

3. Wirksamkeitsunterschiede von 1:5000 darf man nicht auf verschiedenartige Technik eines Testes zurückführen, wenn dieser überhaupt den Anspruch auf Brauchbarkeit machen will. Auch bei der Auswertung des Follikelhormons verschwinden die bei Injektion in wässriger oder öliger Lösung beobachteten Unterschiede, wenn man, wie im vorliegenden Falle, eine protrahierte Injektionstechnik verwendet. Um den oben erwähnten Unstimmigkeiten in der physiologischen Eichung zu begegnen, sei noch ein Auswertungsresultat mitgeteilt, das nach unserer ersten Publikation an neuen Hormonzubereitungen ermittelt wurde:

Versuch vom 10. 12. 1931. Hormon F.P. 173°.

Gesamtdosis 1,2 γ.

Tage	1. Tag	2. Tag	3. Tag	4. Tag	5. Tag
Injectionen ..	0,3 γ	0,3 γ	0,3 γ	0,3 γ	—
Wachstum in % der Kämme	—	8,25 9,26 11,2	8,25 16,7 20,0	8,25 19,4 26,4	6,18 12,0 39,2
der einzelnen Tiere	—	—	6,45	10,5	8,06 12,1
	—	—	14,8	10,9	29,7 28,1

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerische Chemische Gesellschaft.

Wintertagung am 27. Februar 1932 im chemischen Institut der Universität Zürich.

Vorsitzender: Prof. Dr. Briner, Genf.

Im Bericht über die Helvetia Chimica Acta, den Prof. Fichter erstattete, kam die günstige Lage der Zeitschrift durch eine Erhöhung der Auflage von 1500 auf 1600 Exemplare zum Ausdruck. Die Zeitschrift soll die wissenschaftlich-chemische Produktion der Schweiz zusammenfassen, deswegen können Arbeiten von Ausländern nur berücksichtigt werden, soweit sie in der Schweiz ausgeführt oder vorgetragen worden sind. — Prof. Naegele (Zürich) wurde für seine Leistungen auf dem Gebiet der Naturstoffe die Alfred-Werner-Medaille verliehen. — Zum Präsidenten für das Jahr 1932 wurde Prof. H. v. Diesbach, Freiburg (Schweiz) gewählt. —

H. Wieland, München: „Zur Kenntnis der dehydrierenden Enzyme.“

Im lebenden Körper bildet die enzymatische Hydrolyse nur den Auftakt für den Angriff der dehydrierenden, den Wasserstoff verschiebenden Enzyme, der Hydrokinasen. Vortr. stützt mit neuen Argumenten seine alte These, daß die biologische Oxydation ein Dehydrierungsvorgang ist, bei dem Wasserstoff aktiviert wird. Dem Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor kommt keine Sonderstellung zu, da er in dieser Eigenschaft durch chinoide Substanzen wie Methylenblau u. a. vertreten werden kann. Wegen der Labilität der Hydrokinasen im herausgetrennten Muskel höherer Tiere erstrecken sich die Versuche zunächst noch vorwiegend auf einzelliges Material. Bei der Mannigfaltigkeit der äußerst spezifischen Hydrolasen mußte von vornherein auch mit mehreren Hydrokinasen gerechnet werden, was experimentell bestätigt wurde:

Führt man in den Muskel eines soeben getöteten Tieres Bernsteinsäure ein, so wird sie der Reihe nach in Fumarsäure, Äpfelsäure, Oxalessigsäure und Brenztraubensäure umgewandelt. Wenn man mit dem Beginn des Versuches ein bis zwei Stunden wartet, ist der Muskel bereits so verändert, daß die Dehydrierung bei der Äpfelsäure hält macht. Demgegenüber wirkt das Scharding-Enzym der Kuhmilch überhaupt nicht auf Bernsteinsäure ein, obwohl es das Xanthin zu Harnsäure dehydriert und mit allen Aldehyden reagiert.

Die Frage, ob das Scharding-Enzym einheitlich ist oder aus mehreren Komponenten besteht, wurde auf reaktions-kinetischem Wege verfolgt, indem man die Geschwindigkeit bestimmte, mit der sich in einem Gemisch von Xanthin, Aldehyd, Enzym und Wasserstoffakzeptor die Reaktionen abspielen. Dabei kam man zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß in Gegenwart von Methylenblau vorwiegend das Xanthin und in Gegenwart von Chinon der Aldehyd verbraucht wird. Zur Bestimmung der Harnsäure bediente man sich des colorimetrischen Verfahrens mit Phosphorwolframsäure, das ausgezeichnete Werte gibt. Es tritt also keine absolute Enzymspezifität auf, sondern der Charakter der Reaktion wird durch die beteiligten Stoffe entscheidend beeinflußt. Außerdem spielen wahrscheinlich noch physikalische Einflüsse eine Rolle, denn von Kuhmilch, die einige Tage gestanden hat, wird das Xanthin energischer angegriffen als von frischer Milch. Der selbe Effekt tritt ein beim Schütteln oder beim Abkühlen auf 0°.

