

und Hydnekarpussäure bestehenden Säuren dieses Öls (Antileprol) und in Form des „Chaulphosphats“-Lilly, eines chemisch nicht einheitlichen Präparates, wird dieses Mittel noch heute zur Leprabehandlung verwendet. Erfolgsziffern von 44% bei Frühfällen und 9% bei Spätfällen besagen aber im Hinblick auf die Art dieser Krankheit und die Schwierigkeit der Heilungsfeststellung nicht allzuviel. — Amerikanische Autoren haben festgestellt, daß die Doppelbindung in der Chaulmoograsäure nicht von Bedeutung für die Wirkung ist, da hydrierte Präparate in gleicher Weise wirken. Im Reagensglas und z. T. auch tierexperimentell zeigten sich verzweigte Fettsäurederivate, die einen hydrierten isocyclischen Ring enthalten, mindestens ebenso wirksam wie die Chaulmoograsäure. Die ( $\beta$ -Cyclohexyl- $\alpha$ -ethyl)-octyl-essigsäure war der Chaulmoograsäure an Wirksamkeit deutlich überlegen. Die Konstitutionspezifität ist mithin gering, nur ein Wirkungsmaximum bei den Säuren mit 15—18 Kohlenstoffatomen ließ sich feststellen. Vortr. stellte den Citronellyl-cyclohexyl-essigsäure-benzylester und den Geranyl-cyclohexyl-essigsäure-benzylester her, die jedoch beide im Maus- und Rattentest unwirksam waren. Vielleicht ist dies auf den schnellen Abbau dieser leicht angreifbaren Verbindungen zurückzuführen. Die Prüfung der entsprechenden totalhydrierten Verbindung ist noch nicht abgeschlossen.

In der Chemotherapie der Tuberkulose mit lipoiden Substanzen zielt man darauf hin, die Wachshülle der Bazillen in dem Sinne zu beeinflussen, daß diese für die natürlichen Abwehrkräfte leichter angreifbar werden. Im Meerschweinchensexperiment läßt sich eine Wirkung der Chaulmoograsäure, allerdings mit großen Schwankungen, erkennen. Ähnliche Wirkungen wurden in der Literatur für verschiedene ungesättigte Fettsäuren, z. B. die Clupanodonsäure, angegeben. Ferner wird die *in vitro* auf Tuberkelbazillen entwicklungs hemmende Wirkung von Zimtsäure und Rhodansäure erwähnt. Vortr. hebt abschließend hervor, wie bedeutungsvoll die experimentelle Chemotherapie der Lepra als Vorbereitung für die Tuberkulosebekämpfung ist. Wenn auch, wie in der Aussprache Rodenwald betont, die Lepra wahrscheinlich am schnellsten auf anderem Wege (Asylierung) in den heute noch verbliebenen Ausbreitungsgebieten beseitigt werden wird, so ist das Studium ihrer Chemotherapie keineswegs zu vernachlässigen.

## Münchner Chemische Gesellschaft.

### 460. Sitzung.

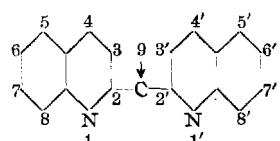
München, 18. November 1937, Technische Hochschule.

Vorsitzender: W. Hieber.

G. Scheibe, München: „Neuartige Polymerisationspektren von Farbstoffen. (Die Möglichkeit der Summierung von Lichtquanten.)“

Über neuartige Absorptions- und Fluoreszenzbanden, die bei der reversiblen Polymerisation von Farbstoffen auftreten, wurde bereits mehrfach berichtet<sup>1)</sup>.

Im vorliegenden Vortrag wurde über weitere Fortschritte berichtet, die in gemeinsamer Arbeit mit den Herren H. Ecker, A. Henrici, L. Kandler, A. Mareis und neuerdings O. Stoll erzielt wurden. Durch Variationen am Grundgerüst des Pseudo-Isocyanins (Formelbild 1) wurde festgestellt, welche



Gruppen für die Polymerisation, die durch das Auftreten der außerordentlich schmalen Bande bei 5725 Å angezeigt wird, maßgebend sind. Variiert man das Anion, so muß man unterscheiden zwischen Salzen, deren Löslichkeit überhaupt nicht ausreicht, um Konzentrationen zu erreichen, bei denen die

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. **49**, 563 [1936]; ebenda **50**, 51, 212 [1937]; Naturwiss. **25**, 75, 475 [1937].

