

in Alkannin und Shikonin zum ersten Male bei einem optisch aktiven Naturfarbstoff beide Antipoden in der Natur aufgefunden worden sind. Bestätigt wird dieser Schluß durch die Tatsache, daß Alkannin und Shikonin ein echtes Racemat geben, wie aus der Schmelzpunktskurve und den Löslichkeits-eigenschaften hervorgeht.

Bei der Behandlung mit Alkalien und Säuren geht Alkannin in ein Anhydro-alkannin  $C_{16}H_{14}O_4$  über, bei der Einwirkung von  $SnCl_4$  entsteht Cyclo-alkannin. Bei der katalytischen Hydrierung von Alkannin und Shikonin wird 2-Iso-hexyl-naphthazarin erhalten, dessen Konstitution durch Abbau zu Iso-amyl-essigsäure sichergestellt werden konnte.

2-Iso-hexyl-naphthazarin ist identisch mit einem neu aufgefundenen pflanzlichen Naphthazarinfarbstoff, der durch chromatographische Adsorptionsanalyse vom Alkannin abgetrennt werden konnte und Alkannan genannt wurde.

*Aussprache:* Micheel, Skita, Tschesche, Windaus.

## Colloquium des Kaiser Wilhelm-Instituts für medizinische Forschung.

Heidelberg, den 6. Mai 1935.

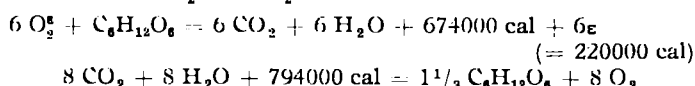
Vorsitz: R. Kuhn.

H. Kautsky, Heidelberg: „Chlorophyll-Fluoreszenz und Kohlensäureassimilation.“

Belichtet man ein im Dunkeln gehaltenes frisches normales Blatt mit U.-V.-Licht, so sendet das Blatt Fluoreszenzlicht aus, dessen Intensität folgenden zeitlichen Schwankungen unterworfen ist: beim Eintritt der Belichtung fluoresciert das Blatt schwach (Energie A), innerhalb etwa 1 sec bei 25° steigt die Intensität an bis zu einem Maximum (B); im Verlauf der folgenden Minute fällt die Intensität zunächst langsam, dann schneller und dann wieder langsamer auf einen niedrigen Wert (C) ab, der dann konstant bleibt. Dies wird demonstriert. Verdunkelt man nach Erreichung von B, so wird der „normale Dunkelzustand“ nach etwa 1 min wieder erreicht (Fluoreszenzprobe als Indicator). Verdunkelt man nach Erreichung von C, so benötigt man etwa 20 min zur Wiedererreichung des Dunkelzustandes. Es wurde gefunden, daß Variation der  $CO_2$ -Konzentration der umgebenden Atmosphäre innerhalb vernünftiger Grenzen, d. h. solange die Assimilation nicht irreversibel geschädigt wird, diese Fluoreszenzerscheinungen nicht beeinflußt. Dagegen ändern sich diese Erscheinungen, wenn man mit dem Sauerstoffdruck erheblich heruntergeht. Bei einer Konzentration von 0,01 %  $O_2$  ist die Anfangsfluoreszenz A erheblich größer als in Luft, und der Anstieg bis B verläuft langsamer. Bei der  $O_2$ -Konzentration 0 fluoresciert das Blatt sofort mit maximaler Helligkeit, deren Intensität nicht mit der Zeit absinkt. Die Fluoreszenztilgung ist also auf die Anwesenheit von  $O_2$  zurückzuführen. Da Fluoreszenztilgung durch  $O_2$  aus zahlreichen Beispielen bekannt ist (die Tilgung wird an Trypaflavin, das an Kieselsäure adsorbiert ist, demonstriert), könnte man zunächst vermuten, daß angeregtes Chlorophyll (Ch) direkt mit  $O_2$  reagiert. Diese Annahme wird indessen den beobachteten Erscheinungen nicht gerecht. Vortr. vermutet vielmehr, daß  $O_2$  zunächst an gewissen Punkten a der Oberfläche, an der sich das Chlorophyll befindet, zu  $aO_2$  adsorbiert wird. Es herrscht also ein Gleichgewicht  $O_2 + a \rightleftharpoons aO_2$ .  $aO_2$  kann durch angeregtes Ch in  $aO_2^*$  verwandelt werden:  $Ch^* + aO_2 \rightarrow Ch + aO_2^*$ . Narkotica wie Phenylurethan verdrängen  $O_2$  von der Oberfläche und bewirken daher, daß keine Fluoreszenztilgung eintritt, die ja auf die Reaktion von  $Ch^*$  mit  $aO_2$  zurückzuführen ist. Wird  $O_2$  aus dem Gasraum entfernt, so kann ebenfalls keine Fluoreszenztilgung eintreten. — Die Bindung von  $aO_2^*$  muß fester sein als die von  $aO_2$ , da auch bei sehr niedrigen Sauerstoffdrücken mit anfänglich erhöhter Fluoreszenz (d. h. wenig  $aO_2$ ) die Tilgung allmählich aufhört (Bildung von  $aO_2^*$ ). Verdunkelt man nach Erreichung der maximalen  $aO_2^*$ -Menge, d. h. im Punkte B, so zerfällt  $aO_2^*$ , es bildet sich wieder  $aO_2$  und der normale Dunkelzustand ist wieder erreicht. Der Zerfall von  $aO_2^*$  erweist sich in Übereinstimmung mit dem Dissoziationsgleichgewicht als temperaturabhängig, er wird durch HCN nicht gehemmt. — Die Fluoreszenztilgung von B bis C läßt sich so deuten, daß sich durch den Verbrauch von  $O_2^*$  ein Stoff bildet (Aktivator eines Katalysators?), der das Verschwinden von  $O_2^*$  beschleunigt.

Die Wirkung des Katalysators wird durch HCN gehemmt, in Gegenwart von HCN bleibt die Fluoreszenz von B bis C und weiterhin konstant hoch. Man kann auch nach Erreichung von C HCN zugeben, und bemerkt ein sofortiges Ansteigen der Fluoreszenz auf den Wert von B. Der Aktivator ist längere Zeit beständig, wodurch sich die längere Dunkelzeit erklärt, die nach Erreichung von C erforderlich ist, um den normalen Dunkelzustand wieder herbeizuführen.

Diese aus den Versuchen gewonnenen Vorstellungen stehen im Einklang mit den Assimilationsuntersuchungen von O. Warburg, aus denen hervorging, daß eine „Hellreaktion“ (abhängig von Lichtintensität, gehemmt durch Narkotica, nicht abhängig von der Temperatur) und eine „Dunkelreaktion“ (Blackmansche Reaktion, temperaturabhängig, gehemmt durch HCN) zu unterscheiden sind. — Nach Ansicht des Vortr. wird  $O_2^*$  im Blatt zu einer Oxydation verwendet, und die aus dieser Oxydation gewonnene Energie wird zur Reduktion der  $CO_2$  verwendet. So paradox diese Reaktionsfolge zunächst erscheint, so wird sie doch verständlicher, wenn man bedenkt, daß die Zelle ihren Energiebedarf stets aus Oxydationsreaktionen deckt. Folgender Befund steht mit der Annahme, daß  $O_2^*$  für eine Oxydationsreaktion verbraucht wird, im Einklang. Eine auf einem Deckglas ausgeschmierte Algensuspension zeigt bei Belichtung kaum einen Fluoreszenzanstieg und sehr bald wieder die normale Tilgung (Zustand C). Führt man durch Auflegen eines 2. Deckglases auf die Suspension  $O_2$ -Mangel herbei, so treten Fluoreszenzänderungen auf, die den am Blatt beobachteten sehr ähnlich sind. Zieht man aber nach Erreichung von Zustand B das 2. Deckglas fort, so tritt sofort Tilgung ein. — Da die Energie von  $O_2^*$ , wie man aus anderen Untersuchungen weiß, 37 000 cal beträgt, würde nach folgender Reaktion bei Oxydation von 1 Mol Glucose mit  $O_2^*$  Energie zum Aufbau von  $1\frac{1}{3}$  Mol Glucose aus  $CO_2$  und  $H_2O$  frei:



Vortr. streift sodann die Theorie von J. Frank, die das Auftreten von 4 Oxydationsstufen des Ch annimmt. Die Assimilationstheorie von Frank erklärt indessen nicht die Unabhängigkeit der Fluoreszenztilgung von der  $CO_2$ -Konzentration und die Abhängigkeit von der  $O_2$ -Konzentration, sowie die verschiedene Länge der zur Wiederherstellung des normalen Dunkelzustandes erforderlichen Pausen nach Erreichung der Zustände B und C.

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

(Redaktionsschluß für „Angewandte“ Mittwochs,  
für „Chem. Fabrik“ Sonnabends.)

Ernannt: Ministerialrat i. R. Dr. E. Seidl, Berlin, zum Präsidenten des Staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin-Dahlem. — Priv.-Doz. Dr. F. Stather, Direktor der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie, Freiberg, mit Wirkung vom 18. Mai zum nichtbeamteten a. o. Prof. in der Chemischen Abteilung der Technischen Hochschule Dresden.

Prof. Dr. P. Debye, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Leipzig, hat einen Ruf auf den Lehrstuhl für Physik an der Universität Berlin als Nachfolger von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. W. Nernst erhalten.

Dr. P. A. Thiessen<sup>1)</sup>, o. Prof. für anorganische und physikalische Chemie, insbesondere Kolloidchemie in der naturwissenschaftlichen und philosophischen Fakultät und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Münster, ist ab 1. Mai 1935 die Stelle eines Direktors des Kaiser Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, als Nachfolger von Prof. Dr. G. Jander<sup>2)</sup> übertragen worden. Gleichzeitig wurde er zum o. Prof. in der philosophischen Fakultät der Universität Berlin ernannt.

Gestorben: Direktor B. Heckmann, Begründer der Steingutfabrik Sörnewitz A.-G. und der Firma Deutsche Tonwarenfabrik G. m. b. H. Domnitzsch. — Dr. M. Herder, Chemiker und Betriebsleiter bei der „Sachtleben“ Aktiengesellschaft für Bergbau und chemische Industrie, Werk Homberg (Niederrhein) im Alter von 59 Jahren.

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 48, 192 [1935]. <sup>2)</sup> Ebenda 48, 205 [1935].