58. Berichtigung zur Arbeit von *P. Läuger, H. Martin* und *P. Müller*"Über die Konstitution und toxische Wirkung von natürlichen und neuen synthetischen insektentötenden Stoffen")

von Albert Mylius und Hartmann Koechlin.

(9. II. 46.)

In der Publikation Läuger, Martin, Müller sind in der Tabelle 18 (Seite 918—922) theoretisch abgeleitete Insektizide aufgeführt und in einer besonderen Kolonne ist ihre Wirksamkeit vermerkt. Für den Leser entsteht der Eindruck, es seien alle Stoffe hergestellt und geprüft worden. Es trifft dies jedoch nicht durchwegs zu. Die Tabelle 18 enthält folgende Unrichtigkeiten²):

Die folgenden 4 Substanzen waren nicht dargestellt:

Die folgende Substanz war nicht auf insektizide Wirkung untersucht worden:

Auch weicht die Beurteilung der kontaktinsektiziden Wirkung der Verbindungen in der Tabelle 18 (Helv. 27, 918—922 (1944)) teilweise ab von den damals vorliegenden Ergebnissen der Prüfung auf insektizide Wirkung.

¹⁾ Helv. 27, 892 ff. (1944).

²⁾ Von den Unrichtigkeiten in der Tabelle hatten die Autoren H. Martin, P. Müller und die auf den SS. 909 und 917 genannten Mitarbeiter bei der Drucklegung keine Kenntnis.

Die nachgenannten Verbindungen mit gesicherter Elementaranalyse wurden in der Zwischenzeit erneut auf ihre insektizide Wirkung geprüft (R. Wiesmann und R. Zinkernagel). Die Resultate dieser neuen Untersuchungen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst. Ein Vergleich mit Tabelle 18 ist nicht durchwegs möglich, da der Fliegentest nach einer neuen Untersuchungsmethode vorgenommen wurde.

Methodik.

1. Fliegentest (Calliphora vomitoria).

Die zu prüfende Substanz wurde in Aceton gelöst, 10 g/l, 5 g/l und 1 g/l. Je 1 cm³ der betreffenden Acetonlösung wurde in den Deckel und den Boden einer Petri-Schale eingegossen und das Aceton verdunsten gelassen. In Boden und Deckel waren dann je 10 mg bzw. 5 mg oder 1 mg der zu prüfenden Substanz vorhanden. 1 Stunde nach dem Verdunsten des Acetons wurden pro Schale 5 Fliegen (1—2-tägige, mit Zuckerwasser gefütterte Tiere) eingeschlossen. Versuchstemperatur: 22° C konstant. Dann wurde die Zeit abgestoppt, bis die Fliegen Rückenlage zeigten, bzw. tot waren. Alle Versuche wurden viermal ausgeführt. Die Angaben in der Tabelle sind Mittelwerte aus den 4 Versuchen.

2. Gaswirkung (Calliphora vomitoria).

Der Boden einer Petri-Schale wurde wie oben beschrieben mit einem Belag der zu prüfenden Substanz versehen und zwischen Boden und Deckel eine Scheibe feiner Metallgaze eingelegt. Auf die Gaze wurden dann 5 Fliegen gebracht, die auf diese Weise nicht mit dem insektiziden Belag in Berührung kommen können. Für jede Substanz wurde daneben der entsprechende Versuch vorgenommen, bei dem der Deckel mit dem Belag versehen war und die Versuchstiere sich unter der Metallgaze im Boden der Schale befanden. Es wurde beobachtet, nach welcher Zeit die Tiere Rückenlage zeigten, bzw. tot waren.

3. Mottentest (Tincola bisselliella).

Die zu prüfenden Substanzen wurden in Aceton gelöst, wobei die Konzentrationen so gewählt wurden, dass sie äquimolar waren zu den entsprechenden $(0,5,\,1,\,2,\,5\,\mathrm{g})$ usw. pro Liter) DDT-Konzentrationen. Wollstreifen $(\mathrm{ca.}\,10\times40\,\mathrm{mm})$ wurden in $25\,\mathrm{cm}^3$ Acetonlösung getränkt und nachher zentrifugiert. Nach völligem Verdunsten des Acetons wurden auf die Wollstreifen je $10\,\mathrm{Mottenraupen}$ gebracht (Raupen im ersten Häutungsstadium). Für jede Konzentration wurden 4 derartige Versuche angesetzt. Nach $12\,\mathrm{Tagen}$ wurde die Zahl der lebenden und toten Raupen festgestellt. Die Angaben in der Tabelle sind Mittelwerte aus den $4\,\mathrm{Versuchen}$.

