

Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl-quecksilber

Von E. O. Fischer und R. Böttcher

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München(Z. Naturforsch. **10 b**, 600–601 [1955]; eingeg. am 8. August 1955)

Nach Aufklärung des schwarzbraunen Mono-cyclopentadienylmetall-carbonyls des Eisens als dimeres, diamagnetisches $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ gelang dessen reduktive Aufspaltung mittels Na-Amalgam in Methanol zu gelbem $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]^-$ -Anion. Dieses ließ sich als in Wasser schwerlösliches, gelbes $Hg[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ausfällen. Beim Ansäuern konnte kein stabiles freies Hydrid gefaßt werden.

Im Anschluß an die Darstellung der monomeren, leichtflüchtigen Mono-cyclopentadienyl-metall-carbonyle $(C_5H_5)V(CO)_4$ ¹, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ², $(C_5H_5)Co(CO)_2$ ^{2, 3} konnten wir bei der Untersuchung des blaugrünen Cyclopentadienyl-metall-carbonyls des Chroms feststellen, daß dieses, in Abänderung einer zunächst angenommenen Formel mit 5 CO, dimeren Charakter gemäß der Zusammensetzung $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ aufweist. Damit ordnet sich die Verbindung ebenso wie das daraus durch Behandlung mit H_2 unter Druck zugängliche Hydrid $(C_5H_5)Cr(CO)_3H$ und sein durch Dissoziation im Aquosystem entstehender Säurerest $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$ nunmehr zwanglos dem Aufbaugesetz der Reihe ein⁴. Bei den homologen Elementen Molybdän und Wolfram zeigen sich völlig entsprechende Verhältnisse⁵.

Angesichts dieser Ergebnisse schien auch eine Überprüfung der schon früher von anderer Seite berichteten Zusammensetzung $(C_5H_5)_2Fe(CO)_5$ ⁶ für das Cyclopentadienyl-metall-carbonyl des Eisens als notwendig und gerechtfertigt. Die hierfür zu vermutende dimere Formel $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ ließ zugleich entsprechend den Verhältnissen bei Chrom und seinen Homologen wiederum die Existenz des zugrunde liegenden Radikals als Anion und möglicherweise auch noch als freies Hydrid erwarten.

Das zur Darstellung von $(C_5H_5)Fe(CO)_5$ angegebene Verfahren des direkten Umsatzes von $Fe(CO)_5$ mit Dicyclopentadien⁶ ergab im sechsfachen Überschuß des letzteren bei 160° und 4 Stdn. Versuchsdauer in großen Mengen unlöslich ausfallende schwarzbraune Kristalle. Sie wurden ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen abgesaugt, gründlich mit Methanol gewaschen und schließlich bei 140° zweimal im Hochvakuum sublimiert. Nach der Umkristallisation aus CH_3OH verblieben glitzernde schwarze Kristalle, welche bei der Analyse im geschlossenen System die Zusammensetzung $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ bestätigten⁷. Die Ausbeuten lagen bei 40 Prozent.

$[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ Ber. Fe 31,56 C 47,51 H 2,85.
Gef. Fe 31,62 C 47,51 H 2,81.

¹ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. **9 b**, 503 [1954].

² E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. **9 b**, 618 [1954].

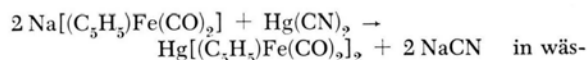
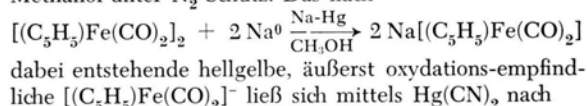
³ E. O. Fischer u. R. Jira, Z. Naturforsch. **10 b**, 355 [1955].

⁴ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforsch. **10 b**, 140 [1955].

Die in festem Zustand völlig luftbeständige Komplexverbindung ergibt mit üblichen organischen Medien wie Benzol, Äther, Hexan tief braunrote Lösungen, die sich erst im Lauf von Tagen oxydativ zersetzen. Der wenig scharfe Schmp. liegt bei 192°. Das Mol.-Gew. wurde in Benzol nach der kryoskopischen Methode zu 349 (ber. 354) gefunden.

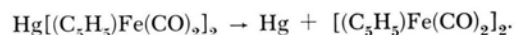
Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{Mol}^{293^\circ K} = -119 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = -120 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ liegt Diamagnetismus vor. Wir fassen die Verbindung als krypton-konfigurierten Durchdringungskomplex auf, bei welchem ebenso wie bei den anderen Monocyclopentadienyl-metall-carbonylen die Gesamtheit der Ring- π -Elektronen in die Hülle des ihnen zunächst stehenden Fe-Atoms einbezogen sind. Der Dimerisierung entspricht eine Metall-Metall-Bindung, Brückenkohlenoxyd dürfte anzunehmen sein.

Zunächst unternommene Versuche, mit H_2 -Drucken bis 160 Atm. und wechselnden Temperaturbedingungen eine Aufspaltung von $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ zu $(C_5H_5)Fe(CO)_2H$ zu erzwingen, blieben im Gegensatz zu $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]_2$ völlig erfolglos. Es trat lediglich bei sehr hohen Temperaturen teilweise Zersetzung ein. So wurde eine Darstellung des Anions versucht. Sie gelang schließlich durch reduktive Spaltung des Dimeren mittels Na-Amalgam in Methanol unter N_2 -Schutz. Das nach



$Hg[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ Ber. Hg 36,17 Fe 20,14.
Gef. Hg 35,85 Fe 20,21.

Die luftbeständige goldgelbe Verbindung löst sich in üblichen organischen Solvenzien wie Äther, Benzol, Aceton und unterscheidet sich dadurch charakteristisch von dem in allen Medien unlöslichen hochpolymeren $HgFe(CO)_4$. Sie zersetzt sich bei der Sublimation im Hochvakuum bei 80–90° teilweise wieder im Sinne von



Die leichte Zugänglichkeit des Anions ließ zugleich nun auch weitere Versuche zur Überprüfung der Existenzfähigkeit des freien Hydrids $(C_5H_5)Fe(CO)_2H$ zu.

Beim Ansäuern von Lösungen, welche $Na[(C_5H_5)Fe(CO)_2]$

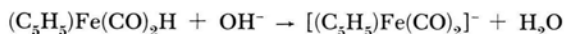
⁵ E. O. Fischer, W. Hafner u. H. O. Stahl, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁶ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforsch. **9 b**, 453 [1954].

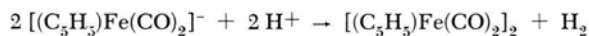
⁷ Während unsere Untersuchungen noch im Gange waren erhielten wir von P. L. Pauson Nachricht, wonach dieser als erster die Formel bereits richtig gestellt hatte. G. Wilkinson hat sie in einer persönlichen Mitteilung inzwischen bestätigt.



enthielten, trat jedoch lediglich jeweils rasch Farbvertiefung nach braunrot Abscheidung des Dimeren ein. Auch Versuche, unmittelbar beim Einbringen des Anions in verdünnte Säuren im CO-Strom das als flüchtig vermutete Hydrid abzutreiben, blieben völlig erfolglos. Schließlich zeigte sich, daß selbst nach nur ganz kurzem vorübergehendem Ansäuern aus der wieder alkalisch gemachten Lösung keinerlei $\text{Hg}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mehr auszufallen war, so daß offensichtlich ein Vorgang nach



überhaupt nicht mehr eintrat. Wir glauben hieraus den Schluß ziehen zu müssen, daß das gesuchte freie Hydrid im bisher untersuchten Temperaturbereich nicht mehr existenzfähig ist und statt dessen etwa eine Redoxreaktion im Sinne von



bevorzugt ablaufen dürfte.

Die Reduktion aromatischer Nitrogruppen durch Fermente*

Von Walter A. Müller

Max-Planck-Institut für Biochemie und Physiologisch-chemisches Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 10 b, 601—602 [1955]; eingeg. am 2. August 1955)

Seit mehr als 50 Jahren ist bekannt, daß an aromatische Ringsysteme gebundene Nitrogruppen vom tierischen Gewebe zu den entsprechenden Aminen reduziert werden können¹. Reine einheitliche Fermente, die diese Reduktion vollständig durchführen, sind bisher nicht aufgefunden worden^{2, 3}.

Zur Untersuchung der Nitro-Reduktase-Wirkung haben wir als Substrat vorwiegend das β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin benützt, da diese Nitroverbindung als eine Aminosäure in ihrer Löslichkeit den normalerweise im Stoffwechsel umgesetzten Stoffen relativ nahe steht. Wir haben das Nitro-Derivat als Zwischenprodukt bei der Synthese des Kynurenins gewonnen⁴.

Frisch hergestellter Leberzell-Brei kann β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin zur entsprechenden Amino-Verbindung: β -(*o*-Aminobenzoyl)-alanin = Kynurenin, reduzieren. Nach einer Dialyse verliert der Gewebsbrei diese Fähigkeit weitgehend, doch ist sie durch Zugabe von Diphosphopyridinnucleotid (DPN) großenteils wieder herzustellen. Erhöht man den Sauerstoff-Partialdruck oder durchlüftet die Reaktionslösung gründlich, so wird weniger Nitro-Verbindung reduziert. Daraus haben wir geschlossen, daß das

* Eine ausführliche Mitteilung erscheint in Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.

¹ R. Cohn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 18, 133 [1894]; E. Meyer, 46, 497 [1905]; W. L. Lipschitz, 109, 189 [1920]; C. Neuberg u. E. Welde, Biochem. Z. 67, 18 [1914].

² G. D. Greville u. K. G. Stern, Biochem. J. 29, 486 [1935]; E. Bueding u. N. Jolliffe, J. Pharmacol. exp. Therapeut. 88, 300 [1946]; J. D. Taylor, H. E. Paul u. M. F. Paul, J. biol. Chemistry 191, 223 [1951].

reduzierte Diphosphopyridinnucleotid (DPNH) als Wasserstoffdonator wirkt und daß Sauerstoff einen Wasserstoff- bzw. Elektronen-Akzeptor darstellt, der mit der Nitro-Verbindung in dieser Akzeptor-Eigenschaft konkurriert. So wurde unser Augenmerk auf die Fermente der Atmungskette gerichtet, die in der Zelle die Reaktion zwischen reduziertem Diphosphopyridinnucleotid und Sauerstoff katalysieren.

Unsere Untersuchungen ergaben, daß die Nitro-Reduktase zur Gruppe der Flavoproteine gehört. Von diesen Flavinzymen war die Xanthin-Oxydase schon früher als ein Nitro-Derivat reduzierendes Ferment erkannt worden⁵, doch zeigte die Prüfung eines aktiven Präparates ($Q_{0,5}/20^\circ$: 600 μl O_2 pro Stde. und pro mg Protein) an unserem Substrat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit gering ist und die Wirksamkeit des Gewebshomogenates nicht ausreichend erklärt. Naturgemäß wurden die von den früheren Autoren benützten Dinitro-Verbindungen oder Nitrofurand-Derivate infolge ihres relativ positiven Redoxpotentials leichter reduziert.

Die Fähigkeit, Nitrogruppen zu reduzieren, besaßen die Fermentpräparate, die auch Cytochrom c reduzieren konnten, und wir fanden, daß die nach Mahler, Sarkar und Vernon⁵ hergestellte lösliche DPNH-Cytochrom-c-Reduktase aus Schweineherz bis in die weitestgehenden Reinigungsstufen (R_7 nach Mahler und Mitarb.) als Nitro-Reduktase aktiv ist. Bei der Aufarbeitung ging die Fähigkeit zur Reduktion von β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin und von Cytochrom c etwa parallel. Infolge der geringen Stabilität des Enzymes — verdünnte Lösungen verlieren selbst bei 0° innerhalb von wenigen Minuten deutlich an Wirksamkeit — kann eine strenge Übereinstimmung bei den beiden Reduktionstesten, die verschiedene lange Zeit dauern, nicht erwartet werden. Aus diesem Grunde haben wir auch nicht dieselbe spezifische Aktivität als DPNH-Cytochrom-c-Reduktase erreicht wie Mahler, Sarkar und Vernon.

Dialysiert man das Ferment gegen 8-Oxy-chinolin-Lösung, so nimmt seine Fähigkeit, Nitrogruppen zu reduzieren, ab, und diese kann durch Zugabe von Fe^{+++} -Ionen in einer Endkonzentration von $2,8 \cdot 10^{-5}$ -molar wieder gesteigert werden. Die Nitro-Reduktasen-Aktivität scheint demnach, ebenso wie die Cytochrom-c-Reduktion, an die Metall-Flavoprotein-Struktur gebunden zu sein. Trotzdem wird sie, wiederum in Analogie zur Reduktion von Cytochrom c, durch Cyanid-Ionen in einer Endkonzentration von 10^{-3} -molar nicht gehemmt. Die Eigenschaft, chinoide Redox-Systeme auch von körperfremden Verbindungen zu reduzieren, die vielen Flavoproteinen zukommt —, also die sogenannte Diaphorase-Wirkung —, ist dagegen nicht an die Metall-Flavoprotein-Struktur gebunden. Sie wird vermutlich auch noch von teilweise geschädigten

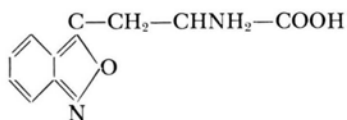
³ G. H. Smith u. C. S. Worrel, Arch. Biochemistry 24, 216 [1949]; F. Egami, M. Ebata u. R. Sato, Nature [London] 167, 118 [1951]; A. K. Saz u. R. B. Slie, J. biol. Chemistry 210, 407 [1954].

⁴ A. Butenandt, W. Weidel, R. Weichert u. W. von Derjugin, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 279, 27 [1943].

⁵ H. R. Mahler, N. K. Sarkar u. L. P. Vernon, J. biol. Chemistry 199, 585 [1952].

Flavin-Enzymen ausgeübt^{6,7}. Naturgemäß können durch die Diaphorase-Reaktion reduzierte Redox-Farbstoffe ebenso wie chemisch reduzierte Redox-Systeme⁸ die Nitrogruppe reduzieren, wie Yamashina, Shikata und Egami⁹ gezeigt haben. Unser Ferment dagegen bedarf keines zusätzlichen Wasserstoff-Überträgers, und die Zugabe von Safranin T oder Laktoflavin ist wirkungslos. Ebenfalls ohne zugegebenes Redox-System, jedoch mit einer pflanzlichen Diaphorase, haben Brodie und Gots¹⁰ die Reduktion eines Nitrofurant-Derivates erreicht; sie haben aber kein Reduktionsprodukt gefaßt und nur die Abnahme der DPNH-Konzentration festgestellt.

Zur Prüfung der enzymatischen Fähigkeit, Nitrogruppen zu reduzieren, haben wir unter anaeroben Bedingungen die Grenzstromstärke der Nitro-Stufe in einem System, enthaltend reine Alkohol-Dehydrogenase, Alkohol, Disphosphopyridinnucleotid und das zu prüfende Flavoprotein, polarographisch verfolgt. Wir sahen dabei, daß im selben Maße, in dem die Nitro-Derivat-Konzentration abnimmt, die entsprechende Amino-Verbindung entsteht. Innerhalb der Fehlerbreite der Messung (ca. 5–10%) ist die Menge der verschwundenen Nitro-Verbindung und des entstehenden Amino-Derivates gleich. Letzteres wurde durch Diazotierung und Kupplung mit *N*-(1-Naphthyl)-äthylendiamin kolorimetrisch bestimmt. Das vermutliche Zwischenprodukt der Reduktion von β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin auf der Oxydationsstufe des Arylhydroxyl-amins, das β -(Anthranil-3)-alanin,



wird von unserem Ferment-System schneller zu Kynurenin reduziert als die Nitro-Verbindung. Beide Beobachtungen sprechen dafür, daß die Reduktion unter den gewählten Bedingungen bis zur Aminoverbindung durchgeführt wird. Dementsprechend ist es uns auch nie gelungen, ein Zwischenprodukt der Reduktion aufzufinden.

Mit ähnlicher Geschwindigkeit wie β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin wird *o*-Nitrophenol reduziert, langsamer erfolgt die Reduktion von *o*-Nitroacetophenon und von Nitrobenzol; die *o*-Nitrobenzoesäure wird kaum reduziert. Beide optischen Antipoden von β -(*o*-Nitrobenzoyl)-alanin werden umgesetzt, und es entsteht sowohl *D*- als auch *L*-Kynurenin.

Zusammenfassend nehmen wir an, daß die Fähigkeit, die aromatisch gebundenen Nitrogruppen zu reduzieren, dem Ferment zukommt, das in seiner physiologischen

⁶ E. E. Lockhart u. V. R. Potter, *J. biol. Chemistry* **137**, 1 [1941].

⁷ H. R. Mahler u. D. G. Elowe, *J. biol. Chemistry* **210**, 165 [1954].

⁸ J. B. Conant u. R. E. Lutz, *J. Amer. chem. Soc.* **46**, 1254 [1924].

⁹ I. Yamashina, *Bull. chem. Soc. Japan* **27**, 85 [1954]; I. Yamashina, S. Shikata u. F. Egami, *Bull. chem. Soc. Japan* **27**, 42 [1954].

¹⁰ A. F. Brodie u. J. S. Gots, *Arch. Biochem. Biophysics* **39**, 165 [1952].

Funktion Cytochrom *c* mit Hilfe von hydriertem Diphosphopyridinnucleotid reduziert. Einleuchtend erscheint es, daß der Körper für in der Natur praktisch nicht vorkommende Substrate, wie sie die Nitro-Verbindungen darstellen, kein eigenes Fermentsystem besitzt, sondern daß die Nitrogruppen-Reduktion die Nebenwirkung eines im normalen Stoffwechsel wirksamen Enzyms darstellt.

Herr Professor Butenandt hat diese Arbeit ermöglicht und stets gefördert; dafür bedanke ich mich herzlich. Vielen Dank schulde ich Herrn Prof. Wiss für zahlreiche sachkundige Ratschläge und Fr. E. Arvidsson für ihre gewissenhafte Mithilfe.

Zum Raman-Spektrum des Cyclohexens

Von Raimund Ulbrich

Institut für Elektronen- und Ionenforschung,
München-Riem

(*Z. Naturforsch.* **10 b**, 602–603 [1955]; eingeg. am 12. August 1955)

Beim Raman-Spektrum des Cyclohexens wird in den Nachschlagewerken die der Wellenzahl $\nu = 3022 \text{ cm}^{-1}$ (6 b) entsprechende starke Linie für die höchste, bei diesem Molekül beobachtete Frequenz der (C—H)-Valenzschwingung angegeben. Es erweist sich aber, daß nach längerer Belichtung eine offenbar bisher übersehene schwache Linie entsprechend der noch höheren Wellenzahl $\nu = 3062 \text{ cm}^{-1}$ im Spektrum des Cyclohexens erscheint (Abb. 1). Die dieser Linie entsprechende Frequenz liegt in der Größenordnung der charakteristischen Frequenzen einer (C—H)-Gruppe, deren Kohlenstoffatom nicht vollständig abgesättigt ist. Im Hinblick darauf, daß die Wellenzahl dieser Linie mit derjenigen der starken Linie des Benzols $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$ nahe benachbart ist, liegt es schließlich nahe, sie mit der Schwingung einer solchen (C—H)-Gruppe des Cyclohexens in Beziehung zu bringen, an deren Kohlenstoffatom eine Doppelbindung hängt (s. Formel).

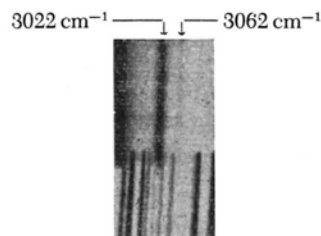
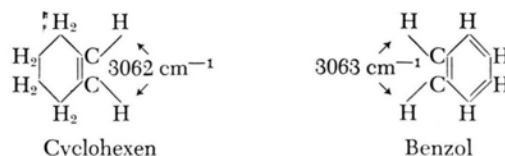


Abb. 1. (CH)-Linien im Spektrum des Cyclohexens.



Die charakteristischen Frequenzen von (C—H)-Gruppen, welche an einem Ringsystem hängen, pflegen infolge der Auswirkung von Ringspannungen höher zu sein als solche der an einer spannungsfreien Kette hängenden

(C—H)-Gruppen. — Die hier angezeigte Linie im Spektrum des Cyclohexens dürfte für die Diskussion der Frage nach dem Einfluß der Doppelbindungen auf Ringspannungen einige Bedeutung haben¹.

Man kann sich davon leicht überzeugen, daß die hier angezeigte Linie nicht mit der Benzol-Linie $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$ identisch ist, deren Erscheinen auf etwa vorhandene Verunreinigung der benutzten Cyclohexen-Probe durch Benzol zurückzuführen sein könnte. Wäre das nämlich der Fall, so müßte außer der Benzol-Linie $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$ auch die der Pulsationsschwingung des Benzolringes entsprechende Linie $\nu_4 = 992 \text{ cm}^{-1}$ auftreten; von dieser ist aber im Spektrum der untersuchten Cyclo-

hexen-Proben nicht die geringste Andeutung zu entdecken gewesen. Beobachtungen am Spektrum von Gemischen mit abnehmendem Benzolgehalt ergaben nämlich, daß die der Pulsationsfrequenz $\omega_4 = 992 \text{ cm}^{-1}$ später verschwindet als die der $\nu = 3063 \text{ cm}^{-1}$ entsprechende Linie. So ist z. B. in einem Gemisch $\text{C}_6\text{H}_6 : (\text{CH}_3)_2\text{Si}_2\text{O}_2$ (Volumenverhältnis 1 : 50) die Benzollinie 3063 cm^{-1} bereits verschwunden, während die Linie der Pulsationsfrequenz $\omega_4 = 992 \text{ cm}^{-1}$ immer noch deutlich zu erkennen ist.

¹ Vgl. K. W. F. Kohlrusch, Ramanspektren, Leipzig 1943, S. 347; W. Otting, Der Raman-Effekt, Springer-Verlag 1952, S. 48.

BESPRECHUNGEN

Algenreinkulturen. Ihre Herstellung und Erhaltung. Von E. G. Pringsheim. Verlag Gustav Fischer, Jena 1954. XVI, 109 S. mit 8 Abb.; Preis geb. DM 7.50.

In der naturwissenschaftlichen Forschung hängt der Fortschritt eng mit der Ausarbeitung exakter Methoden zusammen. Sie entscheiden meist darüber, ob eine Problemstellung angreifbar wird. Auf dem Gebiete der Algenkunde haben die Methoden, welche in dem vorliegenden Bändchen dargestellt werden, seit langem eine solide Basis geschaffen, um Algenreinkulturen zu gewinnen und zu unterhalten. Ihre zusammenfassende Darstellung wird besonders dem Neuling auf diesem Gebiete helfen, seine experimentellen Fähigkeiten auf den hohen Stand derjenigen des Verfassers zu bringen und in Spezialgebieten weiter auszubauen. Dem Autor gebührt besonderer Dank dafür, daß er nicht, wie dies so häufig geschieht, bei der Mitteilung prinzipieller Dinge und der Angabe von Nährlösungen haltmacht, sondern kleine, unscheinbare und doch für die praktische Arbeit so wichtige und manchmal ausschlaggebende Handgriffe schildert, vor manuellen Fehlern warnt, Kunstgriffe verrät und damit den Schatz seiner in eigener Forschertätigkeit gewonnenen und während nahezu eines halben Jahrhunderts ausgefeilten Methodik weitergibt. So spricht aus jeder Zeile des Werkes der Praktiker zum Praktiker. Wahrhaftig, ein kleines, unscheinbares Büchlein und doch so schwerwiegend und bedeutungsvoll für jeden, der sich praktischer Arbeit an Algen widmen will!

F. K a u d e w i t z, Tübingen.

Essentials of Physiological Chemistry. Fourth Edition. Von Arthur K. Anderson. Verlag John Wiley & Sons, New York 1953. VII, 480 S. mit 42 Abb.; Preis geb. US-\$ 5.00.

Das Lehrbuch ist als Einführung in die Physiologische Chemie für „undergraduate students“ in Biochemie, Prämedizin, Chemie, Bakteriologie, Agrikultur und verwandte Zweige geschrieben und hat in 20 Jahren 4 Auflagen erlebt. Die jetzt vorliegende erhielt gegenüber der letzten Einfügungen wie: Isotope, Photosynthese, Struktur der Cellulose und Stärke, Enzymwirkungen und Koh-

lenhydratstoffwechsel, Chemotherapie, insbesondere Antibiotika, Nebennierenhormone, Folsäure, Vitamin B₁₂, APF und Antivitamine. Die Darstellungsart ist vorwiegend beschreibend. So findet man im physikalisch-chemischen Teil kaum eine mathematische Formulierung oder Ableitung, dafür sind die kolligativen Eigenschaften der Lösungen an einigen Rechenbeispielen erläutert. Die „chemische Anatomie“ wird ausführlich behandelt. Es fällt auf, daß Aminosäuren und Proteine auf insgesamt 30 Seiten beschrieben werden, wovon aber 5 Seiten auf Nucleoproteine mit Purin- und Pyrimidinbasen, Nucleoside, Nucleotide und Polynucleotide entfallen. Die einzelnen Stoffwechselkapitel sind zu isoliert und haben wenig Beziehung zueinander, wie man überhaupt das Bestreben vermißt, Einzelheiten zum Ganzen zu vereinigen. Die Vorgänge des intermediären Stoffwechsels werden nur an den drei Hauptnährstoffgruppen eingehender behandelt. Den Weg Tyrosin → Melanin findet man im Kapitel „Zusammensetzung von Geweben“ und den gesamten Porphyrinstoffwechsel (Porphyrin erscheint nicht im Inhaltsverzeichnis) einschließlich der Substanzbeschreibung im Kapitel „Blut“ auf 4 Seiten. Über den Purinstoffwechsel findet man im Kapitel „Proteinstoffwechsel“ nur 1½ Seiten. „Enzyme“ werden zwischen „Mineralische und organische Nahrungsmittel“ und „Mundverdauung“ abgehandelt, die „Vitamine“ findet man jedoch am Schluß des Buches. — Zweifellos besitzt dieses Lehrbuch seine Vorzüge, weil „alles drin“ und in klarer, geradezu bestechend einfacher Weise dargestellt ist. Es hat sich sicher unter der studierenden Jugend und den akademischen Lehrern viele Anhänger erworben und wird sie wohl auch behalten. Man ist jedoch berechtigt zu fragen, ob es auf die Dauer einen Sinn hat, die gesamte Materie der Biochemie so glatt, sicher und unproblematisch darzustellen. Nach Ansicht des Referenten liegt gerade darin eine ernste Gefahr. Wer von den Jüngeren eine lehrbuchmäßige Darstellung wie die vorliegende einmal durchgearbeitet hat, für den sind die großen Fragen gelöst, und er ist geradezu verdorben für die ausführlicheren Lehrbücher, denen nach Ansicht Arthur K. Andersons die Diskussionen und die Problematik vorbehalten bleiben sollen. Der letzte Sinn des akademischen Unterrichts besteht doch nicht darin, den Studenten Einzel Tatsachen als völlig ge-

sichert hinzustellen und sie damit zu füllen, sondern sie im biologischen Denken an Hand dieser Einzeltatsachen zu üben, und vor allem, ihnen die Problematik aufzuzeigen. Dies muß auch für Studierende auf Seitenwegen zur Biochemie gelten. In diesem Sinne vermag das Lehrbuch von Anderson seine Aufgabe nicht zu erfüllen.

H. M. R a u e n , Münster (Westf.)

Synthetic Methods of Organic Chemistry. Vol. 9. Von W. Theilheimer. Verlag S. Karger, Basel 1955. XVI, 491 S.; Preis geb. DM 78.—.