Bei der Untersuchung von Hefe traten Schwierigkeiten auf, weil das darin enthaltene Glykogen und andere Ballaststoffe den Zutritt der Reagenzien verhindern. Wenn man jedoch die

Hefe vorsichtig mit reinem Sauerstoff behandelt, erhält sie die Eigenschaft, mit Alkohol und Acetaldehyd zu reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur für den Aldehyd konzentrationsabhängig, für den Alkohol nicht. Wenn man den Oxydationsprozeß, durch den die intermediär entstehende Essigsäure bei 20° radikal zu Kohlendioxyd verbrannt wird, unterbricht, erhält man als Zwischenprodukt Bernsteinsäure, über deren weitere Umsetzungen im Muskel oben bereits berichtet wurde. Da die Essigsäure das Endprodukt vieler wichtiger biologischer Abbaureaktionen ist, bedeuten ihre Umsetzungen bis zur völligen Verbrennung einen notwendigen Abschluß dieser Abbaureihen. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen, neben der reichlich auftretenden Milchsäure im Muskel die Essigsäure nachzuweisen. Die Reaktionen werden dadurch noch komplizierter, daß die Zwischenprodukte im status nascens als aktivierte Moleküle auftreten, deren Verhalten sich noch nicht mit Sicherheit voraussagen läßt.

Aussprache. Rupe, Basel: In welchem Verhältnis stehen Glykogen und Milchsäure im ruhenden und im arbeitenden Muskel zueinander? Welche Rolle spielt die „Resynthese“? Wieland hält die Resynthese des Glykogens über die Zwischenstufe des Acetaldehyds für unwahrscheinlich.

Freudenberg, Heidelberg: Bei der Zersetzung von Acetessigester in Gegenwart von Insulin wird die Annahme aktivierter Acetonmoleküle notwendig. Bezuglich der Resynthese schließt sich Freudenberg der Auffassung des Vortragenden an.

Baur, Zürich: Bei der anodischen Oxydation von Essigsäure entsteht die Bernsteinsäure durch aktivierte Sauerstoff.

Fichter, Basel: Die Elektrolyse der Essigsäure liefert neben Bernsteinsäure Methan, das bei der Einwirkung von Hefe nicht beobachtet wurde.

Wieland, München: Aktivierter Sauerstoff tritt bei der Elektrolyse, nicht aber bei der biologischen Oxydation auf. Methan wurde bei Verwendung von Hefe nicht gefunden. —

W. N. Haworth, Birmingham: „Die Struktur des Inulins¹⁾.“

Die Formulierung des Inulins als substituiertes Polyäthylenoxyd²⁾ wird durch neue Versuche an sehr reinem Material durch schrittweisen Abbau bestätigt.

Aussprache. P. Karrer, Zürich. — Freudenberg, Heidelberg: Welches optische Verhalten zeigen die Abbauprodukte? Hat sich eine Entscheidung darüber treffen lassen, ob die Endvalenzen der Kette ein großes Ringmolekül oder ein Fadenmolekül formieren? —

B. Hepner, Warschau: „Über neue Purinderivate.“

Vortr. fügt seinen technisch durchführbaren Synthesen³⁾ von substituierten, pharmakologisch interessanten Purinderivaten einige neue hinzu. —

L. Ruzicka, Zürich: „Zur Kenntnis der Triterpene.“

Aus den Analysenwerten der Triterpene und ihrer Derivate geht nicht mit genügender Sicherheit hervor, wie viele Kohlenstoffatome in ihrem Molekül enthalten sind. Dr. Furter konnte durch genaue titrimetrische Molekulargewichtsbestimmungen die Sumaresinolsäure und die Siaresinolsäure in die C₃₀- und das Sapogenin in die C₃₁-Reihe einordnen. Die Oleanolsäure enthält 30 Kohlenstoffatome, nur ein aus *Viscum album* gewonnenes Präparat, das sonst die gleichen physikalischen Konstanten zeigt, nähert sich mehr der C₃₁-Reihe. Über die

¹⁾ Erscheint ausführlich in den *Helv. Chim. Acta*.

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 619.

³⁾ Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 123 [1932].