Polymerisation einsetzt. Hierher gehören Jodion, Nitration und Pikrat ion.

Bei der zweiten Art von Salzen überschreitet die Löslichkeit diesen Punkt, und es zeigt sich, daß die Polymerisation bei einer bestimmten Konzentration und Temperatur einsetzt, unabhängig von der Natur des Anions. Dies wurde nachgewiesen beim Fluorid, Chlorid und Sulfat. Verändert man dagegen das Farbstoffkation, so ändert sich der Polymerisationspunkt bereits bei so geringfügigen Änderungen, wie Austausch der Äthylgruppen am Stickstoff durch Methylgruppen. Ebenso ändert er sich durch Ersatz des Pyridinrings durch den Thiazol- oder Selenazolring. Ferner durch Einfügen von  $\beta$ -Naphthochinolin statt Chinolin. Zusammen mit der Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit der Lösung beim Einsetzen der Polymerisation einen Knick aufweist und sich verringert, aber nicht konstant wird, ist hierdurch der Beweis gegeben, daß bei der Polymerisation sich nicht undissoziierte Moleküle zu einem Kristallgitter zusammenlagern, sondern lediglich die positiven Farbstoffionen, während die Anionen für den Vorgang unwesentlich sind und bis zu einem gewissen Grad freie Beweglichkeit behalten.

Aber auch die Polymerisationsfähigkeit der Farbstoffionen ist empfindlich gegen gewisse Konstitutionsänderungen; z. B. hört die Polymerisationsfähigkeit unter Auftreten des schmalen Bandes auf, wenn ein Chinolinring durch den Pyridinring ersetzt wird, oder wenn in der 4-Stellung eine Phenylgruppe substituiert wird; schließlich verschwindet sie auch, wenn man statt zweier Alkylgruppen mit einer Methylengruppe die beiden Stickstoffe zu einem Ring schließt, wodurch ein Farbstoff der Chinolinreihe erzeugt wird<sup>2)</sup>.

Durch Messung des Polymerisationsbandes bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen konnte gezeigt werden, daß bei den niedrigsten Konzentrationen, bei denen die Polymerisation eben noch eintritt, mindestens etwa 150 Farbstoffmoleküle zum Polymerisat zusammentreten. Bei höheren Temperaturen ist dieser Komplex kleiner, bei niedrigerer Temperatur größer.

Diese Erscheinung der Polymerisation ist nicht auf das Gebiet der Chinolinfarbstoffe beschränkt; einen Farbwechsel, d. h. das Auftreten eines neuen Bandes, zeigen z. B. auch Disazofarbstoffe, z. B. der Farbstoff, der durch Tetrazotieren von Benzidin und Kuppeln mit R-Säure entsteht<sup>3)</sup>. Die blaue Form dieses Farbstoffes zeigt rote Fluoreszenz.

Wie schon berichtet wurde, tritt beim Mischen zweier verschiedener Farbstoffe, von denen jeder das neue Absorptionsband gibt, z. B. Pseudo-isocyanin mit einem Farbstoff, bei dem der eine Chinolinring durch den Benzosenazolkern ersetzt wird oder auch durch den  $\beta$ -Naphthochinolinkern, nicht etwa eine Überlagerung der beiden Einzelbanden auf, sondern eine Verschmelzung in ein neues ebenso schmales Band, wobei auch die Resonanzfluoreszenz an die entsprechende Stelle wandert.

Die Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle werden also bei der Polymerisation zu einer neuen Einheit. Wir sprechen daher von einer Absorptions- und Fluoreszenzeinheit. Wesentlich ist ferner, daß die Reemission des Lichtes praktisch ohne Wellenlängenänderung erfolgt.

