

sei im wesentlichen gleichartig und unterscheidet sich nur quantitativ, vor allem aber in einer unterschiedlichen Wirkungsdauer, bzw. in einem verschiedenen schnellen Wirkungseintritt. Vortr. bestätigte seine These mit einem großen experimentellen Material. Als gemeinsamen Wirkungsmechanismus der Corticosteroide stellte er den Schutz oder die Aktivierung der SH-Gruppen-haltigen Fermente durch die reduzierende  $\alpha$ -Ketoalkohol-Gruppe der Corticosteroide zur Diskussion. Am nächsten Tag handelte Fellinger (Wien) die Pathophysiologie, Bähner (Heidelberg) die klinischen Funktionsproben des Hypophysen-Nebennierenystems ab. Am dritten Tag schließlich sprach Heilmeyer (Freiburg) über die allgemeine Klinik dieses Systems und Weißbecker (Freiburg) über die Therapie mit Cortison und ACTH. Diese Vorträge waren

für den Kliniker bestimmt<sup>1)</sup>. Das „Symposion“ fäste den Beschuß, eine deutsche endokrinologische Gesellschaft zu gründen, die aber keine Tagung, sondern nur „Symposien“ abhalten will. Prof. Jores, Med. Klinik Hamburg-Eppendorf, hat die Gründung dieser Gesellschaft in die Hand genommen. St. [VB 390]

<sup>1)</sup> Die Vorträge und Diskussionsbemerkungen werden als Buch im Springer-Verlag erscheinen.

### Berichtigung

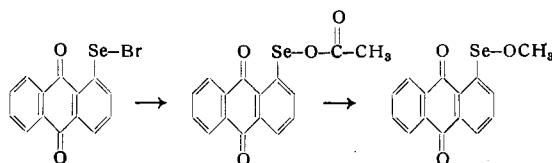
In dem Vortrag „Neuere Ergebnisse der Hydridforschung“ von E. Wiberg, diese Zeitschrift 64, 354 [1952], muß es in der 2. Textzeile richtig heißen: „metallisch oder kovalent“.

## Rundschau

**Die Darstellung neuer Komplexverbindungen des 2-wertigen Germaniums**,  $\text{GeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeCl}_2$ ,  $3\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$ , beschreibt D. A. Everest. Sie ähneln den entspr. Sn-Verbindungen. Durch Einwirkung von trockenem Methylamin auf  $\text{GeJ}_2$  entstand über eine schön rote Zwischenverbindung, vielleicht  $\text{GeJ}_2 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ , eine gelbe Substanz der Zusammensetzung  $\text{GeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_2\text{CH}_3$ , die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich war, sich zwischen  $190-200^\circ$  zersetzte und mit Wasser  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  und  $2 \text{NH}_3\text{CH}_3\text{J}$  gab. Das Doppelsalz  $\text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeCl}_2$  wurde durch Erhitzen von frischgefälltem  $\text{GeO}_2$  in 6n HCl und 50 proz. unterphosphoriger Säure kristallisiert erhalten ( $\text{Fp } 124^\circ$ ).  $3 \text{Ge}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{GeBr}_2$  entstand analog mit 36 proz. HBr ( $\text{Fp } 129^\circ$ ). Beide Verbindungen bildeten sich unabhängig vom Mengenverhältnis der unterphosphorigen Säure und der Halogenwasserstoffsäuren. Sie waren in Luft ziemlich beständig, wurden durch Wasser zu  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  hydrolysiert und durch konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure zu  $\text{GeO}_2$  oxydiert. (J. Chem. Soc. [London] 1952, 1670). —Ma. (597)

**Über die Darstellung und Eigenschaften von Telluritgläsern** berichtet J. E. Stanworth. Telluritgläser wurden bislang kaum untersucht. Die Systeme  $\text{BaO}-\text{TeO}_2$  und  $\text{PbO}-\text{TeO}_2$  zeigten ungewöhnliche physikalische Eigenschaften. Ein Glas der Zusammensetzung  $\text{BaO}-5 \text{TeO}_2$  besaß einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $19 \cdot 10^{-6}$ , eine Deformationstemperatur von  $325^\circ$  und einen Brechungsindex von  $2,08 (\lambda 5780 \text{ Å})$ .  $\text{PbO}-5 \text{TeO}_2$  von  $17,7 \cdot 10^{-6}, 280^\circ, 2,25$ . Aus 3 Komponenten bestehende Gläser der Systeme  $\text{TeO}_2-\text{PbO}-\text{Li}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{O}, \text{BaO}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{GeO}_2, \text{V}_2\text{O}_5, \text{C}_2\text{B}_5\text{O}_8, \text{TiO}_2, \text{MoO}_3, \text{WO}_3$  und  $\text{ZnF}_2$  wiesen für oxydatische Gläser ungewöhnlich hohe Ausdehnungskoeffizienten neben niedrigen Deformationstemperaturen und teilweise sehr großen Dichten auf. Besonders interessant waren Infrarotdurchlässigkeit und die dielektrischen Eigenschaften der Telluritgläser. Es wurden zahlreiche Sorten mit Dielektrizitätskonstanten von 25 bis 30 und solche mit sehr niedriger Infrarotabsorption bis zu Wellenlängen von  $5,5 \mu$  hergestellt. (Nature [London] 169, 581 [1952]). —Ma. (551)

**Selenensäure-ester** stellte erstmalig W. Jenny durch Einwirkung von Alkoholen auf Anthrachinon-1-selenacetat her; dies wird aus dem entspr. Selenbromid mit Silberacetat erhalten. Je nach dem Lösemittel, in dem man die Umsetzung ausführt, kristallisierten der Methyl- ( $\text{Fp } 178/79^\circ$ ), Äthyl- ( $\text{Fp } 145/46^\circ$ ), Iso-Propyl- ( $\text{Fp } 145^\circ$ ) oder n-Butyl-ester ( $\text{Fp } 78$  und  $87^\circ$ ) in roten Nadeln aus. Beim Lösen in alkoholischen Alkalien erhält man die grünen, in Wasser blauen, Salze der Selensäure. Wasser zerstört die Ester nicht.

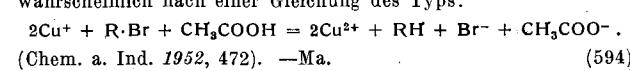


(Helv. Chim. Acta 35, 845 [1952]). —J. (599)

**Die Existenz von monomerem Eisen(III)-laurat** in nichtpolarem Lösungsmittel, einem neuen Typ von Metallseifen, wiesen S. M. Nelson und R. C. Pink nach. Metallseifen bilden in nichtpolaren Solventien zwei Aggregationstypen: die meisten ein- und zweiwertigen Seifen liegen in Form großer, durch Dipolassoziation zusammengehaltener Komplexe, die dreiwertigen Al-Verbindungen als basische Mono- und Di-Seifen, die eine polymere, durch Metall-Sauerstoff-Koordinationsbindungen oder H-Brücken bedingte Struktur aufweisen, vor. Eisen(III)-laurat gehört keinem dieser Typen an. In genügend verdünnten Toluol-Lösungen ist es monomer, in konzentrierteren dimer dispergiert. Es stellt die neutrale Triseife dar. Die fehlenden OH-Gruppen lassen eine „Polymerisation“ analog wie bei den Al-Seifen nicht zu. Die durch

die drei Kohlenwasserstoff-Ketten erhöhte Löslichkeit drängt die Aggregation zu größeren Komplexen zurück und ist über das Dimere hinaus, möglicherweise infolge sterischer Hinderung, anscheinend nicht realisierbar. (Nature [London] 169, 620 [1952]). —Ma. (554)

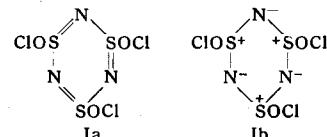
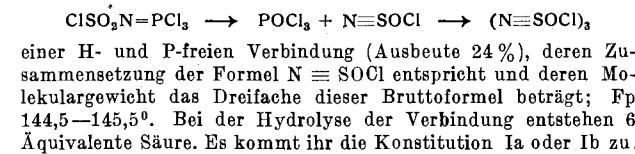
**Eine Enthalogenierungsmethode mit einem Kupfer(I)-acetat-Pyridin-Komplex** geben W. G. H. Edwards und R. G. Stewart an. 5-Jod- oder 5-Bromacenaphthen liefern bei Einwirkung von Cupfer(I)-acetat/Pyridin in 60 proz. Ausbeute Aacenaphthen. An Stelle des schwerer zugänglichen Cuproacetats kann mit dem gleichen Erfolg eine Mischung von Cuprooxyd und der berechneten Menge Acetanhydrid angewandt werden. Unter den gleichen Bedingungen geben 1-Bromnaphthalin, Brom- und Chlorbenzol Naphthalin und Benzol (60 % Ausbeute). Die Reaktion verläuft wahrscheinlich nach einer Gleichung des Typs:



**Eine Synthese von Ortho-ameisensäureestern** geben E. R. Alexander und H. M. Busch an. Da Orthoameisensäure-äthylester und Alkohole ein Gleichgewicht bilden, ist es möglich, durch Entfernung des entstandenen Äthylalkohols das Gleichgewicht

$1 \text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{n-C}_3\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{HC}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 + 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  weitgehend nach rechts zu verschieben. Zur Darstellung der Orthoformate werden die Mischungen auf  $79^\circ$  erhitzt (24 h) und die Alkohol-Dämpfe über eine Fraktionierkolonne entfernt. Die Ausbeuten liegen zwischen 74 bis 95 %. Folgende Orthoester wurden neu hergestellt: sec-Butyl- ( $\text{Kp } 115^\circ/23 \text{ mm}$ ), n-Amyl- (101 bis  $103^\circ/0,3 \text{ mm}$ ), n-Hexyl- (127 bis  $128^\circ/135 \text{ mm}$ ), Benzyl- ( $n_D^{20} 1,5645$ ). Bei dem Versuch der Darstellung von Isopropyl- und t-Butyl-ortho-ameisensäureester trat keine Umlagerung ein. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 554 [1952]). —Ma. (555)

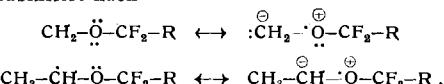
**Die Darstellung von Sulfanurchlorid, dem ersten Derivat der hypothetischen Sulfansäure**, beschreibt A. W. Kirssanow. Beim Erhitzen der vom Autor erstmalig erhaltenen Verbindung  $\text{ClSO}_2\text{N-PCl}_3$  ( $\text{Fp } 35-36^\circ$ ) (J. Allg. Chem. 22, 88 [1952]) im Vakuum auf  $118-119^\circ$  werden ca. 0,92 Mol  $\text{POCl}_3$  abgespalten unter Bildung



Sie ist demnach ein S-Analogon des Cyanurchlorids. Daneben entsteht in ca. 18,5 proz. Ausbeute eine Verbindung von  $\text{Fp } 47,5^\circ$ , die wahrscheinlich das geometrische Isomere von I darstellt. (J. Allg. Chem. (russ.) 22, 81 [1952]). —Ma. (552)

**Die direkte Chlorierung fluorierter aliphatischer Äther** des Typs  $\text{ROCF}_2 \cdot \text{CX}_2\text{H}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$  oder  $\text{H}$ ) im Licht untersuchten J. D. Park, D. M. Griffin und J. R. Lacher. Sie fanden, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Henne an fluorierten Kohlenwasserstoffen, daß das Chlor an das der  $\text{CF}_2$ -Gruppe entfernte Kohlenstoff-Atom tritt. Die geringe Reaktionsfähigkeit der H-Atome in  $\beta$ -Stellung zur Fluoräthyl-Gruppe läßt sich durch den induktiven Effekt des Fluors erklären: Dadurch werden die H-Atome ionisiert. Außerdem werden die Ra-

dikale, die durch Abspaltung von Wasserstoff von einer Methyl-Gruppe entstehen, oder auch von der  $\alpha$ -Stellung der Äthyl-Gruppe, resonanzstabilisiert nach



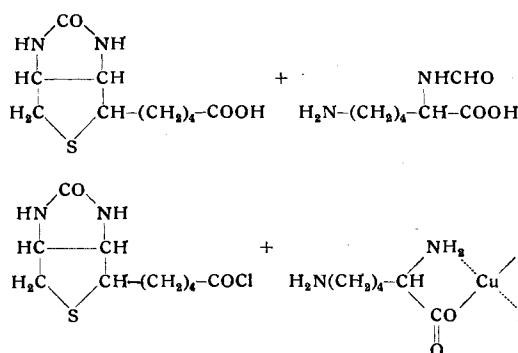
Es entstehen also Chlormethyläther, die erstaunlich stabil sind gegen Wasser, 96 proz. Schwefelsäure, Grignard-Reagens und Natrium.

Aus	entsteht	Kp °C	mm	Fp °C	$n_{D}^{20}$
$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFHCl}$	$\text{ClCH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFHCl}$	104,5	624	—	1,3768
$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFH}_2$	$\text{ClCH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFH}_2$	85	628	-51	1,3514
$\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CF}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CF}_2\text{H}$	72	626	-78	1,3311
$\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFHCl}$ und $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFHCl}$	$\text{ClCH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CF}_2\cdot\text{CFHCl}$	80	100	—	1,3935
		59	100	—	1,3776

(J. Amer. Chem. Soc. 74, 2292 [1952]). — J. (601)

Die quantitative Aminosäure-Analyse an Ionen-Austauschersäulen gelang C. H. W. Hirs, St. Moore und W. H. Stein. Das Hydrolysat von 2,5 g Rinderserum-Albumin wird an Ammonium-Dowex-50 in Säulen von 7,5 cm Durchmesser unter Verwendung von Ammonium-acetat oder Ammonium-formiat-Puffern verschiedener Ionenstärke und Wasserstoffionen-Konzentration getrennt. In einzelnen Fällen wurde dem Eluens Alkohol zugesetzt, um schärfere Trennung zu erzielen. Man erhält zunächst die basischen Aminosäuren, dann an schwach basischem Austauscher die sauren Aminosäuren, an den beiden anschließenden Dowex-50-Kolonnen werden die neutralen Aminosäuren getrennt. Die Puffer können durch Sublimation bei 40° im Ölumpenvakuum entfernt werden. Man erhält die L-Aminosäuren zu 60 % analysenrein. Tryptophan wird bei der Hydrolyse mit Säure zerstört, Cystin teilweise racemisiert. (J. biol. Chemistry 195, 669 [1952]). — J. (545)

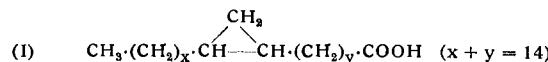
**Biocytin**, die Form, in der Biotin in zahlreichen biologischen Flüssigkeiten auftritt, wurde von L. D. Wright, H. R. Skeggs, K. Folkers und Mitarbeitern aus Hefe-Extrakt kristallisiert gewonnen und durch die modernen Analysen-Verfahren identifiziert. Aus 50 kg extrahierten sie 3,7 mg Biocytin, Fp 228/320°. Durch Säurespaltung wurden Biotin und L-Lysin erhalten, das mit der  $\epsilon$ -Amino-Gruppe an das Biotin gebunden ist. Synthetisches  $\epsilon$ -N-Biotinyl-L-lysin, das durch Umsetzen von Biotin mit  $\alpha$ -N-Formyl-L-lysin und nachfolgende Hydrolyse der Formyl-Gruppe oder durch die Reaktion von Biotinsäurechlorid mit dem Kupfer-Komplex des L-Lysins erhalten wurde, ist chemisch und biologisch identisch mit dem Biocytin aus Hefe. Es hemmt in gleicher Weise die Wirkung des Homobiotins, verbindet sich mit Avidin und stimuliert die Asparaginsäure-Desaminase. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 1996ff. [1952]). — J. (540)



## Literatur

**Elektrochemie.** Theoretische Grundlagen und Anwendungen, von G. Milazzo. Neubearbeitung der ersten italienischen Auflage, ins Deutsche übertragen von W. Schwabl. Verlag Springer, Wien 1952. X u. 419 S., 108 Abb., 100 Tabellen. Ganzln. DM 36.—. Das vorliegende, in 12 Hauptabschnitte gegliederte Buch stellt — in einer sehr guten Übersetzung von Schwabl — eine völlige Neubearbeitung der italienischen 1. Auflage dar. Der Verfasser bezeichnet im Vorwort als Zweck seines Buches, „die Grundlagen der Elektrochemie dem Leser in einer möglichst einfachen und auch für den Nichtspezialisten verständlichen Form zu vermitteln, es solle sich als Lehrbuch eignen, zugleich aber ein praktischer Ratgeber sein“.