4. Allgemeines.

Der Fliegentest gibt Aufschluss über die kontaktinsektizide Wirkung der Substanzen. Bei der Prüfung auf Gaswirkung kommt die Atemgiftwirkung zum Ausdruck. Im Mottentest können sich Kontakt- und Frassgiftwirkung überlagern. Wenn im Fliegentest keine Wirkung festgestellt wird, während der Mottentest Giftigkeit ergibt, so kann mit ziemlicher Sicherheit eine reine Frassgiftwirkung angenommen werden.

	Fliegentest	Gas- wirkung	Mottentest	Beurteilung Wirkung auf Wirkung auf Fliegen Motten	Beurteilung ng auf Wirkung auf gen Motten
	10 mg: 14′ × 6 h o 6 h o 5 mg: 12′ × 6 h o 1 mg: 12′ × 7 h o 7 h o	keine	0,1 g/l: xx 0,2 g/l: o 0,4 g/l: o 0,6 g/l: o	aus- gezeichnet	aus- gezeichnet
CI————————————————————————————————————	10 mg: 3h o 5 mg: 7h o 1 mg: 16h o	keine	0,5 g/l: xx 1 g/l: xx 2 g/l: x (6, 8, 8, 9) 5 g/l: x (8, 8, 10, 10) 10 g/l: x o (9,10,10,10)	sehr gut, ziemlich rasch	ungenügend
	10 mg: 11-12' x 4-5 h o 5 mg: 17' x 3-4 h o 1 mg: 20' x 6 h o	keine	0,4 g/l: xx 0,8 g/l: xx 1,2 g/l: o 1,6 g/l: o	sehr gut, rasch	gut
$\begin{array}{c c} CI & & CH & \\ \hline & CH_2 & \\ & & CI \\ \end{array}$	10 mg: 16′ × 3 h o 5 mg: 24′ × 4 h o 1 mg: 38′ × 5 h o	keine	-	sehr gut, rasch	I

Ber. C 58,86% H 3,88% Gef. C 58,38% H 4,14% * Analysenwerte etwas ausserhalb der Fehlergrenze,

	Fliegentest	Gas- wirkung	Mottentest	Beurt Wirkung auf Fliegen	Beurteilung Wirkung auf Wirkung auf Fliegen Motten
	10 mg: 16 h x-o 5 mg: 16 h x-o 1 mg: 16 h xx	keine	0,5 g/l: xx 1 g/l: x (6, 7, 8, 8) 2 g/l: x (8, 9, 9, 10) 3 g/l: o 4 g/l: o	sehr mässig	gut
	10 mg: 10 h xx 22 h o 5 mg: 7 h xx 22 h o 1 mg: 7 h xx	keine	0,4 g/l: xx 0,8 g/l: x (6, 8, 9, 10) 1,2 g/l: x (8, 8, 10, 10) 1,6 g/l: o	sehr langsam, ungenügend	gut
$CI \longrightarrow CH \longrightarrow CH$ CH_2 CH_2 AO_2	10 mg: 80′ x 16 h o 5 mg: 110′ x 18 h o 1 mg: 170′ x	keine	2 g/l: xx 5 g/l: xx 10 g/l: xx 20 g/l: x (9, 9, 10, 10) 30 g/l: x (9, 9, 10, 10)	gut, langsam	ungenügend
CI————————————————————————————————————	10 mg: 2h x 16h x-0 5 mg: 2h x 16h x-0 1 mg: 16h xx	keine	1 g/l: xx 2 g/l: xx 5 g/l: xx 10 g/l: xx 20 g/l: xx	ganz schwach	unwirksam

	Fliegentest	Gas- wirkung	Mottentest	Beurt Wirkung auf Fliegen	Beurteilung Wirkung auf Fliegen Motten
HO HO	10 mg: 12′ × 5 h o 5 mg: 23′ × 4 h o 1 mg: 98′ ×	keine	5 g/l: xx 10 g/l: xx 15 g/l: xx 20 g/l: xx	gut- sehr gut	unwirksam
C]—CH=CH—C1	10 mg: 5 h x 16 h o 5 mg: 10 h x 16 h o 1 mg: 8 h xx	keine	0,5 g/l: xx 2 g/l: xx 4 g/l: xx 8 g/l: xx 10 g/l: o	gut, sehr langsam	mässig
Cl————————————————————————————————————	10 mg: 17' x 2 h o 5 mg: 55' x 4 h o 1 mg: 75' x	keine	0,5 g/l: xx 1 g/l: xx 1,5 g/l: xx 2 g/l: xx 4 g/l: x (6, 6, 7, 7) 5 g/l: 0	sehr gut, rasch	gut
CI—CH—CH—CH—CI	10 mg: 17 h x-o 5 mg: 16 h xx 1 mg: 16 h xx	keine	0,1 g/l: xx 0,2 g/l: xx 0,4 g/l: xx 0,6 g/l: x (6, 6, 7, 7)	unwirksam	sehr gut
CI—CH—CH—COOC,H,	10 mg: 109' x 17 h o 5 mg: 3 h x 17 h o 1 mg: 5 h xx 17 h xx	keine	0,5 g/l: xx 1 g/l: xx 2 g/l: xx 5 g/l: xx 10 g/l: o	gut, langsam	mässig

	Fliegentest	Gas- wirkung	Mottentest	Beurteilung Wirkung auf Fliegen Motten	Beurteilung ng auf Wirkung auf gen Motten
CH_3-CH O CH_3-CH O	10 mg: 17 h xx-o 5 mg: 17 h xx-o 1 mg: 17 h xx-o	keine	0,5 g/l: xx 1 g/l: xx 2 g/l: xx 4 g/l: x (7, 8, 10, 10) 8 g/l: o	mässig	mässig
0—CH=CH2	10 mg: 3h xx 16h x-o 5 mg: 3h xx 16h xx	vorhanden 3 h: x 16 h: o	5 g/l: xx 10 g/l: xx 20 g/l: xx 40 g/l: xx	ungenügend, Gaswirkung, sehr langsam	unwirksam
HO CH	10 mg: 5h xx 7h xx-x 5 mg: 9h x 22h xx-0 1 mg: 10h x	vorhanden 5 h: xx 9 h: xx-0	1 g/l: xx 2 g/l: xx 5 g/l: xx 10 g/l: xx 20 g/l: xx	ungenügend, Gaswirkung, langsam	ипwirkват
$CI \longrightarrow CH \longrightarrow CH$ O $CH_2 \longrightarrow CH = CH_2$	10 mg: 1h x 3h o 5 mg: 1h x 5h o 1 mg: 8h x	keine	1 g/l: xx 5 g/l: o 10 g/l: o	sehr gut, langsam	gut

Zeichenerklärung:

Fliegentest: xx Tiere normal

x Tiere zeigen Rückenlage

o Alle Tiere tot

Mottentest:

xx Von den angesetzten Versuchstieren überleben die Hälfte oder mehr.

x Von den angesetzten Versuchstieren sind mehr als die Hälfte eingegangen (Zahlen = Tote).

o Alle angesetzten Versuchstiere sind eingegangen.

Beurteilung.

Fliegenstest:

Wirkung bei 1 mg: sehr gut

Wirkung bei 5 mg: gut Wirkung bei 10 mg: mässig Mottentest:

Wirkung unter 1 g/l: sehr gut Wirkung bei 1-5 g/l: gut Wirkung bei 5-10 g/l: mässig Wirkung über 10 g/l: ungenügend.

Ein Mittel, das nach 10 Stunden noch keine Wirkung zeigt, wird als ungenügend bezeichnet.

Bei dieser Prüfungsmethodik wird weder die Wirkungsbreite, noch die wirksame Grenzkonzentration der einzelnen Verbindungen erfasst. So ist, wie in zahlreichen Versuchen festgestellt wurde, die Wirkungsbreite des DDT auf verschiedene Insektenarten bedeutend grösser als die der andern Verbindungen. Ferner wirkt das DDT auch, wie neuere Untersuchungen ergaben, auf Calliphora und andere Fliegen (Musca domestica, Stomoxys calcitrans, Lucilia caesar) noch in Konzentrationen von 0.01 v pro cm² Fläche tödlich.

J. R. Geigy A.-G.

59. Über das Glucofrangulin

von O. Schindler.

(11. II. 46.)

Wir berichteten vor kurzem¹) über die Isolierung eines Emodinbiosides aus der Rinde von Rhamnus Frangula, das als Acetat krystallisiert erhalten werden konnte. Im folgenden möchten wir über einige Versuche berichten, die der Aufklärung der Konstitution des Glucosides dienen sollten.

Durch Hydrolyse mit Mineralsäuren wird das Glucosid in das Aglucon Emodin III und den Zuckerteil gespalten. Letzterer zerfällt dabei in Glucose und Rhamnose. Die Glucose wiesen wir als Phenylglucosazon und als saures Zuckersaures Kaliumsalz nach. Die Rhamnose identifizierten wir nach Vergärung der Glucose als p-Nitro-

¹⁾ E. Seebach, O. Schindler, Helv. 29, 317 (1946).