Zahl der Doppelbindungen entscheidet am sichersten die Reaktion gegen Tetranitromethan, deren Empfindlichkeit größer ist, als die der üblichen Reagenzien Brom und Kaliumpermanganat. Oberhalb 150° gelangen in einer neuartigen Apparatur genaue refraktometrische Messungen. Das aus fünf Ringen aufgebauten Kohlenstoffgerüst zerfällt beim Dehydrieren mit Selen in verschiedene methylierte Naphthaline. —

Vorsitzender: H. v. Diesbach, Freiburg (Schweiz).

K. Freudenberg, Heidelberg: „Über die Struktur der Methylcellulose.“

Das Di-, Tri- und Tetrasaccharid der methylierten Glucose sind kristallisierende Verbindungen, deren Linksdrehung mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt und in geringe Rechtsdrehung übergeht. Extrapoliert man die Kurve der molekularen Drehung in der Richtung auf die höheren Polysaccharide, so trifft man genau den Punkt, den die stark rechtsdrehende methylierte Cellulose als Polysaccharid mit unendlich vielen Gliedern einnimmt. Unter der Voraussetzung, daß die optische Superposition gültig ist, gibt die Methode einen Anhaltspunkt für die Struktur der Cellulose, deren Molekül aus polysaccharidartig verknüpften Glucosefäden besteht, die nicht nebenvalezmäßig untereinander verbunden sind. Für die Stärke haben sich ähnliche Verhältnisse ergeben, nur gelang es nicht, die einfacheren Polysaccharide wie bei der Cellulose kristallisiert zu erhalten. —

G. Schwarzenbach, Zürich: „Die Frage nach der Acidität in nicht wässriger Lösungen“.

Aussprache. Baar, Zürich: Sind die Kontaktpotentiale berücksichtigt worden? —

P. Ruggli, Basel: „Über Disulfosäuren der Stilben- und Tolanreihe.“

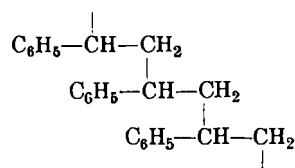
Ausgehend von der p,p'-Dinitrostilben-o,o'-disulfosäure stellte Vortr. die entsprechende Dinitrotolandisulfosäure und Dinitrodesoxybenzoindisulfosäure dar. Durch Reduktion entstehen die Aminoderivate, durch Entazotierung die freie Stilben- und Tolandiulfosäure. Bei der Halogenierung tritt leicht Lactonbildung ein. Die Lactone verhalten sich bei der Aufspaltung teilweise verschieden. Vor allem wurden die Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen sorgfältig studiert, um ihre Konstitution sicherzustellen. —

E. Baar, Zürich: „Die Phasendiagramme der Systeme Kieselsäure-Kohle und Tonerde-Kohle.“

Im Stoffgemisch Kieselsäure-Kohle kommt man bei niederen Drucken durch Temperaturerhöhung zunächst zu einem Gemisch von Kieselsäure und Siliciumcarbid; über die Phase des Siliciumcarbids wird bei höherer Temperatur die Phase des reinen, geschmolzenen Siliciums erreicht. Steigert man den Druck, so tritt als Zwischenprodukt noch eine Verbindung auf, die Sauerstoff, Silicium und Kohlenstoff enthält, das Silicikon. Für die technische Darstellung von Aluminium aus Tonerde und Kohle empfiehlt sich die Anwendung höherer Drucke. Man erhält auf diese Weise das reine Metall über die Carbidserie, während die Darstellung des Aluminiums bei niederen Drucken leicht zu Komplikationen führt. —

R. Signer, Freiburg i. Br.: „Über Raman-Spektren hochpolymere Stoffe.“

Gereinigte, hochpolymere Stoffe sind der Raman-Spektroskopie zugänglich. Am Beispiel des festen Polystyrols zeigte Vortr., daß das Raman-Spektrum dieser Verbindung im Einklang mit der Formel Staudingers keinen Hinweis auf das Vorhandensein von olefinischen Doppelbindungen gibt:



E. Cherbulez, Genf: „Über ein neues Puringlucosid.“

Ribose liefert mit 2-Oxy-6-aminopurin ein Adenosin und mit 6-Oxy-2-aminopurin ein Guanosin. Beide Verbindungen zeigen nur geringe Unterschiede, so daß ihr Gemisch bisher für das reine Guanosin gehalten wurde. Vortr. klärt durch Isolierung des reinen Adenosins diesen Irrtum auf. —

⁴⁾ Vgl. Helv. Chim. Acta 13, 870, 896 [1930]; 14, 1069 [1931].

Basler Chemische Gesellschaft.

Sitzung vom 25. Februar 1932.