Eine neue Fettsäure, **Lactobacillus-Säure**, wurde von Hofmann, Lucas und Sax in *Lactobacillus arabinosus* entdeckt. Sie besitzt eine ungerade Anzahl von C-Atomen (Bruttoformel  $C_{19}H_{38}O_2$ ) und stellt damit die 3. bis jetzt in der Natur aufgefundenen Fettsäure mit der ungewöhnlichen Anzahl von 19 C-Atomen dar. Die erste  $C_{19}$ -Fettsäure: Tuberkulostearinsäure ( $C_{19}H_{38}O_2$ ) war bereits vor über 20 Jahren von Anderson und Chargaff (J. biol. Chemistry 85, 77 [1929]) isoliert worden. Die zweite: Stereulsäure ( $C_{19}H_{34}O_2$ ), enthält einen Cyclopropen-Ring<sup>1</sup>), während in Lactobacillus-Säure ein Cyclopropan-Ring vorhanden ist. Für ihre Konstitution stehen noch verschiedene Möglichkeiten offen, die sich durch die allgemeine Formel (I) ausdrücken lassen:



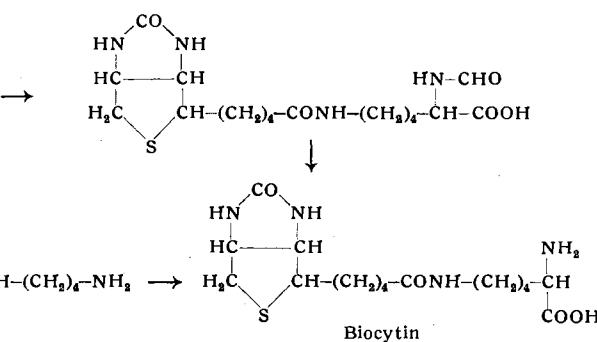
Synthetisch dargestellte Säuren mit  $x = y = 7$  und  $x = 5, y = 9$  sind zwar in ihren Eigenschaften der natürlichen Säure äußerst ähnlich, aber keine der beiden ist identisch mit ihr. — Da Lactobacillus-Säure 30 % der Gesamt-Fettsäuren von *L. arabinosus* ausmacht und auch in *L. casei* (10 %) vorkommt, vermuten die Autoren eine wichtige Rolle des Cyclopropan-Rings im Stoffwechsel der Milchsäurebakterien. (J. biol. Chemistry 195, 473 [1952]). — Mö. (560)

**Pectin-depolymerase**, ein neues Exoenzym von *Neurospora*, das von E. Roboz, R. W. Barrat und E. L. Fatum isoliert wurde, hydrolysiert Uronid-Bindungen und spaltet Pektin zu einem niedermolekularen Polyuronid. Dies ist ein weißes in Wasser leicht lösliches Pulver, hat ein Molgew. von 4000, vermutlich ein Multiples von 1300, wie die Endgruppen-Bestimmung ergab und ist elektrophoretisch 90 % homogen,  $[\alpha]_D^{20} + 146/48^0$ . Es ist vermutlich ein Grundbaustein des Pektins; die Ausbeute beträgt 50 %. Die Eigenschaften des Enzyms sind in der Tabelle zusammengestellt und mit denen einiger verwandter Fermente verglichen.

	Pectin-depolymerase	Polygalacturonase	Pectolytischer Faktor aus Tomaten
pH-Optimum	5,5—6,0	3,5	4,5
max. Stabilität	pH 6,0	< pH 6	< pH 6
Inaktivierung	70° C (1 Std.)	Polyuronid	100° C (2 h)
bei Endprodukt		Galacturon-säure	Galacturon-säure, nur in Gegenwart von Methylesterase

(J. biol. Chemistry 195, 459 [1952]). — J. (546)

<sup>1)</sup> Vgl. diese Ztschr. 64, 286 [1952].



Tatsächlich fehlt nach der Ansicht des Referenten ein nicht zu umfangreiches Lehrbuch der Elektrochemie, welches den neuesten Stand berücksichtigt, gleichzeitig aber insbes. auch für den Studierenden und den Chemiker der Praxis verständlich genug geschrieben ist; eine zwar sehr dankenswerte, aber nicht leicht zu lösende Aufgabe, die immer Wünsche von irgendeiner Seite offen lassen wird.

Auch wenn man nicht in allen Punkten mit der Darstellung einverstanden sein wird, kann man wohl sagen, daß Milazzo das sich gesetzte Ziel weitgehend erreicht hat.

Es ist zu begrüßen, daß das Buch mit einer kurzen Einführung in die thermodynamischen Grundlagen beginnt, schon weil dann