Der Band 9 setzt die bisherige Tradition des Werks fort. In etwa 1000 Referaten wird eine Auswahl von wichtigen präparativen Arbeiten aus den Jahren 1952 bis 1954 gebracht. Der Leser, der das Buch durchblättert und an Hand eines Spezialgebietes (z. B. Steroide) durchmustert, wird finden, daß aktuelle neue Reaktionen in reicher Fülle berücksichtigt sind. — Der im Band 8 neu eingeführte Überblick „Trends in Synthetic Organic Chemistry“ gibt auch im vorliegenden Band wieder eine trotz der Kürze überraschende Fülle neuer Methoden, die im Hauptteil noch nicht ausführlich berücksichtigt werden konnten.

J. S c h m i d t - T h o m é , Frankfurt (M.)-Höchst.

Über Sterine, Gallensäure und verwandte Naturstoffe.

Von H. Lettré, R. Tschesche und H. Fernholz. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1954. VIII, 445 S. mit 4 Abb.; Preis geb. DM 85.—.

Im Jahre 1936 erschien die erste Auflage des vorliegenden Buches. Besonders eindrucksvoll war damals die Beweisführung für die Struktur des Cholesterins, die zu dieser Zeit einen gewissen Abschluß erreicht hatte und von Windaus in einem klassischen Kolleg, das allen Hörern wohl unvergeßlich geblieben sein wird, erstmalig zusammengefaßt worden war. Inzwischen sind bis zur zweiten Auflage 18 Jahre vergangen, und in dieser Zeit hat das Steroidgebiet eine Ausweitung erfahren, die wohl niemand für möglich gehalten hätte. Die Verfasser haben dieser Entwicklung dadurch Rechnung getragen, daß die

zweite Auflage in zwei Bänden erscheinen soll. Der erste, nun vorliegende Band enthält die Kapitel: Sterine, Gallensäuren, Vitamin D, Saponine, Sterinalkaloide, pflanzliche Herzgifte und Krötengifte. Im zweiten Band sollen die Kapitel: Keimdrüsenhormone, Aromatisierung von Sterinen, Nebennierenrinden-Hormone, 11-Oxy- und 11-Ketosteroide, Beziehungen zwischen Sterinen und Triterpenen, Konformationsanalyse, IR- und UV-Spektren behandelt werden.

Die Verfasser sind im ersten Band der Aufteilung der Kapitel, wie sie in der ersten Auflage vorgenommen worden war, treu geblieben. Vieles wurde straffer gefaßt bzw. durch neue Literaturangaben ergänzt. Die früher in vielen Anmerkungen verstreuten physikalischen Daten, wie Schmelzpunkt, optische Drehung usw., wurden nunmehr in Tabellen zusammengefaßt. Im Gegensatz zu dem bekannten Buch von Fieser und Fieser wird der Stoff mehr in einer sich an das Historische anlehnenen Form behandelt. Das Werk bildet dadurch eine sehr schöne Ergänzung zu dem Fieser'schen Buch, zumal dieses in seiner letzten Auflage schon vor 6 Jahren erschienen ist. In jedem Kapitel wird auch die biologische Bedeutung der einzelnen Steroide bzw. Steroidgruppen relativ ausführlich behandelt.

Leider ist das Sachverzeichnis auch in der zweiten Auflage wiederum etwas kurz ausgefallen; ein Autorenverzeichnis vermißt der Referent ganz. Es wäre zu wünschen, daß im zweiten Band das Register ausführlicher gehalten würde und ein Autorenregister, evtl. für beide Bände, gebracht würde. — Manche Angaben, z. B. in der Tabelle über den Cholesteringehalt in Organen, entstammen sehr alten Literaturstellen, deren Zuverlässigkeit durch modernere Untersuchungen nachgeprüft werden sollte, ehe man sie weiter übernimmt. Auch sonst sind dem Referenten mancherlei Schönheitsfehler aufgefallen, die aber den Wert des Buchs nicht herabsetzen. Für jeden, der sich für Steroide interessiert, dürfte das Buch unentbehrlich sein. Das Erscheinen des zweiten Bandes, dessen Kapitel noch mehr die mitten im Fluß befindlichen Gebiete erfassen werden, darf mit Spannung erwartet werden.

J. S c h m i d t - T h o m é , Frankfurt (M.)-Höchst.