

Tabelle 12. Zusammenhang zwischen physikalischen Eigenschaften und Polymerisationsgrad von Cellulosen.

Cellulosen	Polymerisationsgrad	Länge der Moleküle in Å	Aussehen	Faser- und Filmbildung	Löslichkeit	Viscosität 1proz. Lösungen	Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLE-schen Gesetz bei 1proz. Lösungen
Niedermolekulare Oligosaccharide γ -Cellulosen	1—10	bis 50	Kristallpulver, verreibbar	keine	ohne Quellung leicht löslich	niederviscose Sol-Lösungen	keine
Hemikolloide β -Cellulosen	10—50	50—250	pulvrig	gering, spröde Filme	ohne Quellung löslich	etwas viscose Sol-Lösungen	keine
Mesokolloide α -Cellulosen (Kunstseiden, Cellophan)	50—500	250 bis 2500	faserig	gut, mit steigendem Polym.-Grad zunehmende Festigkeit	unter geringer Quellung langsam löslich	viscose Gel-Lösungen	geringe
Eukolloide (Fasercellulosen)	>500	>2500	langfaserig, fibrillärer Feinbau	sehr gut, große Festigkeit	unter starker Quellung langsam löslich	sehr hochviscose Gel-Lösungen	starke

die einen besitzen Fadenmoleküle, die anderen kugelförmige Moleküle.

Diese mannigfaltige Gestalt der Makromoleküle der Polysaccharide und Albumine bedingt die verschiedenen Funktionen dieser Stoffe im lebenden Organismus und wird von diesem entsprechend ausgenutzt. So finden wir als Gerüststoff der Pflanzen die Cellulose und als ähnliche Substanzen im tierischen Organismus die Eiweißstoffe der Sehnen, die aus Fadenmolekülen aufgebaut sind und daher die Festigkeitsfunktionen übernehmen können. Von der Cellulose ist zudem bekannt, daß sie ein einaggregativer Stoff ist und als solcher nur im festen Zustand existenzfähig¹. Dagegen haben die Stoffe, die der Ernährung direkt oder indirekt dienen und somit transportabel sein müssen, kugelförmige Moleküle; ihre Lösungen sind niederviscos und daher leicht im Organismus beweglich. Hierher gehören Glycogen und viele Eiweißstoffe. In der folgenden Tabelle 13 ist nochmals das unterschiedliche Verhalten der beiden Gruppen bei Polysacchariden und Proteinen zusammengestellt im Hinblick auf die Wichtigkeit desselben für das biologische Geschehen.

Aus diesem Vergleich erhellt die große Bedeutung der Gestalt der Moleküle für die makromolekulare Chemie, eines Faktors, der in der nieder-

¹ Cellulose wird nur unter Salz- oder Komplexbildung gelöst. Über einaggregative Stoffe, vgl. H. STAUDINGER, Liebigs Ann. 474, 168 (1929).

Tabelle 13. Kugel- und fadenförmige Polysaccharide und Eiweißstoffe.

	Sphärokolloide	Linearkolloide
Kohlehydrate	Glycogen und Derivate	Cellulose und Derivate
Eiweißstoffe	Ovalbumin, Hämoglobin, Myogen	Collagen, Myosin, Ovoglobulin
Aussehen im festen Zustand	pulvrig	faserig, zäh
Quellungsvermögen	quellen nicht	quellen stark
Viscosität einer 1proz. Lösung	niederviscose Sol-lösungen, gehorchen dem HAGEN-POISEUILLE-schen Gesetz	hochviscose Gel-lösungen, Abweichungen vom HAGEN-POISEUILLE-schen Gesetz
Osmotischer Druck	p/c -konstant	VAN 'T HOFF'sches Gesetz gilt nicht.

molekularen Chemie in der Regel vernachlässigt werden kann. Die Größe der Moleküle bedingt eine Fülle von Baumöglichkeiten und chemischen Reaktionen, die Form eine große Mannigfaltigkeit der physikalischen Eigenschaften. So bilden Chemie und Physik der Makromoleküle die notwendigen Grundlagen zum Verständnis des biologischen Geschehens.

Kurze Originalmitteilungen.

Für die kurzen Originalmitteilungen ist ausschließlich der Verfasser verantwortlich.

Hormonale Kontrolle der Pupariumbildung bei Fliegen.

Experimente mit der Drosophilamutante „lethal-giant“ (= lgl) führten zur Auffindung eines bisher unbeachteten Organs, das als „Verpuppungsdrüse“ arbeitet. Die lgl-Larven bilden das Puparium nur mit großer Verzögerung oder auch gar nicht¹. Verschiedene Gewebe aus genetisch normalen Larven wurden in letale Larven implantiert, um zu untersuchen, ob sie die Pupariumbildung des Wirtes beeinflussen können. Einzig ein kleines Organ, das dorsal über dem Ge-

hirn liegt und dem von WEISMANN¹ für Calliphora beschriebenen „Ring“ entspricht, löste die Pupariumbildung der Letalen aus². Das Gehirn selbst ist wirkungslos. Für das hormonspendende Organ wird der Name „Ringdrüse“ vorgeschlagen.

Es war nun zu untersuchen, ob sich die Tätigkeit der Ringdrüse auch an genetisch normalen Larven nachweisen läßt. Experimente, die ich unter Mitarbeit von Herrn cand. phil. JAMES NEEL ausführte, ergaben folgendes:

¹ E. HADORN, Proc. Soc. exper. Biol. a. Med. 36 (1937).

¹ A. WEISMANN, Z. Zool. 14 (1864).

² E. HADORN, Proc. nat. Acad. Sci. U. S. A. 23 (1937).

1. Ringdrüsen aus verpuppungsreifen Larven von *Drosophila melanogaster* wurden implantiert (Methode: Ephrussi-Beadle) in jüngere Larven der gleichen Art. Sie bewirken dort verfrühte Pupariumbildung. Sind z. B. die Wirte zur Zeit der Operation 72 Stunden alt (nach Eiablage), so erfolgt die Pupariumbildung 12—16 Stunden nach der Implantation, während sich die unbehandelten Kontrollen erst nach 32 bis 40 Stunden verpuppen.

2. Werden drei reife Ringdrüsen implantiert, so bilden die jungen Wirtslarven die Puparien früher als nach Implantation von nur einer Ringdrüse (Konzentrationseffekt).

3. Die implantierte Ringdrüse beschleunigt einzig die Pupariumbildung; die Entwicklung der Imaginalscheiben wird nicht beeinflusst (organspezifische Wirkung). Erfolgt die experimentell ausgelöste Pupariumbildung allzu früh, d. h. vor Ablauf des vierten Zuchtages (bei 25°), so kommt es zu keiner Imaginalentwicklung.

4. Reife Ringdrüsen von *Drosophila melanogaster* vermögen verfrühte Pupariumbildung bei der langsamer sich entwickelnden *Drosophila Hydei* auszulösen. Die reife Ringdrüse der Fleischfliege *Lucilia* ist wirksam in jungen *Drosophila melanogaster*-Larven (artenspezifische Wirkung).

5. Letale Bastardmännchen der Kombination *Drosophila melanogaster* × *Drosophila simulans* reagieren auf implantierte Ringdrüsen von *Drosophila melanogaster* mit schneller Pupariumbildung, während die unbehandelten Kontrollen noch tagelang als Larven weiterleben.

Nachdem nun das hormonliefernde Organ bekannt ist, finden auch die Schnürungsexperimente von FRÄNKEL¹, BODENSTEIN² und SCHULTZ³ eine genauere Deutung. Erwartungsgemäß ließ sich zeigen, daß eine abgeschnürte hintere Larvenhälfte sich „verpuppen“ kann, wenn ihr eine Ringdrüse implantiert wird.

Rochester N. Y., Department of Zoology, den 13. September 1937. ERNST HADORN.

Zur chemischen Bestimmung des Vitamins B₁ (Aneurin).

Die bisher bekanntgewordenen Reaktionen zur chemischen Bestimmung des Vitamins B₁ gründen sich entweder auf die Bildung eines Azofarbstoffes⁴ oder auf die Oxydation des Vitamins zu Thiochrom und die quantitative Bestimmung mittels der Fluorescenz⁵.

Gegen die Diazomethoden ist mit Recht der Einwand erhoben worden, daß sie nicht genügend spezifisch seien. Es erschien nun aussichtsreich, die Diazoreaktion derart abzuändern, daß das Aneurin dabei in einen ätherlöslichen Azofarbstoff überführt wird, der sich gut zur *Chromatographischen Analyse* eignet. Verwendet man als Diazoniumsalz das 2,4-Dichlorbenzol-diazoniumchlorid⁶, so erhält man aus Aneurin einen gelbroten Farbstoff, der der wäßrigen Lösung mit Äther quantitativ entzogen werden kann und der aus der ätherischen Lösung weder mit Wasser, noch mit Alkalicarbonat- oder Alkalihydroxydlösungen auszuschütteln ist. Beim Filtrieren der ätherischen Lösung durch eine Säule von Calciumhydroxyd wird der Farbstoff mit violettstichiger rosa Farbe festgehalten und kann durch Alkohol wieder eluiert werden. Damit ist die Möglichkeit der Trennung von anderen ätherlöslichen neutralen Azofarbstoffen gegeben. Die Absorptionsmaxima des Farbstoffes aus diazotiertem Dichloranilin und Aneurin liegen in ätherischer Lösung bei etwa 535 und 493 m μ (Gittermeßspektroskop). Die Einzelheiten der Methodik und quantitative Ergebnisse sollen demnächst an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Aneurin läßt sich aus wässriger Lösung an Aluminiumoxyd adsorbieren und kann in der Säule mit der „Pinsel-

methode“ von ZECHMEISTER, v. CHOLNOKY und UJHELYI¹ sichtbar gemacht werden, wenn man als Reagens eine carbonatalkalische Lösung von diazotiertem 2,4-Dichloranilin benutzt.

Uppsala, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität, den 21. September 1937. H. WILLSTAEDT.

Ein Übergang aus der Androstan-Reihe in die Pregnan-Reihe.

Durch die Untersuchungen von BUTENANDT und seinen Mitarbeitern ist das Corpus luteum-Hormon (Progesteron) als ein Pregnan-Derivat, und zwar ein 4-Pregnen-3,20 erwiesen worden². Neuerdings ist von REICHSTEIN und seinen Mitarbeitern gezeigt worden, daß das Nebennierenrindenhormon (Corticosteron) dem Progesteron nahe verwandt ist und ebenfalls der Pregnanreihe angehört³, ein weiterer Beitrag zur besonderen physiologischen Bedeutung der Pregnanverbindungen. Die leichte Zugänglichkeit des Dehydro-Androsterons, dessen Herstellung aus Sterinen zuerst in unserem Laboratorium gefunden worden ist⁴, hat uns veranlaßt, Übergänge aus der Androstanreihe in die Pregnanreihe zu suchen. Die Angliederung der beiden Kohlenstoffatome erfolgt, wie wir gefunden haben, sehr glatt mit Hilfe von Acetylen und Acetylen-Derivaten unter Anwendung der Reaktion von NEF⁵. Die erhaltenen dreifach ungesättigten Pregnanverbindungen sind naturgemäß zu weiteren Umformungen besonders geeignet; Wasserstoff, Sauerstoff, Hydroxylgruppen u. a. lassen sich bis zur teilweisen oder völligen Sättigung addieren.

Aus Dehydro-Androsteron und Acetylen wurde z. B. das 4,5,6,17-Äthinylandrostendiol-(3,17) vom F. 240° hergestellt. Monoacetat F. 175°, Diacetat F. 169°. Durch Ozonisierung daraus die 3,17-Diacetoxy-ätiocolensäure F. 246°. Aus Isoandrosteron und Acetylen das 17-Äthynyl-isoandrostandiol-(3,17) vom F. 257°. Daraus durch partielle Hydrierung das 17-Äthynyl-isoandrostandiol-(3,17) F. 207°; daraus mit Phthalpersäure das Oxyd F. 182° bzw. durch Addition von OsO₄ und reduktive Aufspaltung nach CRIEGEE⁶ das 3,17,20,21-Tetraoxy-allopregnan. Weitere Umsetzungen sollen später mitgeteilt werden.

In physiologischer Beziehung ist von Interesse, daß die Äthynylverbindungen mehr den Charakter eines weiblichen, als eines männlichen Hormons besitzen. Zum Beispiel beträgt die Einheit des Monoacetats des 4,5,6,17-Äthynyl-androstendiol-(3,17) im Allen-Doisy-Test an der weiblichen Ratte 0,2 mg, während 1 mg am Hahnenkamm noch unwirksam ist.

Berlin, Hauptlaboratorium der Schering A.-G., den 24. September 1937.

J. KATHOL. W. LOGEMANN. A. SERINI.

Oestrogene Stoffe als Nebenprodukte bei der Entmethylierung von Anethol.

In einer im Frühjahr erschienenen Arbeit⁷ teilten DODDS und LAWSON u. a. mit, daß p-Propenylphenol eine ebenso starke östrogene Wirksamkeit wie Oestron besitze. In einer späteren Arbeit⁸ berichten die Autoren weiter, daß das reine p-Propenylphenol eine geringere Wirksamkeit hat, daß es aber (bei der Darstellung durch Entmethylierung von Anethol) von einem sehr stark wirksamen Stoffe begleitet wird, der bei der Reinigung durch Kristallisation in der Mutterlauge verbleibt und der vermutlich ein Polymerisationsprodukt des p-Propenylphenols darstellt. Analoge Beobachtungen wurden in unserem Laboratorium gemacht.

Unsere Arbeiten haben inzwischen zu folgendem Ergebnis geführt: Bereitet man p-Propenylphenol durch Entmethylierung von Anethol mittels Äthylmagnesiumjodid⁹, so läßt sich aus hochsiedenden Nebenprodukten, die in erheblichen Mengen anfallen, durch Hochvakuumdestillation und Acetylie-

¹ G. FRÄNKEL, Proc. roy. Soc. Lond. B 118 (1935).

² D. BODENSTEIN, Erg. Biol. 13 (1936).

³ J. SCHULTZ, Year Book, Carnegie Inst. (1937).

⁴ Vgl. KINNERSLEY u. PETERS, Biochemic. J. 28, 667 (1934). — PREBLUDA u. Mc COLLUM, Science (N. Y.) 84, 488 (1936). — J. of biol. Chem. 119, LXXIX (1937).

⁵ Vgl. JANSEN, Rec. trav. chim. Pays-Bas 55, 1046 (1936). — WESTENBRINK u. GOUDSMIT, Rec. trav. chim. Pays-Bas 56, 803 (1937). — KARRER u. KÜBLI, Helvet. chim. Acta 20, 369 (1937). — WIDENBAUER, HUHNS u. BECKER, Z. exper. Med. 101 178 (1937).

⁶ Zuerst von P. SACHS [Z. klin. Med. 119, 381 (1932)] beim Studium der Diazoreaktion des Urins benutzt.

¹ Bull. Soc. Chim. biol. Paris 18, 1885 (1936).

² Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1611, 1897, 1901 (1934).

³ Nature 139, 26, 925 (1937).

⁴ D.R.P. Anmeldung Sch 105 269 IV c/12 o 4 vom 29. IX. 1934; Sch 105 272 IV c/12 o 4 vom 29. IX. 1934 — Naturwiss. 23, 337 (1935).

⁵ Liebigs Ann. 308, 264 (1899).

⁶ Liebigs Ann. 522, 75 (1936).

⁷ Nature 139, Nr 3519, 627 (1937).

⁸ Nature 139, Nr 3529, 1068 (1937).

⁹ M. 35, 326.