habe in dieser Berechnung auch Formen berücksichtigt, welche einen Artnamen mit den hinzugefügten *aff.* oder *cf.* führen.

nur im älteren Senon vor und darunter befindet sich ein so wertvolles Leitfossil, wie *Actinocamax verus* Mill.

Dieser Belemnit ist bezeichnend für ältere Niveaus des Untersensons, indem er eine vertikale Verbreitung von den höheren Emscher-Schichten bis zu der so genannten Quadratenkreide besitzt. Sein Vorkommen in den Spasser Schiefer beweist also endgültig, daß diese Schiefer und mit ihnen zusammen wenigstens der jüngere Teil des massigen Sandsteins in der Flyschkreide der Gegend von Spass das Untersenson vertreten. Ja, der angebliche *Barroisiceras* sp., wenn diese Bestimmung sich als richtig erweisen sollte, deutete sogar selbst auf den Emscher hin. Die Abwesenheit des Obersensons in der Gegend von Spas muß aber als ganz unwahrscheinlich erscheinen in Anbetracht der verhältnismäßig ganz unbedeutenden Entfernung von Leszczyny, wo von mir kürzlich in der Flysch-Kreide die Mukronaten-Schichten entdeckt worden sind [mit *Pachydiscus neubergicus* und *gollevilensis*, *Scaphites constrictus* und ganz typischer *Belemnitella mucronata*¹⁾], ich halte also die Sandsteine und die Mergel (in unserem Profile, Fig. 1, mit 3 bezeichnet) zwischen dem massigen Sandsteine und den paläogenen bunten Tönen für die Vertreter jedenfalls aller obersensonen Niveaus.

Was nun den massigen Jamnasandstein im Pruttale betrifft, so läßt sich leider sein geologisches Alter jetzt noch nicht entscheiden. In neuester Zeit hat sich die Anschauung verbreitet und wohl nicht ohne Grund, daß der dortige Jamnasandstein alttertiären Alters sei. Erst von neuen eingehenden Untersuchungen des Pruttalles kann eine Entscheidung dieser für die Stratigraphie der ostgalizischen Sandsteinzone so wichtigen Frage erwartet werden.

Die Einreihung der Spasser Schiefer und ihrer Sandsteine in das untere Senon kann aber der bisherigen Altersbestimmung gegenüber nur als eine unbedeutende Verschiebung dieser Schichten nach oben gelten, da ja der obere Turon, dem sie nach Bestimmungen der wenigen, von Paul in sehr mangelhaftem Zustand gefun-

¹⁾ Wiśniowski: O wieku karpackich warst inoceramowych. Rozpr. Wydz. mat.-przyrodn. Akad. Umiej. w Krakowie. T. XLV. Ser. B. 1905. *Belemnitella mucronata* mit zahlreichen anderen Cephalopoden wurde in Leszczyny einige Monate nach dem Erscheinen der zitierten Abhandlung gefunden. Das ganze paläontologische Material aus den dortigen Inoceramen-Schichten befindet sich eben in Bearbeitung.

denen Fossilien, angehören sollten, das unmittelbare Liegende des Senons darstellt. Und wenn Vizedirektor Vacek vor 25 Jahren die Spasser Schiefer als angebliche turone Bildungen mit den Gosauschichten verglichen hat, können wir dasselbe auch jetzt tun, denn die Ansichten über das Alter dieser alpinen Oberkreide haben sich unterdessen auch verändert, und die Gosau-Schichten gelten jetzt auch als ein senoner, vorwiegend untersenoner Schichtenkomplex.

Um so auffallender ist aber der allgemeine Charakter unserer Tierwelt, welche keine größere Ähnlichkeit mit der so gut bekannten Gosaufauna zeigt. Einige wenige Arten, welche sie mit derselben gemein hat, sind nicht die spezifischen Gosauformen, und auf Grund meines Materials kann ich jetzt die Spasser Fauna nur als eine eminent mitteleuropäische Fauna bezeichnen, mit manchen besonderen Anklängen an die herzynische und vorwiegend an die so genannte subherzynische Kreide. Es steht das in vollem Einklange mit der Meinung, welche schon vor einigen Jahren Prof. Uhlig ausgesprochen hat¹⁾, und mit den Resultaten der paläontologischen Untersuchung der obersenonen Leszczynyer Fossilien. Die letzteren weisen auch einen mitteleuropäischen, nicht südlichen Charakter auf, und wenn unter ihnen einige, sogar nicht seltene Formen vorkommen, welche ein mehr südliches Gepräge zeigen, so steht dies im Zusammenhang einerseits mit der Lage des kretazischen Flyschmeeres nicht weit von der Grenze beider Gebiete, andererseits, wie Grossouvre betont, mit der bedeutenden Verbreitung der obersenonen Transgression²⁾.

Was die bionomischen Verhältnisse anbelangt, unter welchen die Spasser Fauna gelebt hatte, so ist es schon aus dem Vorkommen in unseren Schiefnern nicht seltener Pflanzenbruchstücke die Schlußfolgerung zu ziehen, daß die Sedimentation der Schichten, wie ja sonst des Flysches im allgemeinen, etwa nicht weit von Ufern stattgefunden hat. Die ziemlich mannigfaltigen Brachiopoden, welche sich unter meinen Fossilien vorgefunden haben, scheinen aber auch darauf hinzuweisen, daß diese Fauna in einer nicht ganz

¹⁾ Uhlig: D. Geologie des Tatragebirges. Denkschr. der kais. Akad. der Wissensch. Bd. XLIV. Wien 1897. S. 44.

²⁾ Grossouvre: Recherches sur la craie supérieure. I part. Stratigraphie générale. Fasc. II. Paris 1901. S. 945—946.

unbeträchtlichen Tiefe der sogenannten Brachiopodenregion, also über 70 m unter der Meeresoberfläche, ihre Existenzbedingungen fand.

Und nun noch einige Worte in tektonischer Beziehung. Obwohl die stratigraphische und tektonische Geologie zwei ziemlich verschiedene Untersuchungsrichtungen darstellen, so sollen sie doch ohne Zweifel sich gegenseitig unterstützen. Die modernen Deckschollen-Theorien werden also — glaube ich — in den Karpaten der Feststellung des subherzynischen Charakters der Spasser Fauna und im allgemeinen des mitteleuropäischen Gepräges der Flysch-Oberkreide jedenfalls Rechnung tragen müssen.

Wien, 15. März 1906.

-
20. M. BOLESŁAS NAMYSŁOWSKI. Wielopostaciowość *Colletotrichum Janczewskii* Nmki. (*Polymorphisme du Colletotrichum Janczewskii Nmki*). Mémoire présenté par M. Ed. Janczewski m. t.

(Planche XI.)

Le genre *Colletotrichum* Corda est une petite Mélanconiée, caractérisée par ses pustules aplaties, arrondies ou oblongues, noires, ceintes de soies allongées noirâtres, et par un hyménium nu, composé de conidiophores courts et serrés, produisant des conidies fusiformes, unicellulaires.

On en connaît une quarantaine d'espèces, dont quelques-unes ont été cultivées dans des milieux nutritifs avec plus ou moins de succès. Après avoirensemencé les conidies du *C. falcatum*, Went obtint un mycélium engendrant des chlamydo-spores; celles-ci reproduisaient sur la Canne à sucre¹⁾ la forme habituelle du champignon.

Kostlan trouva des chlamydo-spores semblables sur le mycélium du *C. Orthianum*²⁾. Southworth ensemença des conidies du *C. Malvacearum* et vit qu'elles se divisaient en deux cellules en s'appêtant à germer; le mycélium en était anastomosé et engendrait des conidies secondaires (chlamydo-spores?)³⁾.

¹⁾ Went A. T. Notes on Sugar Cane diseases. Annals of Botany. Vol. X. 1896.

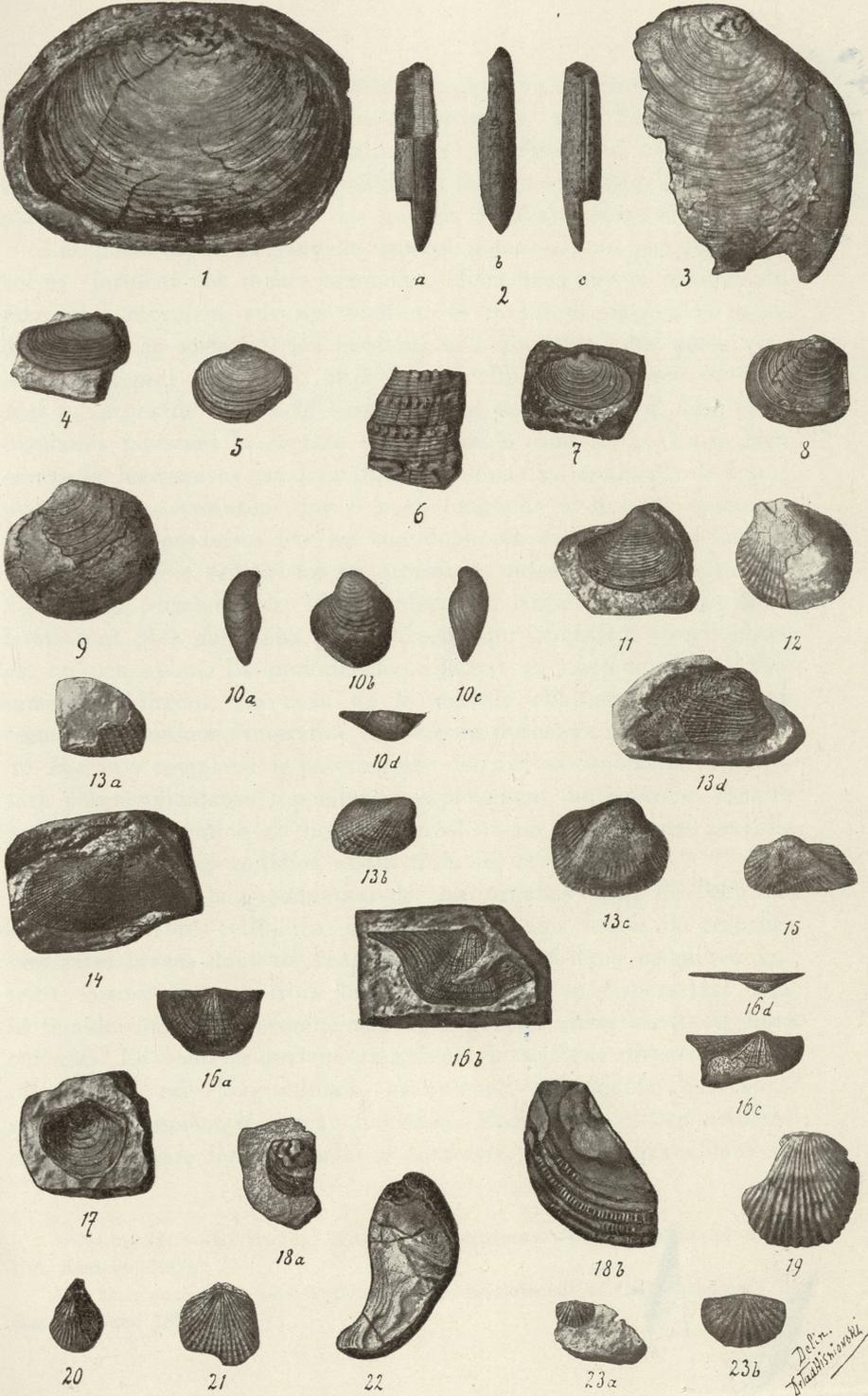
²⁾ Kostlan Alf. *Colletotrichum Orthianum* Kostl. Eine biologische Studie. (Aus der Festschrift zum 70-sten Geburtstage von Albert Orth. Berlin, 1905).

³⁾ Southworth E. A. A new Hollyhock Disease. Journal of Mycology & Galloway. Vol. VI, Nr. 2, 1890.

Erklärung der Tafel X.

(v. Bulletin international etc., 1906, Avril, p. 254).

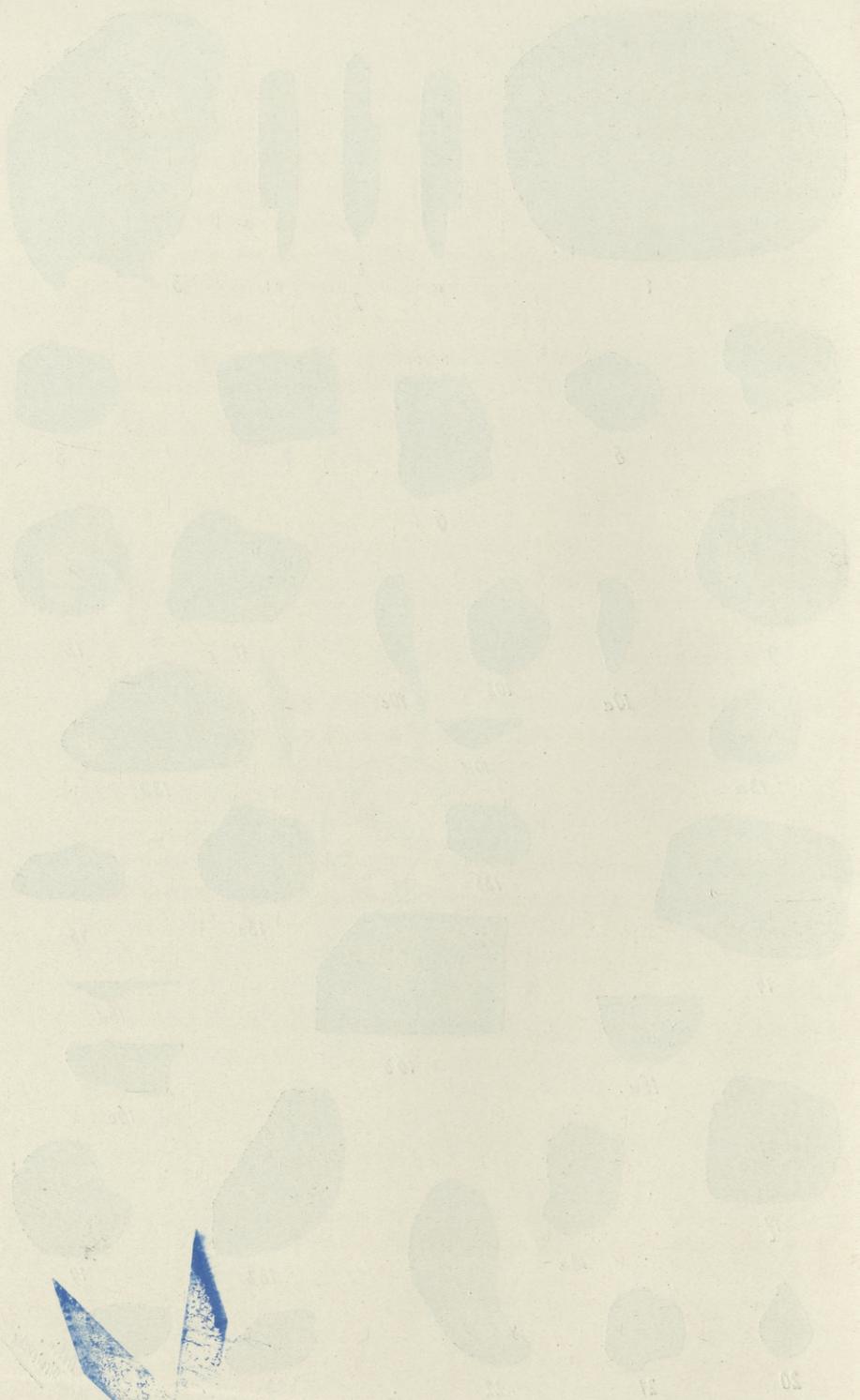
- Fig 1. *Cytherea cf. ovalis* Gldf. sp.
" 2. *Actinocamax vorus* Müll. (Fig. 2 a u. 2 c stellen dasselbe Individuum in der Seitenansicht dar, um die Dorsolaterallinien zu zeigen).
" 3. *Cyprimeria Geinitzi* Müll. sp.
" 4. *Tapes Martiniana* Math sp.
" 5. *Cytherea cf. tenuiscissa* Reis.
" 6. *Turritella cf. nerinea* Roem.
" 7. *Lucina subnumismalis* D'Orb.
" 8. *Lucina* sp.
" 9. *Eriphyla lenticularis* Gldf. sp. (ein nicht typisches und jedenfalls stark verdrücktes Exemplar).
" 10. *Circe carpathica* n. sp.; (die Schale—10 a von hinten, 10 c von vorne, 10 d gegen den Wirbel gesehen).
" 11. *Crassatella* sp.
" 12. *Venericardia aff. santonensis* Müll. G.
" 13. *Cardita cf. dubia* D'Orb.; (13 a — ein Bruchstück der Schale mit der erhaltenen Skulptur; 13 b, c — Steinkerne verschiedener Grösse u. Gestalt, in Fig. 13 b mit der teilweise erhaltenen Schale und ihrer Skulptur; 13 d — ein nicht typisches und stark verdrücktes Exemplar von Busowisko).
" 14. *Arca tenuistriata* Münst.
" 15. *Arca cf. Geinitzi* Rss.
" 16. *Arca aviculoides* n. sp. (verschiedene Formvarietäten; 16 d — die Ansicht von oben, um das schmale Bandfeld zu zeigen).
" 17. *Anomia subtruncata* D'Orb.; (vorwiegend als concaver Abdruck der Schale mit nicht erhaltenem Schlossrande).
" 18. *Anomia cf. Ewaldi* Frech.; (18 b — der peripherische Teil der Schale vergrössert).
" 19. *Terebratella cf. pectita* Sow.; Dorsalklappe.
" 20. *Terebratulina chrysalis* Schloth. sp.
" 21. " *gracilis* Schloth. sp.
" 22. *Exogyra sigmoidea* Rss.
" 23. *Megathyris (Argiope)* sp. (23 b — vergrössert).



T. Wiśniowski

T. Wiśniowski.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLŃSKIEGO W KRAKOWIE



Ayant trouvé aux environs de Cracovie, en septembre 1905, une espèce inconnue, parasite sur le *Poa trivialis*, nous l'avons nommé *C. Janczewskii* et décrit sommairement¹⁾. Aujourd'hui nous complétons sa diagnose par plus de détails et faisons connaître les résultats obtenus par sa culture dans des gouttes de l'eau sucrée²⁾.

Les pustules de la nouvelle espèce, planes ou un peu concaves, noires, forment des taches arrondies, dispersées sur la chaume du *Poa*, plus rarement sur ses feuilles, et mesurant jusqu'à 80 μ en diamètre. Les soies qui les bordent, sont noirâtres, plus pâles vers le sommet plus ou moins atténué, unicellulaires, longues de 70 à 150 μ , larges de 8 μ à la base, de 4 μ vers le milieu. Les conidiophores tapissant la surface de la pustule sont au contraire bien courts et légèrement cendrés (incolores dans la jeunesse); de forme ovoïde, ils ne mesurent que 8 μ en longueur et 6 μ en diamètre. Les conidies produites par les conidiophores sont incolores, fusiformes, quelquefois recourbées en croissant, unicellulaires, longues de 24 à 34 μ (rarement de 18 μ seulement), larges de 3 à 6 μ ; leurs bouts sont plus ou moins pointus: celui qui touchait le conidiophore est un peu aplati. Le protoplasma contient un nucléus central, fortement réfringent. Le tissu de la pustule elle-même remplit, en forme de coussinet, l'interstice entre deux faisceaux de sclérenchyme du *Poa* et y remplace le parenchyme détruit; sa couleur et la structure parenchymateuse rappellent complètement un sclérote. Quatre mois de conservation en herbier n'avaient aucune influence sensible sur la vitalité des conidies et du tissu de la pustule.

Pour étudier la germination de ces organes dans de l'eau sucrée, en culture cellulaire, nous nous sommes servis de tranches verticales lavées dans de l'eau et transportées dans ce milieu nutritif. Après deux ou trois jours, les conidies se dispersaient dans le liquide ambiant et commençaient à germer dans les 2—8 jours suivants. Le contenu devient granuleux, le nucléus disparaît et fait place à une raie longitudinale, granuleuse, réfringente, qui représente certainement le fuseau nucléaire. Ensuite une cloison médiane apparaît, la raie longitudinale se contracte, la masse granuleuse oc-

¹⁾ Namysłowski Bolesł. Zapiski mykologiczne. Spraw. kom. fizyog. Akad. Um. Kraków, 1906.

²⁾ Atkinson. Some observations on the development of *Colletotrichum Lindemuthianum*, 1893.

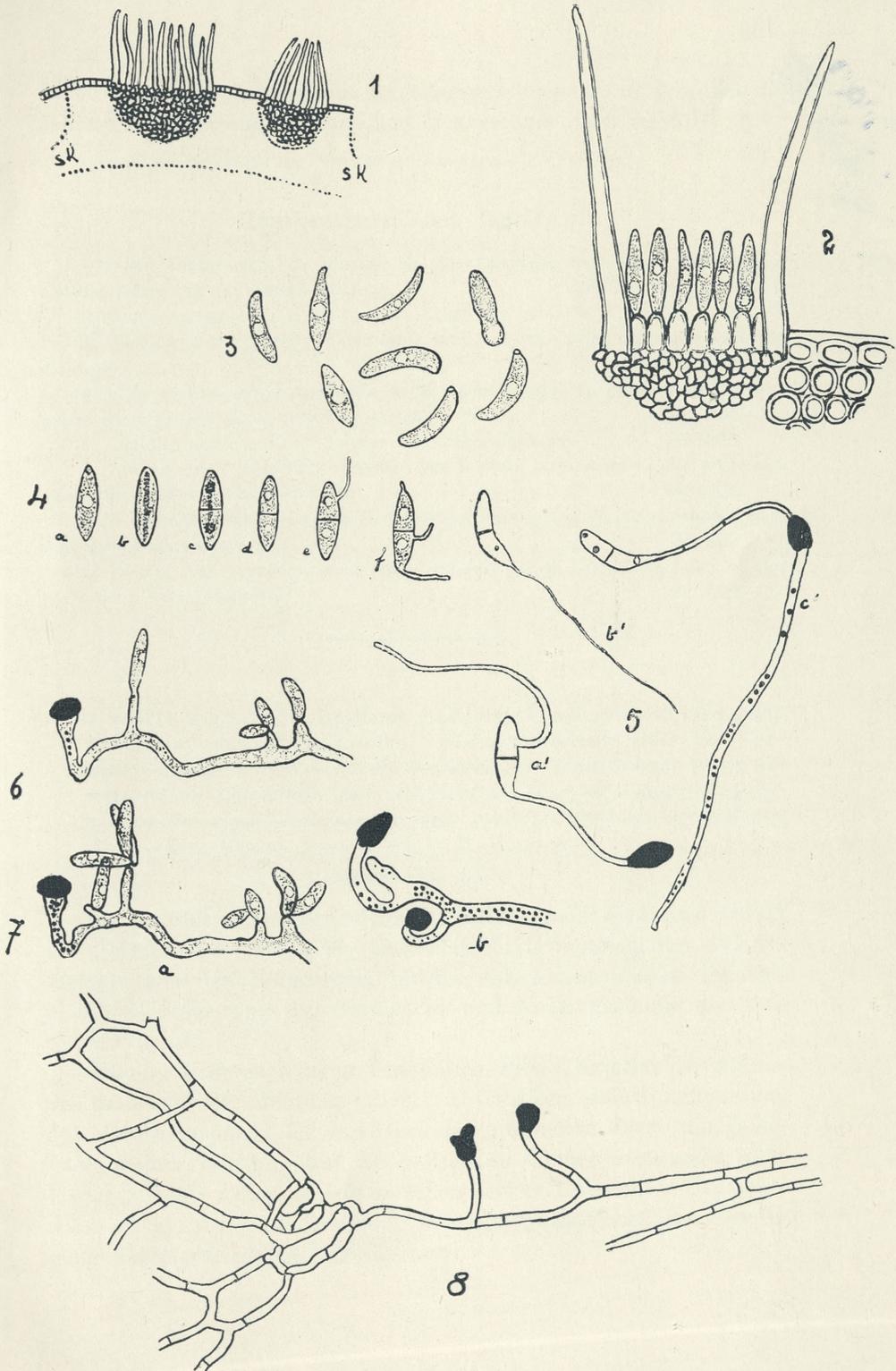
cupant le centre de chaque cellule fille fait place à un nucléus distinct, se colorant bien par l'hématoxyline. C'est alors que l'une des cellules (rarement les deux) commence à émettre un (rarement deux) tube mycélien qui s'allonge sans se ramifier et produit des chlamydospores dans une dizaine de jours. A cette fin les gouttelettes huileuses (solubles dans l'éther, moins solubles dans le chloroforme) se concentrent dans le bout du tube qui se sépare par une cloison et se transforme en chlamydospore lisse et entièrement noire à la maturité. Les chlamydospores sont elliptiques, plus rarement piriformes, longues de 8—12 μ , larges de 6—8 μ . Elles germent en huit jours dans le même liquide nutritif en émettant un tube mycélien, riche en gouttelettes huileuses, qui s'arrête bientôt dans son développement et dont le sort ultérieur nous est resté inconnu pour cette raison.

Le tissu de la pustule elle-même nous a donné des résultats meilleurs. Deux jours après son immersion dans l'eau sucrée, il produisait un mycélium pluricellulaire, ramifié et anastomosé, incolore dans la jeunesse, brun cendré plus tard, gorgé de gouttelettes huileuses.

Les sommets des filaments mycéliens se transformaient après les trois ou quatre jours suivants, en chlamydospores identiques à celles d'origine conidienne. D'autres filaments mycéliens se transformaient en même temps en conidiophores de longueur différente, dont le rôle était la production des conidies multiples. A cette fin, le conidiophore détache par étranglement, une conidie, ensuite une deuxième au même niveau, puis une troisième, même une quatrième dans les 48 heures.

Ces conidies ressemblent entièrement par leur forme, leur couleur et leur structure à celles qui ont été engendrées à la surface externe de la pustule, seulement leurs dimensions restent plus petites; elles mesurent environ 22 μ en longueur, 4 μ en diamètre.

Les essais d'inoculation aux feuilles vivantes du *Poa trivialis* ayant échoué, nos recherches sur les polymorphisme du *C. Janeczewskii* sont nécessairement incomplètes. Cependant la vitalité des conidies et surtout du tissu de la pustule nous porte à croire que les *Colletotrichum* n'ont nul besoin de former d'autres organes de reproduction pour passer l'hiver et contaminer l'espèce nourricière au printemps suivant.



Je tiens pour mon devoir de remercier bien M. le Prof. Ed. de Janczewski pour les conseils dont il a secondé mon travail.

Institut de Botanique de l'Université Jagellonne à Cracovie.

Explication des figures.

1. Coupe transversale du chaume du *Poa trivialis* avec deux pustules du *Colletotrichum*. sk — l'anneau scléreux. Grossissement 110.
2. Coupe verticale d'une pustule contenant des conidies. Gr. 500.
3. Conidies mûres; trois d'entre elles montrent leur point d'attache au conidiophore. Gr. 500.
4. *a, b, c, d, e*. Etats successifs de la même conidie en germination; *f* une autre ayant produit deux tubes sur la même cellule. Gr. 500.
5. Conidies germées et produisant des chlamydo-spores. Gr. 500.
6. Branche d'un mycélium engendré par le tissu de la pustule; elle porte une chlamydo-spore et quelques conidies. Gr. 500.
7. *a* La même branche après 24 heures; *b* une autre, de même origine, portant deux chlamydo-spores. Gr. 500.
8. Portion d'un mycélium anastomosé produit par le tissu de la pustule; elle porte deux chlamydo-spores. Gr. 500.

21. M. ERWIN MIĘSOWICZ. Działanie śródżylnych wstrzykiwań adrenaliny na narządy wewnętrzne królika. (*Untersuchungen über die Veränderungen in den inneren Organen des Kaninchens nach intravenöser Injektion von Adrenalin*). (*Sur les changements pathologiques des organes internes du lapin après les injections intraveineuses d'adrénaline*). Mémoire présenté par M. H. Hoyer m. c.

(Planche XII, XIII.)

Im J. 1895 entdeckten Cybulski mit Szymonowicz und Oliver mit Schäfer fast gleichzeitig und unabhängig voneinander, daß der Extrakt aus der Nebenniere, in die Adern von Tieren injiziert, plötzliche Steigerung des Blutdrucks und Verlangsamung des Pulses hervorruft.

Weitere Untersuchungen von Velich, Biedl, Bornttau bestätigten die ursprüngliche Meinung Olivers u. Schäfers, daß die Steigerung des Blutdrucks nach der Injektion des Adrenalins durch die gefäßverengenden Wirkung auf die peripheren Gefäße verursacht wird. Dagegen führt Cyon, so wie es schon früher Cybulski u. Szymonowicz getan haben, die Erhöhung des Blutdruckes auf eine Beteiligung der Nervenzentra zurück.

Die nach der Injektion des Adrenalins eintretende Pulsverlangsamung betrachten die einen Forscher als Folge einer Reizung der Vaguszentra durch das Adrenalin, die anderen entweder als Folge der mittelbaren Wirkung der Blutdruckerhöhung, oder als Folge der unmittelbaren Wirkung des Adrenalins auf das Herz selbst. Außer den genannten Forschern befaßten sich mit dieser Frage noch Reiner, Vervorn, Kahn.

Der Extrakt aus der Nebenniere erhöht auch die Herzarbeit, wie dies durch Gottliebs Versuche nachgewiesen wurde. Aus seinen Versuchen geht zugleich hervor, daß der Nebennierenextrakt auf das Herz durch Reizung seiner automatischen Nervenzentren wirkt. Dasselbe wird auch durch die neueren Versuche anderer Forscher bestätigt.

Am deutlichsten äußert sich die Wirkung des Nebennierenextraktes auf die peripheren Gefäße. Diese werden nämlich erheblich verengert. Doch betrifft diese Verengung nicht alle Gefäße in gleichem Grade, sondern hauptsächlich diejenigen, welche von Fasern des Plexus sympathicus innerviert sind.

Anders verhält sich unter der Wirkung des Nebennierenextraktes der Kreislauf des Blutes im Gehirn und in der Lunge.

In der Frage der Wirkung auf die Gehirnzirkulation sind die Versuche von Biedl und Reiner von entscheidender Bedeutung. Diese Forscher haben nämlich nachgewiesen, daß, wenn man das Adrenalin in den allgemeinen Kreislauf injiziert, der Blutdruck mit Ausnahme der Gehirngefäße erhöht wird, geschieht dagegen die Injektion in die Arter. carotis, so ist die Wirkung auf die Gehirngefäße deutlich. Es erfolgt nämlich zunächst eine Kontraktion, sodann — nachdem das Adrenalin in den allgemeinen Kreislauf gelangt ist — eine Erweiterung der Gehirngefäße.

Auf den Lungenkreislauf hat das Adrenalin wegen der abweichenden histologischen Struktur der Lungengefäße keinerlei Wirkung.

Unentschieden ist noch bislang die Frage, ob die Kapillaren bei intravenöser Applizierung des Nebennierenextraktes sich kontrahieren.

Die unmittelbare Wirkung des Adrenalins äußert sich in Blutdruckerhöhung, u. zw. steigt der Druck bis auf das Zwei- und Dreifache. Nach 2—3 Minuten sinkt der Druck wieder zur Norm. Die Drucksteigerung ist schon bei Anwendung von sehr kleinen

Dosen deutlich, so z. B. nach den Untersuchungen von Fürth schon nach Anwendung von 0·6—1·2 eines Millionstels eines Milligramms des Suprarenins auf 1 Klg Körpergewicht des Kaninchens.

Die bisherigen Untersuchungen berücksichtigten die vorübergehenden Veränderungen im Zirkulationsorgan, die nach einer einmaligen Applikation des Adrenalins eintreten.

Die ersten Versuche, durch häufigeres Applizieren des Nebennierenextraktes Veränderungen im Zirkulationsorgan hervorzurufen, unternahm Jores. Er gelangte jedoch zu keinem Resultate, weil er die Nebennierenpräparate durch den Verdauungsapparat einführt.

Glücklicher war Josue, welcher durch intravenöse Injektionen des Nebennierenextraktes herdförmige Veränderungen in der Aorta hervorgerufen hat. Bald darauf nahmen Erb, Rzętkowski, Fischer diese Versuche zu wiederholten Malen auf und bestätigten die Möglichkeit, bei Kaninchen durch intravenöse Injektionen von Suprarenin herdförmige Veränderungen in der Aorta hervorzurufen, die an die atheromatösen Veränderungen beim Menschen erinnern. Zur Zeit, als meine Arbeit ihrem Abschlusse sich näherte, erschienen außerdem die diesen Gegenstand behandelnden Abhandlungen von Erb und von Braun.

Die hohe Bedeutung, welche die künstliche Erzeugung von Veränderungen im Gefäßsystem haben kann, zumal da die bisherigen Forschungen viele diesbezügliche Fragen unerklärt lassen, hat den Verfasser dazu bestimmt, systematische Untersuchungen über diese Frage zu unternehmen.

Methode der Untersuchungen.

Die Versuche wurden an Kaninchen ausgeführt, u. zw. an 65 Tieren derselben Art von verschiedener Größe. Den Kaninchen wurde einige Monate hindurch täglich Adrenalin von der Firma Parke & Davis in die Ohrenvenen injiziert. Die kleinste Injektionsdosis betrug 0·10 cm³, die größte 2·8 cm³ der Originallösung. 1 cm³ Adrenalin von Parke & Davis entspricht 1 Milligramm Adrenalin. Die tödliche Dosis beträgt auf 1 Klg Körpergewicht des Kaninchens 0·10—0·20 Milligramm Adrenalin.

Verhalten der Tiere.

Nach den Adrenalininjektionen verhielten sich die Tiere verschieden. Die Mehrheit der Tiere vertrug die Injektionen, angefan-

gen von 0·10 cm³ gut; sie zeigten nach der Injektion nur Beschleunigung der Atmung, Verlangsamung des Pulses und machten den Eindruck, als wären sie erschöpft. Diese Erscheinungen dauerten 3—10 Minuten an. Ein Teil der Tiere kam schon nach der ersten Injektion um, u. zw. entweder unter Konvulsionserscheinungen, oder „wie vom Blitz getroffen“. Manche Tiere vertrugen die Injektionen eine Zeitlang ganz gut und verendeten plötzlich nach einer der weiteren Injektionen. Bei drei Tieren trat nach mehreren Injektionen schlaffe Lähmung der hinteren Extremitäten auf, die bei zwei Tieren nur vorübergehend war. Anatomische Veränderungen im Rückenmark wurden in diesen Fällen nicht gefunden.

Aus den in den Versuchsprotokollen enthaltenen Daten, wie auch aus der obigen Zusammenstellung geht hervor, daß die Empfindlichkeit des Kaninchens gegen das Adrenalin in sehr weiten Grenzen schwankt und daß Adrenalindosen über 0·30 cm³ für das Kaninchen stets tödlich wirken. Die in den Protokollen veranschaulichte Zusammenstellung der progressiven Dosierung belehrt uns außerdem, daß die Kaninchen sich an immer größere Adrenalindosen gewöhnen. Diese Gewöhnung kann einen hohen Grad erreichen. Worauf dies beruht, kann zur Zeit nicht beurteilt werden.

Die Ernährung und die Freßlust der Tiere erlitt keine Störung. Die Temperaturmessungen zeigten stets normale Verhältnisse. Im Harn konnte nie Eiweiß oder Zucker nachgewiesen werden.

Anatomische Veränderungen.

Die Veränderungen in den inneren Organen waren von zweierlei Art: die einen traten stets ein und betrafen den Zirkulationsapparat, die anderen hatten den Charakter von zufälligen Symptomen und kamen bei verschiedenen Tieren in verschiedenen Organen vor.

Veränderungen im Bereiche des Arteriensystems.

Zuweilen konnte man nach dem Abpräparieren der Aorta schon von außen her wahrnehmen, daß diese in der Bogengegend und dem Brustteile ungleichmäßig erweitert ist. Nach der Öffnung der Aorta durch einen Längsschnitt zeigt sich ihre innere Oberfläche uneben. Die Unebenheiten werden durch weiße Herde erzeugt, welche in verschieden großer Zahl in der Aortawand sitzen. Bei näherer Betrachtung stellen sich diese Herde entweder als Infiltrationen von einigen Millimetern im Durchmesser vor, die ein wenig

über die Oberfläche prominieren, oder als kleine durch zirkumskripte Verwölbung der Aortawand entstandene Aneurysmen. Die veränderten Herde machen beim Befühlen den Eindruck von verkalktem und dünner gewordenem Gewebe. Der Hauptsitz der Veränderungen ist der Bogen und der Brustteil der Aorta. Im Bauchteil der Aorta sind die Herde spärlicher und kleiner. Die Verzweigungen der Aorta waren nicht krankhaft verändert. Bei einer Anzahl von Tieren war auch die Aorta ganz normal geblieben, obwohl den Tieren ziemlich große Adrenalinosen injiziert worden waren. Auf Grund aller meiner Beobachtungen läßt sich schließen, daß in den meisten Fällen die Veränderungen in der Aorta um so größer sind, je öfter die Injektionen stattfanden und je größere Dosen eingeführt wurden. Wohl aber kann auch eine einmalige Injektion Veränderungen in den Arterien hervorrufen.

Histologische Untersuchungen.

Histologische Veränderungen fanden sich nur in der Wand der Aorta, und zwar betrafen sie die Media und die Intima.

Die Veränderungen in der Media bestehen darin, daß die elastischen Lamellen herdweise langgestreckt sind. Im Gefolge davon kommt es zum Schwund der glatten Muskeln, zu einer immer größeren Annäherung der elastischen Lamellen aneinander und zu Kalkablagerungen. Die elastischen Lamellen fallen regressiven Metamorphosen anheim, ihre Kontinuität wird unterbrochen und in die so entstandenen Räume dringt wucherndes Bindegewebe ein, indem es Narbengewebe bildet. An Stelle des Bindegewebes findet man hier zuweilen deutliches Knorpelgewebe.

Veränderungen in der Intima treten fast stets nur da auf, wo das Arterienlumen eine Erweiterung erlitten hat, also nur an Stellen, an welchen auch die Media Veränderungen zeigt. Die Veränderungen der Intima sind ziemlich einheitlich. Ihr Gewebe ist aus elastischen Fasern, glatten Muskelzellen und aus Bindegewebe zusammengesetzt. An Stellen bedeutender Verdickung zeigt die Intima eine doppelschichtige Struktur. Die innere elastische Membran grenzt überall die Media gegen die veränderte Intima vollständig und deutlich ab und zeigt normale Struktur. In den Verdickungen der Intima wurden bei den vom Verfasser untersuchten Tieren keine Erscheinungen eines Zerfalls gefunden.

Auch alle Verzweigungen der Aorta sowie die Kranzarterien des

Herzens wurden histologisch untersucht. In diesen Gefäßen wurden aber keine Veränderungen gefunden.

Über die Pathogenese der histologischen Veränderungen in der Aorta.

Als Hauptursache der krankhaften Veränderungen in der Aorta betrachten die meisten Forscher die toxische Wirkung des Adrenalins, welche für die glatten Gefäßmuskeln spezifisch sein soll. Die Blutdrucksteigerung betrachten sie bloß als mitwirkende, begleitende Erscheinung.

Dagegen gelangte der Verfasser auf Grund seiner Untersuchungen zur Überzeugung, daß die Hauptursache, welche die Veränderungen in der Aorta der Kaninchen nach intravenösen Adrenalininjektionen hervorruft, die Blutdrucksteigerung ist.

Für die Richtigkeit dieser Ansicht sprechen folgende Umstände:

1) Die Versuche jener Forscher, welche der Meinung waren, die blutdruckerhöhende Wirkung des Adrenalins aufgehoben oder mit anderen Mitteln eine ebenso hohe Blutdrucksteigerung hervorgerufen zu haben, können der kritischen Betrachtung nicht standhalten.

2) Aus dem histologischen Bilde der anfänglichen Veränderungen geht hervor, daß die Streckung der elastischen Lamellen als primäre und unmittelbare Veränderung in der Media der Aorta zu betrachten ist. Die elastischen Lamellen erfahren eine Streckung noch bei wohl erhaltenen Muskelzellen.

3) Die Untersuchungen von Triepel über die Elastizität des Bindegewebes haben nachgewiesen, daß die sg. „elastischen Lamellen“ eine geringere Dehnbarkeit besitzen als die glatten Muskeln.

4) Das Fehlen von Veränderungen in den Verzweigungen der Aorta, der Venen und der Pulmonalis.

5) Des Verfassers eigene Untersuchungen über das Verhalten der elastischen Lamellen der Aorta unter der Wirkung eines durch Gelatineinjektion erzeugten hohen Drucks ergaben, daß die elastischen Lamellen unter der Wirkung des plötzlich steigenden Drucks eine Lage annehmen, welche derjenigen in den herdförmigen Veränderungen nach Adrenalin ähnlich ist.

Was die histologische Bestimmung der Veränderungen in der Intima betrifft, so erinnern sie — nach Qualität und Anordnung ihrer Bestandteile — an jene Form der Intimaverdickung, welche

Jores als „regenerative Bindegewebswucherung der Intima“ beschreibt. Der Umstand, daß die Intima bloß an jenen Stellen wuchert, wo das Arterienlumen bedeutend erweitert ist, legt den Gedanken nahe, daß die Verdickung der Intima als eine ausgleichende Tätigkeit des Organismus aufzufassen ist, welche den Zweck hat, durch Einengung des Gefäßlumens die im Kreislauf entstandenen Störungen zu beseitigen. Diese Auffassung würde mit der von Thoma ausgesprochenen Ansicht über die Entstehung der Atheromatose beim Menschen übereinstimmen.

Die Vergleichung des histologischen Gesamtbildes der Veränderungen in der Aorta des Kaninchens mit dem Bilde der Atheromatose des Menschen schließt die Möglichkeit aus, diese beiden Krankheitsprozesse als identisch zu betrachten.

Es gibt aber noch andere Krankheitsprozesse in den Arterien des Menschen, welche mit den beschriebenen Veränderungen Ähnlichkeit zeigen, u. zw.: 1) Nekrotische Herde in der Media auf luetischem Boden, beschrieben von Benda; 2) Bindegewebige Verdickungen der Media nach Reizung der peripheren vasomotorischen Nerven, wie sie von Lewaschew bei Tieren erhalten und von Fränkel bei Menschen, die an Tabes, Syringomyelie u. s. w. gelitten hatten, festgestellt wurden; 3) Die von Gilbert u. Lion durch Injektionen von Bakterien und deren Toxinem in den Arterien erzeugten Entzündungsherde; 4) Die in der Media der großen Arterien der menschlichen Extremitäten vorkommenden Veränderungen, welche von Marchand und Mönckeberg als eine besondere Form von Arteriosklerose beschrieben worden sind.

Veränderungen im Herzmuskel.

Die anatomischen Veränderungen im Herzen gehören zu regelmäßigen Erscheinungen bei Kaninchen, denen längere Zeit hindurch Adrenalin injiziert wurde. Das Herz ist bei solchen Tieren hypertrophisch. Verfasser hat dies nachgewiesen durch genaue Gewichtsbestimmungen der Herzen von den zu den Versuchen benutzten Tieren, sowie durch den Vergleich der erhaltenen Zahlen mit dem Gewicht von Herzen normaler Kaninchen. Die Hypertrophie betrifft das linke Herz und ist gewöhnlich ziemlich bedeutend. Die unmittelbare Ursache der Hypertrophie des Herzens ist der nach Adrenalininjektionen steigende Blutdruck, sowie die nach der Injektion lang anhaltende Wirkung dieses Mittels auf das Herz selbst.

Die Größe der Veränderungen in der Aorta hat auf den Zustand des Herzmuskels keinen Einfluß.

Veränderungen in anderen inneren Organen.

Die nach Adrenalininjektionen in anderen Organen vorkommenden Veränderungen sind nur zufällig. Sie entstehen sämtlich infolge von Blutergüssen in das umgebende Gewebe, wie das Gehirn, die Aortawand, die serösen Häute, die Leber, Niere, Nebenniere. Als Ursache dieser Blutungen kann aber nicht die mehrmalige Wirkung des Adrenalins angesehen werden, denn die gleichen Blutungen treten in den inneren Organen schon nach einer einmaligen Anwendung dieses Mittels auf.

Untersuchungen über das Verhalten des Blutdrucks.

Bei 12 Kaninchen, welchen längere Zeit hindurch Adrenalin injiziert wurde, bestimmte Verfasser mit Hilfe des Kymographiums von Ludwig u. Cyon den Druck in der Art. femoralis. Auf Grund dieser Versuche gelangt er zur Überzeugung, daß der Blutdruck bei Kaninchen, welchen längere Zeit hindurch Adrenalininjektionen appliziert wurden, nicht erhöht — zuweilen sogar gegen die Norm herabgesetzt ist.

Ferner stellte der Verfasser fest, daß sogar nach sehr zahlreichen und in großen Dosen längere Zeit hindurch angewandten Adrenalininjektionen das Verhalten des Gefäßsystems diesem Mittel gegenüber stets das gleiche ist.

Die künstliche Erzeugung von Veränderungen im Zirkulationssystem ohne lokale Eingriffe ist nicht bloß in Beziehung auf die rein anatomischen Veränderungen, sondern auch für die Lehre von der pathologisch veränderten Zirkulation von hoher Bedeutung.

Von nicht geringerer Bedeutung scheint auch die Feststellung der Tatsache zu sein, daß wir durch Anwendung eines Mittels, welches von einer schon im normalen Organismus funktionierenden Drüse sezerniert wird, schwere anatomische Veränderungen hervorzurufen vermögen.

Aus dem Institut für allgemeine und experimentelle Pathologie des Prof. Dr. K. Klecki und dem Institut für vergleichende Anatomie des Prof. Dr. H. Hoyer in Krakau.

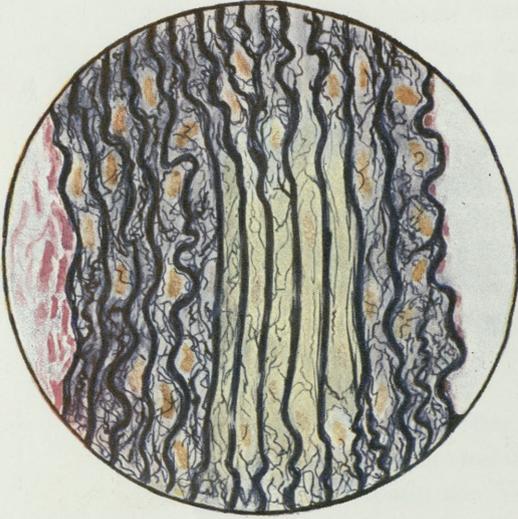


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 5.



Fig. 7.

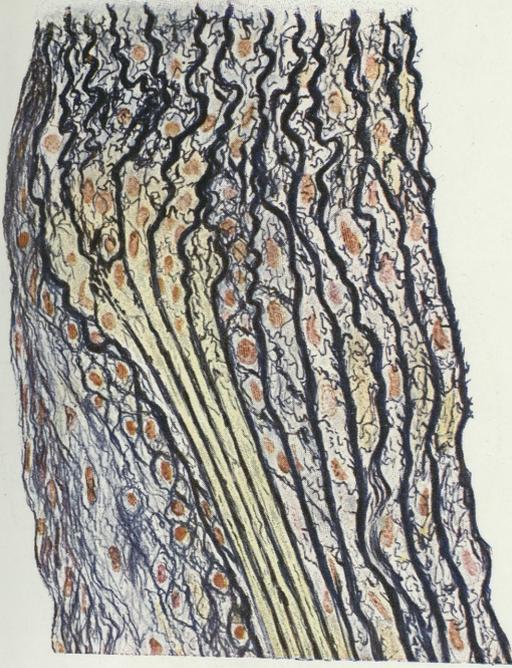


Fig. 3.



Fig. 4.



Fig. 6.





Fig. 9A.

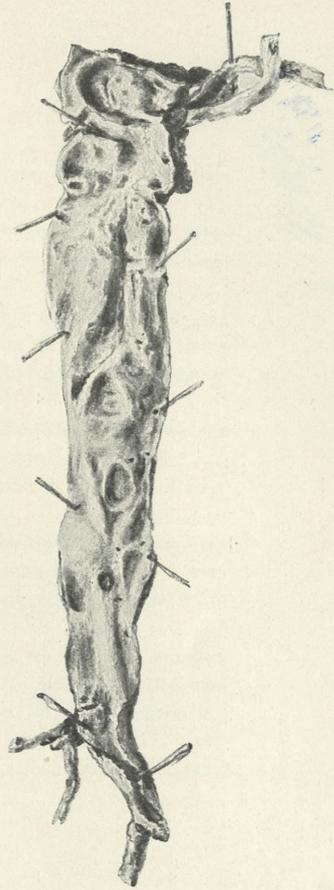


Fig. 9B.

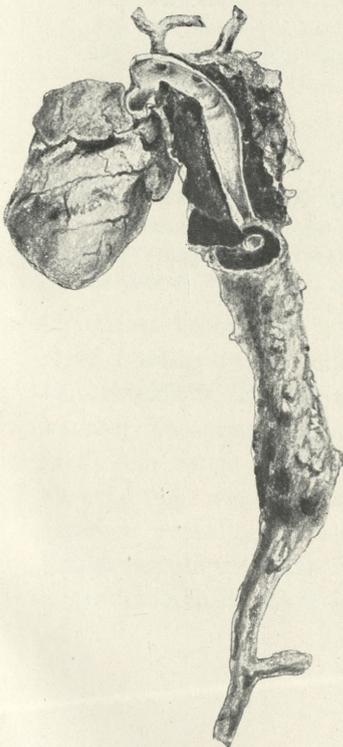


Fig. 9C.

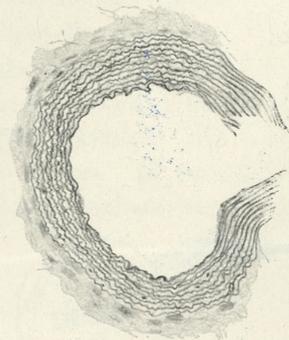


Fig. 8.



Tafelerklärung.

Fig. 1. Anfangsstadien der Streckung der elastischen Lamellen; in der Media der Aorta. Comp. oc. 4. Apochr. 2_{10} Apert. 1'30. Hom. Immers.

Fig. 2. Streckung der elastischen Lamellen und Schwund der glatten Muskeln zwischen denselben in der Media. Comp. oc. 4. Apochr. 2_{10} Apert. 1'30. Hom. Immers.

Fig. 3. Die elastischen Lamellen der Media haben sich gestreckt und sind zusammengerückt. Wucherung der Intima, in welcher glatte Muskeln und feine elastische Fasern sichtbar sind. Comp. oc. 4. Apochr. 2_{10} Apert. 1'30. Hom. Immers.

Fig. 4. Risse in den gestreckten elastischen Lamellen der Media, welche mit Bindegewebe ausgefüllt sind. Comp. oc. 4. Ap. obj. 8_0 mm. Apert. 0'65.

Fig. 5. Zerstückelte elastische Lamellen, von Knorpelgewebe umgeben. Comp. oc. 4. Apochr. obj. 8_0 mm. Apert. 0'65.

Fig. 6. In den Zwischenräumen zwischen den zerrissenen elastischen Lamellen ist der Übergang von fibrillären Bindegewebe in Knorpelgewebe sichtbar. Die verdickte Intima besteht aus zwei Schichten. Comp. oc. 4. Apochrom 2_{10} Apert. 1'30. Homog. Immers.

Fig. 7. In den Zwischenräumen zwischen den zerrissenen elastischen Lamellen ist der Übergang von Granulationsgewebe im Knorpelgewebe sichtbar. Die verdickte Intima besteht aus zwei deutlichen Schichten. Comp. oc. 4. Apochron 2_{10} Apert. 1'30. Homog. Immers.

Fig. 8. Bild einer künstlich gesprengten Aorta. Comp. oc. 4, Ap. ob. 8_{10} mm. Apert. 0'65.

Fig. 9 A. Aorta des Kaninchens Nr. 60.

Fig. 9 B. Aorta des Kaninchens Nr. 6.

Fig. 9 C. Aneurysma dissecans. Kaninchen Nr. 18.

22. M. A. EHRENPREIS. O działaniu żelazocyanku potasowego na sole dwuazonowe. (*Über die Einwirkung des Kaliumferrocyanids auf Diazoniumsalze*). (*Sur l'action du ferrocyanure de potassium sur les sels de diazonium*). Mémoire présenté par M. E. Bandrowski m. c.

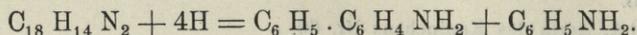
Griess beobachtete¹⁾, daß das Phenyldiazoniumchlorid in wässriger Lösung durch gelbes Blutlaugensalz zersetzt wird, wobei neben Stickstoff, Phenylazodiphenyl ein rotes Öl von damals unbekannter Zusammensetzung entsteht. Er führte diese Reaktion nur in diesem einen speziellen Falle durch; es war also sehr erwünscht zu erfahren, wie sich andere Diazoniumsalze dieser Reaktion gegenüber verhalten, um so mehr da eine derartige Übersicht zur Erklärung dieser ganz dunklen Reaktion führen konnte. In vorliegender Arbeit führe ich die bis jetzt erhaltenen Resultate vor.

1. Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes auf Phenyldiazoniumchlorid.

9.3 gr Anilin werden in üblicher Weise diazotiert, worauf man eine kalt gesättigte Lösung des gelben Blutlaugensalzes in kleinen Portionen zusetzt, solange sich noch Stickstoff entwickelt. Nach beendeter Reaktion filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, trocknet ihn an der Luft, und extrahiert später mit Ligroin. Aus den Ligroin-Extrakten scheidet sich beim Abkühlen eine gelbe Verbindung aus, die aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie schmilzt bei 152° und wurde übereinstimmend mit der Ansicht von Griess²⁾ als Phenylazodiphenyl erkannt:

	erhalten		berechnet für C ₁₈ H ₁₄ N ₂
C	83.3 %	83.35%	83.72%
H	5.34%	5.62%	5.42%
N	10.83%	10.5 %	10.85%
M	261	260	258

Das Phenylazodiphenyl wird durch Zinnchlorür in Salzsäure reduziert und gespalten zu Aminodiphenyl und Anilin gemäß der Gleichung:



In ammoniakalischer Lösung wird es durch Zinkstaub reduziert zu Phenylhydrazodiphenyl C₆H₅ · C₆H₄ · NH · NH · C₆H₅

	erhalten	berechnet für C ₁₈ H ₁₆ N ₂
C	83.31%	83.07%
H	6.28%	6.15%
N	10.49%	10.76%

Das Diphenylhydrazophenyl geht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in zwei isomere Monoazetylderivate von der Form C₁₈ H₁₅ N₂ (C₂ H₃ O) vom Schmelzp. 217° und 178°

	Körper 217°		Körper 178°
C	79.47%	79.48%	79.24%
H	6.12%	6.26%	6.27%
N	9.26%	9.31%	9.29%

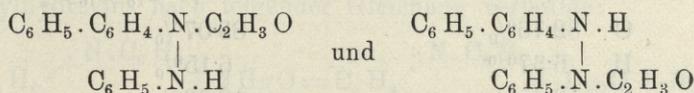
¹⁾ B. 9. 132.

²⁾ B. 9. 132.

Diesen Daten entspricht die Formel $C_{18}H_{15}N_2(C_2H_3O)$, welche erfordert:

C	79·47%
H	5·96%
N	9·27%

Beide Reaktionsprodukte sind also isomere Monoazetyl-derivate und nicht, wie Bandrowski und Prokopeczko¹⁾ angeben, Diazetyl-derivate. Die Isomerie beider Körper stellen die beiden Formeln dar:



Durch Konzentrierung der Alkohol- und Ligroin-Mutterlauge erhält man nach dem Auskrystallisieren des Phenylazo-diphenyls ein rotgefärbtes Öl, das behufs Reinigung einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen wurde. Dabei gingen geringe Mengen Azobenzol und etwas größere Mengen Biphenyl über. Der Destillationsrückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt; nach dessen Abdestillieren erhält man ein dickflüssiges rotgefärbtes Öl, das nach Azobenzol riecht.

Um die Natur dieses Körpers festzustellen, wurde dieses Öl in alkoholischer Lösung mit ein wenig Ammoniak und Zinkstaub reduziert. Das erhaltene Reduktionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisiert:

	erhalten	berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$
C	82·82%	82·81%
H	6·25%	6·25%
N	11·16%	10·76%
M	265	260

Diese Verbindung kristallisiert in glänzenden, harten Kristallen vom Schmelzp. 136°—138°.

Sie wurde in folgende Derivate umgewandelt.

1) Mit Essigsäureanhydrid verwandelt sie sich in ein Azetyl-derivat $C_{18}H_{15}N_2(C_2H_3O)$, das aus Alkohol in Form von schönen glänzenden Nadeln von Schmelzpunkt 152·5°, auskrystallisiert.

¹⁾ Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau, mathem.-naturwissenschaftl. Klasse 1904. 80.

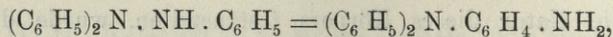
	erhalten	berechnet für $C_{18}H_{15}N_2(C_2H_3O)$
C	79.12%	79.47%
H	6.06%	5.96%
N	9.05%	9.27%
O	5.77%	5.29%

2) Zinnchlorür in konz. Salzsäure lagert den Körper $C_{18}H_{16}N_2$ in einen isomeren Körper um, der bei 136° schmilzt:

	erhalten	berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$
C	82.76%	83.07%
H	6.37%	6.15%
N	10.45%	10.76%

Diese Verbindung ist eine primäre Base, gibt die Karbylaminreaktion und läßt sich leicht azylieren.

Das unter 1) und 2) erwähnte Verhalten läßt schließen, daß in der kristallinischen Verbindung $C_{18}H_{16}N_2$ das bis jetzt unbekannte Triphenylhydrazin $(C_6H_5)_2N.NH.C_6H_5$ vorliegt, welches unter dem Einflusse der Säuren der Semidinumlagerung unterliegt gemäß der Gleichung:



d. h. es lagert sich in Amintriphenylamin um.

3) Das Triphenylhydrazin unterliegt bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd in benzolischer Lösung einer Oxydation. Das Oxydationsprodukt ist ein dickes kirschrotes Öl, das bei 270° siedet und höchst wahrscheinlich mit dem Reaktionsprodukt des gelben Blutlaugensalzes auf Phenyldiazoniumchlorid identisch ist.

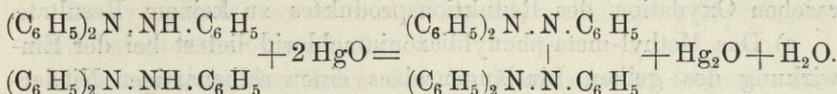
C	83.21%	83.13%
H	6.13%	6.05%
N	10.84%	

Dieser Zahlen entsprechen die Formeln

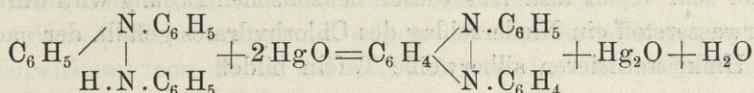
	$C_{18}H_{15}N_2$	oder	$C_{18}H_{14}N_2$
C	83.39%		83.72%
H	5.79%		5.42%
N	10.81%		10.86%

Unter Zugrundelegung der ersten Formel müßte diese Verbin-

dung die empirische Zusammensetzung $(C_{18}H_{15}N_2)_2$ das Molekulargewicht M 518 erhalten und nach folgender Gleichung entstehen:



Wiederholt durchgeführte Untersuchungen haben jedoch für M nur den halben Wert ergeben, also eine Zahl die durch die zweite Formel erfordert wird, und dann könnte die Oxydation des Triphenylhydrazins nach folgender Gleichung verlaufen:



d. h. das Oxydationsprodukt wäre ein bis jetzt unbekanntes Diphenylortho-azo-phenylen.

Wegen Mangel an Triphenylhydrazin konnte die genaue Identifizierung dieses Körpers vorläufig nicht durchgeführt werden.

II. Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes auf Methylphenyldiazoniumsalze.

Methylphenyldiazoniumsalze werden durch gelbes Blutlaugensalz in ganz derselben Weise zersetzt.

1) Das ortho-Methylphenyldiazoniumchlorid verwandelt sich in ortho-Dimethyldiphenyl-azo-ortho-methylphenyl:



eine rotgefärbte, gut kristallisierte Verbindung vom Schmelzp. 104°.

	erhalten	berechnet für $C_{21}H_{20}N_2$
C	83·96%	84·00%
H	6·79%	6·66%
N	9·24%	9·33%

In der Mutterlauge bleibt nach dem Auskristallisieren des Körpers $C_{21}H_{20}N_2$, ein rotes, nicht näher untersuchtes Öl zurück.

2) Das Methyl-para-phenyldiazoniumchlorid verwandelt sich in para-Dimethyldiphenyl-azo-para-methylphenyl, eine dunkelrot gefärbte Verbindung vom Schmelzp. 118°

C	83·96%
H	6·93%
N	9·40%

In der Mutterlauge bleibt wieder ein rotgefärbtes Öl zurück. Die Verarbeitung dieses Öles durch Reduktion führte wegen der sehr raschen Oxydation des Reduktionsproduktes zu keinem Resultate.

e) Das Methyl-meta-phenyldiazoniumchlorid liefert bei der Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes einen salbenartigen Niederschlag. Nach dem Extrahieren mit Ligroin und Abdampfen der Lösung bleibt als Rückstand ein braunes Öl, das auch bei sehr langem Aufbewahren nicht erstarrt. Das Öl wurde destilliert. Das Destillationsprodukt stellt ein dunkles zähes Öl dar, das sich in Benzol sehr leicht löst. Aus dieser benzolischen Lösung wird durch Chlorwasserstoff ein Niederschlag des Chlorhydrates gefällt, der nach dem Umkristallisieren silberweiße Tafeln bildet.

C	72·55%
H	7·54%
M	5·82%
Cl	14·71%

Die Daten entsprechen ungefähr der Formel $C_{15}H_{18}N.Cl$, welche erfordert:

C	72·72%
H	7·27%
N	5·65%
Cl	14·34%

Über die Natur dieses Chlorhydrates ist vorläufig nichts näheres bekannt, jedenfalls verläuft die Reaktion zwischen Methyl-meta-phenyldiazoniumchlorid anders als mit den isomeren ortho- und para-Derivaten.

Das Ziel der weiterer Untersuchungen wird sein, diese Verschiedenheit zu erklären.

Anal. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Krakau.

23. M. K. CIESIELSKI. O kilku pochodnych p-ksylylu. (*Über einige Derivate des p-Xylylcyanids*). (*Sur quelques dérivés de p-Xylylnitrile*). Mémoire présenté par M. Br. Radziszewski m. t.

Die organischen Cyanide erregen immer ein großes Interesse, da sie infolge ihrer Beschaffenheit leicht verschiedenen chemischen Einwirkungen unterliegen. Die Ursache liegt in der Struktur der

Cyan-gruppe — $C \equiv N$, welche auf ähnliche Weise wie ungesättigte Verbindungen sehr leicht Additionsprodukte gibt.

Das von Radziszewski und Wispek¹⁾ erhaltene p-Xylylcyanid wurde nicht näher untersucht.

Der Anregung des Herrn Prof. Br. Radziszewski folgend, unterwarf ich dieses Cyanid der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes und des Wasserstoffes.

Ich fühle mich veranlaßt, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. Br. Radziszewski den herzlichsten Dank für das Thema und seinen wertvollen Rat auszusprechen.

Vom p-Xylol ausgehend, erhielt ich nach Radziszewski²⁾ durch Einwirkung von Brom auf p-Xylol-Dämpfe, das p-Xylylbromid, welches nach der Reinigung einen kristallinischen festen Körper bildet, der bei $31^{\circ}C$ schmilzt und bei $218-220^{\circ}C$ siedet. Durch Einwirkung von Cyankalium³⁾ auf das p-Xylylbromid erhielt ich ein Cyanid⁴⁾ vom spezifischen Gewichte 0.9922 bei $22^{\circ}C$, welches bei $+18^{\circ}$ kristallisiert.

Bei der Reinigung des Cyanids habe ich zwei Nebenprodukte erhalten, die bei $250^{\circ}-260^{\circ}C$ und $260^{\circ}-270^{\circ}C$ siedend. Diese beiden Körper lösen sich in Äther, doch von dem ersten (der bei $250^{\circ}-260^{\circ}$ siedet) blieb ein Teil ungelöst, der Körper (der bei $260^{\circ}-270^{\circ}$ siedet) löste sich vollständig. Da ich diese Körper nur in sehr geringem Quantum erhalten habe, konnte ich sie nicht näher untersuchen.

Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf p-Xylylcyanid.

p-Tolylazetylthioamid $CH_3H_6H_4CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$. Das Cyanid unterwarf ich der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, nach Berntsen⁵⁾ indem ich einen Schwefelwasserstoffstrom durch die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Cyanides leitete.

Eine achtstündige Einwirkung des starken Stromes ergab kein, eine vierundzwanzigstündige Einwirkung nur ein geringes Resultat, erst nach 72 stündiger Einwirkung mit langsamem Strom war das Resultat befriedigend. Nach Abdampfen des Alkohols schied

1) Ber. d. d. chem. Gesell. 15. 1743.

2) Ber. d. d. chem. Gesell. 15. 1743.

3) Monatsheft 9. 854.

4) Ber. d. d. chem. Gesell. 18. 1280.

5) Ann. f. Chem. u. Pharm. 184. 290.

sich aus der Lösung p-Tolylazetylthioamid, welcher nach mehrfacher Umkristallisierung aus Alkohol einen farblosen kristallinischen Körper von starkem Seidenglanze bildet.

Derselbe schmilzt bei 113° — 114° C und löst sich in Wasser, Alkohol und Äther auf. Am schönsten kristallisiert er aus Alkohol aus.

Schwefelbestimmung: 0.0931 gr Substanz gab 0.1380 gr BaSO_4 , was 20.37% S. entspricht und 0.0929 gr Substanz gab 0.1361 gr, was 20.02% S. entspricht; theoretisch 19.41% S.

Diesen Überschuß an Schwefel kann man durch langsame Zersetzung des Thioamids erklären, bei welcher sich der Schwefel ausscheidet; bei jedem Umkristallisieren aus Alkohol blieb nämlich auf dem Filter ein wenig Schwefel haften, und die Kristalle erschienen, mikroskopisch untersucht, wie mit gelbem Staub bedeckt. Andere Zersetzungsprodukte konnte ich nicht wahrnehmen.

Reduktion des p-Xylylcyanids.

p-Tolyläthylamin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Die Einwirkung des Wasserstoffes in *statu nascendi* auf das Cyanid führte ich durch direkte Wirkung des Natriums auf die Lösung des Cyanides in absolutem Alkohol ¹⁾ durch. Nach der Reaktion unterwarf ich das Produkt der üblichen Reinigung. Das Produkt ist eine ölige Flüssigkeit, welche sehr leicht CO_2 aus der Luft anzieht, und bei 214.5° C siedet. Das spezifische Gewicht beträgt bei 14° C. 0.9342. Der Brechungskoeffizient (mit Abbe'schem Refraktometer bestimmt) beträgt 1.5240 bei 18° C, die daraus berechnete Molekular-Refraktion beträgt 44.27, statt der theoretisch berechneten 44.71.

p-Tolyläthylaminchlorhydrat $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ ist ein fester farbloser Körper, kristallisiert in glänzenden Blättchen, welche bei 216° — 217° C schmelzen. Er ist in Wasser und Alkohol löslich.

Chlorbestimmung: 0.1634 gr Substanz gaben 0.1384 AgCl d. i. 20.93% Cl statt der theoretisch berechneten 20.65%.

Chlorplatinat $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$ habe ich durch Einwirkung des Platinchlorides auf die wässrige Lösung

¹⁾ Ber. d. d. chem. Gesell. 18 a. 1149.

" " " " 18 b. 2959.

des Chlorhydrates in der Form von gelben kleinen Blättchen erhalten, welche sich bei 230° C zersetzen.

Platinbestimmung: 0·1144 gr Substanz gaben 0·03618 Pt, was 31·62% statt 32·10% Pt entspricht.

Sulfat $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Das Erhalten des Sulfates ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da es in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich ist und unter der Einwirkung der Schwefelsäure einer Zersetzung unterliegt. Es ist ein weißer kristallinischer Körper der aus Wasser in Nadeln, aus Alkohol in Blättchen sich ausscheidet.

0·1327 gr Substanz gab 0·1288 gr BaSO_4 d. i. 13·39% S statt 13·75%.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf das p-Tolyläthylamin.

Ich habe nach mehrmaligem Fraktionieren zwei größere Fraktionen erhalten, die bei 217°—218° C und bei 220°—221° C sieden. Wegen der so naheliegenden Siedepunkte konnte ich die beiden Alkohole nicht ganz rein erhalten.

Die bei 217°—218° C siedende Fraktion wurde in Jodit¹⁾ umgewandelt und dann über AgNO_2 destilliert²⁾.

Das Produkt gab, mit KNO_2 , KOH versetzt, mit Wasser geschüttelt und mit H_2SO_4 versetzt, eine bläuliche Färbung, die für die sekundären Alkohole charakteristisch ist.

Es bildet eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehmem starkem Geruch; ihr spezifisches Gewicht bei 22° C ist 0·9972. Der Brechungskoeffizient beträgt 1·5253, die daraus berechnete Molekularrefraktion 41·72 bei 22·5° C statt der theoretischen 41·76.

Analyse: 0·16521 gr Substanz gab 0·48137 CO_2 , was 79·47% C ergibt, statt 79·34% und 0·17084 H_2O , was 11·49% H entspricht, anstatt 11·75%.

Der andere bei 220°—221° C siedende Körper wurde derselben Reaktion unterworfen und zeigte durch rötliche Färbung die Anwesenheit eines primären Alkohols.

Es ist dies auch eine farblose ölige Flüssigkeit von ähnlichem Geruche wie die erste. Ihr spezifisches Gewicht ist bei 22° C

¹⁾ Ann. f. Chem. und Pharm. 126. 250.

²⁾ Ann. f. Chem. und Pharm. 180. 133.

0.99928, Brechungskoeffizient 1.5232 und die daraus berechnete Molekularrefraktion 41.60 bei 22.5° statt der theoretischen 41.76.

Analyse: 0.18245 gr Substanz gab 0.53204 gr CO₂ was 79.53% C, theoretisch 79.34% entspricht; und 0.19718 H₂O — 12.07% H statt theoretisch 11.75%.

Die Bildung eines entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffes, welcher gewöhnlich bei dieser Reaktion entsteht, konnte ich nicht konstatieren.

Lemberg. Chem. Institut. d. Universität.

24. M. E. BLUMENFELD. **O orto-tolyloethylaminie.** (*Über das ortho-Tolyläthylamin*). (*Sur o-toluéthylamine*). Mémoire présenté par M. Br. Radziszewski m. t.

Der Verfasser erhielt durch Einwirkung von Wasserstoff *in statu nasc.* auf o-Xylylcyanid¹⁾ das ortho-Tolyläthylamin.

15 g o-Xylylcyanid wurden in 160 cem absoluten Alkohol gelöst und die Lösung nach und nach mit 18 g in Scheiben zerschnittenen Natrium versetzt. Sobald sich die Reaktion verlangsamte, wurde sie durch Erwärmen beschleunigt.

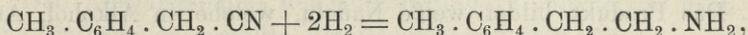
Das Reaktionsprodukt, welches eine gelblich-rot Farbe besitzt, wurde mit Wasser versetzt, der regenerierte Alkohol abdestilliert und nachher der Kolbeninhalt einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei man das Destillat in salzsäurehaltiges Wasser leitet. Das aus chlorwasserstoffsäurem o-Tolyläthylamin bestehende Produkt wird mit Natriumhydrat versetzt und die sich abscheidende Base mit Äther extrahiert. Die durch Destillation gereinigte Base stellt eine bei 215.5°—217° C siedende, farblose Flüssigkeit (von einem an das Trimethylamin erinnernden Geruch) dar, von spez. Gew. bei 18° C = 0.9615.

Der Brechungsexponent des Produktes ist $n_D = 1.527$, die berechnete Molekularrefraktion 43.21 (die theoretische 43.743).

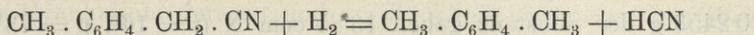
Als Nebenprodukte erhielt ich aus dem von der Reaktionsmischung abdestillierten Alkohol o-Xylol und aus der Flüssigkeit, aus der die Base mit Wasserdämpfen vertrieben worden war, o-Tolylessigsäure.

¹⁾ Ber. XVIII. p. 1281.

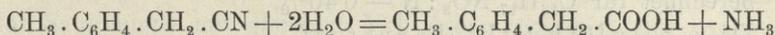
Während also die Hauptreaktion gemäß der Gleichung:



verlief, wurde ein Teil des o-Xylylcyanids nach der Gleichung:



zersetzt, während der andere Teil nach der Formel:



verseift wurde, was auch der Ammoniakgeruch bestätigt, der während wie auch nach der Reaktion wahrnehmbar war.

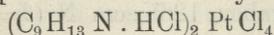
Das salzsaure Salz $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HCl}$, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Lösung der Base, stellt nach dem Umkristallisieren weiße, glänzende Tafeln dar, die in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol löslich, in Chloroform und Ligroin schwer löslich und die in Äther fast unlöslich sind. Schmelzpt. $227^\circ\text{—}228^\circ\text{C}$.

0.2209 g der Substanz gaben 0.1827 g AgCl.

Gefunden: Cl — 20.41%;

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NCl}$: Cl — 20.65%.

Das Platindoppelsalz des o-Tolyläthylamins



fällt aus wäßriger Lösung des salzsauren Salzes der Base auf Zusatz von Platinchloridlösung als goldgelbe Nadeln aus und wird aus heißem Wasser umkristallisiert. Beim Erwärmen färbt es sich dunkel und zersetzt sich. Schwer löslich in kaltem, leicht dagegen in heißem Wasser.

0.1352 g der Substanz gaben 0.0384 g Pt.

Gefunden: Pt — 28.40%;

berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$: Pt — 28.65%.

Das schwefelsaure Salz der Base $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bildet weiße, glänzende Tafeln, die leicht in Wasser, in Alkohol schwer löslich sind. Über 200°C erhitzt, zersetzt es sich unter Schwärzung.

0.2532 g Substanz gaben 0.2468 g BaSO_4 .

Gefunden: S — 13.38%;

berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N} \cdot \text{SO}_4$: S — 13.74%.

o-Tolyläthyl diazetamid $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ wird durch 4-stündiges Erhitzen von 5 g Eisessig mit 5 g o-Tolyläthylamin erhalten. Man entfernt aus dem Reaktionsprodukte die Essigsäure durch Destillation und Auswaschen mit kaltem Wasser

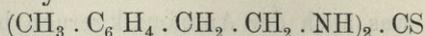
und kristallisiert die ausgeschiedenen Kristalle aus heißem Ligroin um. Das Produkt bildet weiße Nadeln, welche in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht löslich in Benzoin und Ligroin schwer löslich, in Wasser unlöslich sind und deren Schmelzp. 53°C ist.

0.2453 g der Substanz gaben 13.85 ccm N ($t = 16^{\circ}$, $p = 737$ mm).

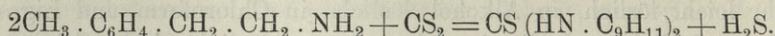
Gefunden: N — 6.38%;

berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_2$: N — 6.40%.

Di-*o*-tolyläthylthioharnstoff



Zu einer Lösung von 5 g *o*-Tolyläthylamin in 25 g absoluten Alkohol werden 5 g Schwefelkohlenstoff gegeben und das Ganze am Rückflußkühler so lange in Siedehitze erhalten, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Nach 15 Stunden ist die Reaktion beendet; man entfernt nun durch Destillation den Überschuß an Schwefelkohlenstoff und Alkohol und kristallisiert die erhaltenen Kristalle aus heißem Alkohol um. Das Produkt bildet in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht lösliche Kristalle, deren Schmelzp. 113.5°C ist.

0.1518 g Substanz gaben 12.7 ccm N ($t = 17^{\circ}$, $p = 741$ mm).

Gefunden: N — 9.40%;

berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{S}$: N — 8.98%.

Lemberg. Aus dem chem. Universitätslaboratorium des Herrn Prof. Radziszewski.

25. M. T. NOWOSIELSKI. O kondenzacyi piperylu z aldehydem benzoowym i amoniakiem. (*Über die Kondensation des Piperils mit Benzaldehyd und Ammoniak*). (*Sur la condensation du pipéride avec l'aldehyde benzoïque et l'ammoniaque*). Mémoire présenté par M. Br. Radziszewski m. t.

Durch Kondensation der Orthodiketone mit Aldehyden und Ammoniak wurden viele Glyoxalinderivate gebildet.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Br. Radziszewski unternahm der Verf. Untersuchungen, ob auch Piperil mit Benzaldehyd und Ammoniak unter Bildung eines Glyoxalderivates reagiert.

Es war umso interessanter, ein solches Derivat darzustellen, da Piperil in mancher Beziehung vom Benzil verschieden ist: (Einwirkung von Natronlauge und Salpetersäure (Ann. 308. 1, 11, s. auch w.)

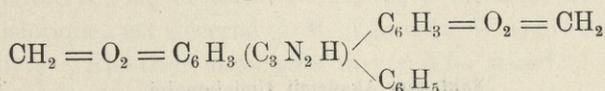
Den Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete das nach Perkins Methode dargestellte Piperonin (Ann. 289. 324).

100 gr Piperonal werden in 400 gr Alkoh. (50%) gelöst, mit 40 gr Cyankalium versetzt und am Rückflußkühler über dem Wasserbade 4 Stunden lang gekocht. Das nach dem Erkalten abgeschiedene gelbe Rohprodukt wird nach sorgfältigem Abfiltrieren an der Saugpumpe mit gleichem Vol. Äther zerrieben, abgesaugt und am Filter nochmals mit wenig Äther nachgewaschen. Ausbeute ca. 55%. Für die Bearbeitung auf Piperil bedarf es keiner Umkristallisation. Aus den Laugen scheidet sich nach dem Einengen ein rötlich-gelbes Öl aus, das destilliert gegen 15% des zur Reaktion benutzten Piperonals gibt.

In der Hoffnung, Piperil durch vorsichtige Oxydation des Piperonins durch Salpetersäure zu erhalten, wurden 10 gr trockenes Piperonin in einem flachen Gefäße unter Kühlung mit Wasser mit 100 gr Salpetersäure (Sp. G. 1.4) versetzt. Nach 48 Stunden schied sich am Boden ein gelber Körper in Krusten aus, der aus $\frac{2}{3}$ Benzol- und $\frac{1}{3}$ Alkoholmischung umkristallisiert wurde; seine Zusammensetzung weist auf die des Dinitropiperils: $(C_7H_2O_2CO_2H)_2(NO_2)_2$ hin. Die Oxydation durch verdünnte Salpetersäure bei höherer Temp. ergab dasselbe Resultat.

Die Darstellung des Piperils erfolgte nach dem von Biltz und Wienands angegebenen Verfahren (Ann. 308. 1). Am besten löst man 30 gr Piperonin in 500 gr Alkoh.; die siedende Lösung versetzt man allmählich mit ca. 500 cm der Fehling'schen Lsg. und erwärmt am siedenden Wasserbade solange, bis fast der ganze Alkohol abgedampft ist. Den nach dem Erkalten abgeschiedenen Niederschlag wäscht man mit Wasser nach und filtriert ihn an der Saugpumpe vollständig ab. Sodann wird er mehrmals mit einer Benzol-Alkoholmischung ausgekocht, aus der sich Piperil in gut ausgebildeten Kristallen ausscheidet. Ausb. ca. 93%.

Piperilbenzolin:



20 gr Piperil und 6 gr Benzaldehyd wurden in 2600 gr Alkohol (rein) gelöst und mit trockenem Ammoniakstrome 20 Stunden lang in 60—70° C gesättigt; die Temperatur der Lösung wurde dann immer

mehr erniedrigt und mit dem Sättigen solange fortgefahren, bis sich aus der kalten Lösung keine Piperilkrystalle mehr ausschieden (ca. 20 Stunden). Aus der an kühlem Orte aufbewahrten Flüssigkeit schied sich nach zwei Tagen eine unbeträchtliche Menge von glänzenden, farblosen Blättern aus. Stark eingeengt, schied die Flüssigkeit einen bräunlichen Kristallbrei aus, der an der Saugpumpe abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen, aus Benzol, dann aus einer Benzolalkoholmischung, zuletzt aus Alkohol umkristallisiert wurde. Reines Piperilbenzolin kristallisiert in farblosen mikroskopischen Täfelchen oder seidenartigen langen Nadeln vom Schmp. 251—253° C. Ähnlich wie Lophin und andere Glyoxalinhomologe oxydiert Piperilbenzolin in alkoholischer Kalilauge durch den Luft-sauerstoff unter Bildung von zwei entsprechenden Säuren und Ammoniak; es zeigt auch in hohem Grade die Eigenschaft, bei dieser Oxydation zu leuchten. Als Oxydations- und Zerfallprodukte wurden Benzoesäure, Piperonylsäure und Ammoniak nachgewiesen.

Zur Bestätigung der basischen Natur des Piperilbenzolins wurden Verbindungen mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellt.

Salzsaueres Piperilbenzolin: $C_{23}H_{16}O_4N_2HCl$ wurde aus der in der Wärme gesättigten alkoholischen Lösung des Pipbenz. in Gestalt von weißen mikroskopischen Nadelchen ausgefällt und aus absolutem Alkohol umkristallisiert.

Salzsaures Pipbenz. - Platinchlorid $(C_{23}H_{16}O_4N_2HCl)_2PtCl_4$ scheidet sich aus einer warmen mit Salzsäure angesäuerten, mit Platinchlorid versetzten alkoholischen Lösung des Pipbenz., als tiefgelber kristallinischer Niederschlag.

Demnach ist Piperilbenzolin als ein neues Glied der trisubstituierten Glyoxaline zu betrachten, und zwar als ein solches Glyoxalin, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Methoxyphenylgruppen und das dritte durch die Phenylgruppe vertreten sind.

Lemberg. Prof. Radziszewski's Universitäts-Laboratorium.

Nakładem Akademii Umiejętności.

Pod redakcją

Członka delegowanego Wydziału matem.-przycz., Dra Leona Marchlewskiego.

Kraków. 1906. — Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, pod zarządem J. Filipowskiego.

25 Maja 1906.