Prof. Sachs, Heidelberg: „Serologische Analyse und biochemische Forschung.“

Mit der Antigen-Antikörperreaktion sind, seitdem E. v. Behring die Antitoxine entdeckte, eine Reihe von Fragen biologischer Natur gelöst worden, denen man auf chemischem Wege nicht beikommen konnte. Die Blutserumveränderungen, die im Körper des lebenden Tieres zurückbleiben, wenn man Bakterien oder andere fremde Eiweißarten einführt, sind außerordentlich charakteristisch. Landsteiner fand, daß sich in Verbindung mit Eiweiß sogar optische Antipoden voneinander durch ihre Antikörperreaktion unterscheiden lassen, was dadurch besonders bemerkenswert ist, daß die optisch aktiven Formen wahrscheinlich stofflich gar nicht in dem Antikörper enthalten sind.

Die Entwicklung geht nun dahin, die Reagensglasmethode, die sich durch ihre Einfachheit empfiehlt, nach zwei Richtungen hin zu vervollkommen. Auf der einen Seite sucht man von dem Eiweiß als Substrat für den einzuspritzenden Stoff, das mit ihm das Antigen bildet, unabhängig zu werden, auf der anderen Seite zieht man nicht nur wie früher die grobsinnliche kolloidchemische Fällung heran, sondern nach dem Vorgang von Landsteiner erfaßt man auch die Wirkungen, die rein chemisch ohne Bildung eines Niederschlags erfolgt sind. Besondere Beachtung findet die chemische Zusammensetzung der Antigene, die sich bisher in einen alkohollöslichen Bestandteil und in Eiweiß zerlegen ließen, das auch durch Polysaccharide ersetzbar ist. Durch Kuppeln von Serum mit Lecithin, Cholesterin, bestrahltem und unbestrahltem Ergosterin (Bergger) wurden künstliche Antigene aufgebaut, deren Spezifität sehr scharf ist. Wie bei dem klassischen Beispiel des Linseneiweiß, das von Uhlenhut untersucht wurde, zeigen die Lecithine aus dem Vorder- und Hinterlappen der Hypophyse, aus Hirn, Herz und Leber usw. ihre Herkunft deutlich an. Die Organspezifität bleibt sogar beim Kochen erhalten. Viel labiler ist die Artsspezifität, die durch Kochen zerstört wird. Die merkwürdige Auswahl, die sie bei Tieren und in den Blutgruppen beim Menschen trifft, ist noch nicht exakt deutbar. Auch über die Wirkung des Antigens im Blutserum läßt sich heute noch nichts Endgültiges sagen. —

Aussprache. Doerr, Basel: Im Basler Institut für Hygiene wurde gemeinsam mit H. Erlenmeyer untersucht, ob eine stoffliche Beziehung zwischen Antigen und Antikörper besteht. Prüfungen mit einem nach Landsteiner aus diazotiertem Atoxyl hergestellten Antigen ergaben, daß der spezifische Antikörper keine mit den empfindlichsten Methoden nachweisbaren Mengen von Arsen enthielt. Des weiteren wurde, einer Anregung von Erlenmeyer folgend, das serologische Differenzierungsvermögen von physikalisch ähnlichen Verbindungen geprüft, da ja physikalische Verschiedenheit bei chemischer Identität (Spiegelbildisomerie) zur Bildung verschiedener Antikörper führt. Physikalisch nicht verschiedenen im weiteren Sinne sind nun sogen. isostere Stoffe, wie sie sich z. B. aus dem Grimmschen Verschiebungssatz ergeben. Geprüft wurde die Antikörperbildung mit Antigenen, die aus den Diazoverbindungen von p-Amidodiphenyl-äther, -amin und -methan hergestellt wurden. Die erhaltenen Antikörper gaben mit allen drei Seren in allen Kombinationen die gleiche positive Reaktion, d. h. die Gruppen —O—, —NH— und —CH₂— können serologisch in diesen Verbindungen nicht differenziert werden.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Berliner Naturakademie.

(Kostenlose Vorlesungen und Übungen für erwerbslose Akademiker.)

Aus dem Vorlesungsverzeichnis:

Medizinische Fakultät:

Priv.-Doz. Dr. H. Bernhardt: „Hormone und Vitamine.“ (Fr. 18—19 Uhr; Beginn: 29. April.) — Prof. Ronai: „Physikalische Chemie und Kolloidchemie für Biologen und Lehramtskandidaten.“ (So. 10—11 Uhr, Charité, Pathologisches Institut; Beginn: 30. April.)

Philosophische Fakultät:

Prof. Bodenstein gewährt kostenlose Teilnahme an seinen regulären Vorlesungen. (Physikalische Chemie I: