

(27 mm) destillirt, wobei das Malonylchlorid bei 58° übergang. Die Ausbeute an reinem Chlorid ist nicht bedeutend. Aus 50 g der Säure erhielt ich etwa 22 g Malonylchlorid.

Je 2 g dieses Chlorids wurden nun zu einer Lösung von 4.6 g Phenylhydrazin in Aether tropfenweise hinzugefügt; von ausgeschiedenem salzsaurem Phenylhydrazin wurde abfiltrirt und der Aether abdestillirt. Der noch etwas erhitzte Rückstand wurde mit wenig Aether versetzt, um eine harzige Substanz zu entfernen, und die hinterbleibenden weissen Blättchen aus Alkohol umkrystallisirt. Es ergab sich, dass das bei 184° schmelzende Dihydrizid $\text{CH}_2(\text{CONHNHC}_6\text{H}_5)_2$ vorlag:

Analyse: Ber. Procente: N 19.72.
Gef. » » 19.97.

Durch Einwirkung von Malonylchlorid auf salzsaures *p*-Tolylhydrazin wurde, wie zu erwarten, das Tolylypyrazolon, jedoch in schlechter Ausbeute, erhalten.

Rostock, den 15. April 1897.

183. B. Gosio: Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird.

(Entgegnung an Herrn O. Emmerling.)

[Eingeg. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hr. O. Emmerling.]

In Nummer 17 dieser Zeitschrift (14. December 1896) hat Emmerling¹⁾ über einige seiner Versuche Bericht erstattet, aus denen die Unwahrscheinlichkeit hervorgehen soll, dass sich aus arsenhaltigen Tapeten durch Einwirkung der Mikroorganismen, welche auf ihnen leben, giftige Gase entwickeln können.

Da nun dieses Resultat in directem Widerspruch mit demjenigen steht, zu welchem ich in meiner Schrift: »Ueber die Einwirkung einiger Schimmelpilze auf feste Arsenpräparate«²⁾ gelangt bin, so sehe ich mich genöthigt, einige Gegenbemerkungen zu machen.

Dass sehr viele Keime jeder Gattung in Berührung mit Arsenik ein sogar üppiges Leben zu führen im Stande sind, ohne es in flüchtige Verbindungen zu verwandeln, ist eine Thatsache, welche ich in meinen Schriften vollkommen festgestellt zu haben glaube. In denselben habe ich sogar nachzuweisen versucht, dass die Zahl der in dieser Beziehung als activ zu betrachtenden Mikroorganismen eine ausserordentlich spärliche ist. Dass dagegen Arten existiren, welche eine solche Activität im höchsten Grade besitzen, ist ein nunmehr unbestreitbares, wiederholt bestätigtes Factum.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2728.

²⁾ Riv. d'igiene e sanità pubblica. An. III, No. 8—9, und Archives italiennes de Biologie, Tom. XVIII, Fasc. II.

Seit den ersten Tagen meiner Beschäftigung mit diesem Gegenstande habe ich einer kleinen Gruppe Hifomyceten, welche, in arsenhaltigem Boden cultivirt, flüchtige Arsenverbindungen entwickeln, den Namen Arsenschimmelpilze gegeben. — Unter den Arsenschimmelpilzen befinden sich auch zwei Arten, welche Emmerling für nicht activ erklären möchte, nämlich der *Mucor mucedo* und der *Aspergillus glaucus*. Ich bin im Ungewissen über die Ursache, welcher diese Verschiedenheit der Resultate zuzuschreiben ist, ich möchte aber vermuthen, dass Emmerling mit ungeeigneten Varietäten gearbeitet hat, indem ich daran erinnere, dass, wie der pathogene und chromogene Charakter, so auch andere biologische Eigenschaften der Mikroorganismen Modificationen unterliegen, d. h. in Uebermaass verfallen, sich abschwächen und selbst verschwinden können.

Aber in Wahrheit sind *Mucor mucedo* und *Aspergillus glaucus*, obwohl sie (zugleich mit *Aspergillus virens*) die ersten isolirten Arsenschimmelpilze gewesen sind und zum Nachweis eines bis dahin viel bestrittenen Principis gedient haben, nicht die wichtigsten. Ich habe einen anderen entdeckt, der bei seiner starken und besonderen Wirksamkeit auf feste Arsenverbindungen an der Möglichkeit einer Vergiftung durch Arsengase in den mit arsenhaltigen Tapeten versehenen Zimmern keinen Zweifel übrig lässt. Dieser Schimmelpilz ist *Penicillium brevicaulis*.

Es ist interessant, dass derselbe alle gewöhnlichen festen Arsenverbindungen, mit Einschluss der Arsenfarben, energisch angreift. — Ja noch mehr; seine Wirkung ist so eingreifend, dass sie selbst in unendlich kleinen Spuren nachweisbar ist, so dass sich seit längerer Zeit Mehrere desselben mit Erfolg zur qualitativen Untersuchung des Arsens bedient haben; namentlich in Fällen, in denen die gewöhnlichen Methoden chemischer Analyse nur mit Schwierigkeit anwendbar sind.

Was die Identification der aus den Culturen von *Penicillium brevicaulis* und anderen Arsenschimmelpilzen in Gegenwart von Arsenik sich entwickelnden flüchtigen Verbindung anbetrifft, so habe ich trotz dreijähriger Arbeit noch keine ausreichenden Daten in der Hand, um einen Schluss ziehen zu können. Auch sind die Gelehrten, welche sich nach mir mit dieser Frage beschäftigt haben, nicht glücklicher gewesen. Es ist jedoch sicher, dass es sich um eine ausserordentlich giftige Verbindung handelt. Denn setzt man eine kleine Maus (*mus musculus*) in ein Gefäss, in welchem der Schimmelpilz in Gegenwart von Arsenik reichlich entwickelt ist, so stirbt dieselbe häufig nach wenigen Secunden.

Dieser Umstand der ausserordentlichen Giftigkeit des Gases, zusammengehalten mit dem anderen, dass die genannten Schimmelpilze sich so leicht auf feuchten Tapeten entwickeln (in dieser Hin-

sicht füge ich noch hinzu, dass *Penicillium brevicaula* zum ersten Mal gerade auf verwitterten Tapeten entdeckt wurde), giebt den unzweideutigen Beleg dafür ab, dass Tapeten mit arsenhaltigen Farben oder die irgendwie Arsenik enthalten, eine Vergiftung durch arsenhaltige Gase zu veranlassen vermögen.

Natürlich ist hierdurch die andere Vergiftung durch Verstäubung nicht ausgeschlossen. Noch weniger bleibt ausgeschlossen, dass diese Vergiftungsform die häufigste oder sogar die einzige sein kann, nämlich in dem Fall, wo keine zur Zersetzung fester Arsenverbindungen geeignete Flora vorhanden ist.

Ich bedaure, dass Emmerling sich nicht an mich gewandt hat, um zu einer entsprechenden Beweisführung passende Culturen zu erhalten. Hätte er dies gethan, so würde er zu ganz verschiedenen Resultaten gelangt sein.

Rom, 19. Februar 1897.

184. O. Emmerling: Bemerkung zu vorstehender Entgegnung des Herrn Gosio.

(Eingegangen am 28. April.)

Die Arbeiten des Hrn. Gosio sind mir, wenigstens auszugsweise, bekannt. Dass Mikroorganismen, besonders aber Schimmelpilze, auf arsenhaltigem Nährboden sich üppig entwickeln können, ist auch von mir in meiner früheren Abhandlung betont worden. Wenn von flüchtigen Arsenverbindungen die Rede ist, so denkt man natürlich an den Arsenwasserstoff, und auf die Bildung dieses Gases habe ich mein Hauptaugenmerk gerichtet. Herr Gosio hat bei Culturen von *Penicillium brevicaula* einen intensiven lauchartigen Geruch wahrgenommen, und in einem Gefäss, in welchem sich eine üppige Cultur auf arsenhaltigem Boden befand, starb eine Maus in sehr kurzer Zeit. Besagter Schimmelpilz hat mir leider nicht zur Verfügung gestanden; aber auch Herr Gosio ist es nicht gelungen, die flüchtige Verbindung irgendwie zu definiren, und dass die Maus an Arsenvergiftung gestorben, ist immerhin zweifelhaft. Mir ist weder ein auffallender Geruch bemerkbar gewesen, noch habe ich Arsenwasserstoff nachweisen können, auch nicht bei *Aspergillus glaucus* und *Mucor mucedo*, obschon beide in sehr lebensfähigen Culturen vorlagen.