Aus dem Flächenintegral der Absorptionsbande kann man berechnen, daß pro einzelnes Farbstoffmolekül mindestens ein Dispersionselektron zum Zuge kommt. Da die Polymerisate aus vielen hundert Einzelfarbstoffmolekülen zusammengesetzt sind, folgt für eine solche Absorptionseinheit die Möglichkeit der gleichzeitigen Aufnahme von ebenso vielen Lichtquanten. Wie aus der Absorption der Farbstoffgemische hervorgeht, findet zwischen den einzelnen Elektronen des Polymerisats mindestens Energieaustausch, wenn nicht Elektronenaustausch statt, und zwar, wie aus der Resonanzfluoreszenz folgt, ohne Energieverlust. Die Elektronen der einzelnen Farbstoffmoleküle stellen sich alle auf die gleiche Energieaufnahme ein. Daß diese aufgenommene Energie auch durch Stöße abgegeben werden kann, zeigen die erhebliche Schwächung der Fluoreszenz bei höheren Konzentrationen der Farbstofflösung und die Tatsache, daß das Fluorid des

<sup>2)</sup> G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 502 [1926].

<sup>3)</sup> Auf diesen Farbstoff machte uns freundlicherweise Herr Helberger aufmerksam.

Farbstoffs erheblich schwächer fluoresciert als Chlorid oder Sulfat, ohne daß die Stärke der Absorption verschieden wäre. Man kann daher annehmen, daß ein Fremdmolekül, das mit dieser Absorptionseinheit eng genug gekoppelt ist, gleichzeitig oder in außerordentlich rascher Folge eine größere Anzahl von Quanten aufnehmen kann. Es besteht daher die Möglichkeit, daß in dem Fremdmolekül eine Summierung der Quanten auftritt und auch über sehr kurzlebige Zwischenprodukte Energiestufen erreicht werden können, die durch das Lichtquant an sich nicht erreicht würden.

Diese Befunde an unseren Polymerisaten ergeben eine Deutung des Assimilationsprozesses, und zwar nach dem Modell, das von *H. Gaffron* und *K. Wohl*<sup>4)</sup> aus kinetischen Versuchen von *R. Emerson* und *K. Arnold* abgeleitet wurde.

Hiernach soll ein Lichtquant, das an irgendeiner Stelle der Einheit (bestehend aus etwa 2500 Chlorophyllmolekülen) absorbiert wird, durch sie fluktuieren, mit dem Reduktionsort in Berührung kommen und dort von Kohlensäure oder seinen Umwandlungsprodukten abgefangen werden. Das Bedenken von *J. Franck*<sup>5)</sup> und *K. F. Herzfeld* gegen dieses Modell, daß „die Lichtquanten viele Übergänge von einem zum andern Chlorophyllmolekül nicht verlustlos überstehen können“, kann gegen unsere Polymerisate nach ihren Eigenschaften nicht geltend gemacht werden. Das Modell von *Gaffron* und *Wohl* gewinnt damit sehr an Wahrscheinlichkeit.

Man kann aber den Gedanken der Summierung von Quanten auch noch auf andere Fälle ausdehnen. Bekanntlich wird die Absorptionsbande einer einfachen Doppelbindung bei der Konjugation mit einer oder mehreren Doppelbindungen 1. zu immer längeren Wellen verschoben, wobei aber eine einheitliche Bande (Absorptionseinheit!) bestehen bleibt, 2. wird die Höhe der Bande proportional der Anzahl der Doppelbindungen erhöht. Es folgt also, daß von den Molekülen mehrere Lichtquanten gleichzeitig aufgenommen werden können, und es bestünde auch hier die Möglichkeit zur Summierung bei einer photochemischen Wirkung. Solche Absorptions-einheiten bestehen nicht nur bei offen konjugierten Ketten, sondern auch bei Ketten verknüpft mit aromatischen Kernen, wie z. B. bei Farbstoffen. Der Gedanke der Summierung von Quanten ist dann geeignet, eine Erklärung z. B. für die photochemische Wirkung von sensibilisierenden Farbstoffen auf Silbersalze in der photographischen Platte zu geben. Daß bei Verwendung geeigneter Farbstoffe auch noch bei einer Wellenlänge von über  $1,3 \mu$  die Zersetzung des Silberbromids eintritt, erfordert sonst komplizierte Annahmen. Zielt man die Summierung von Quanten, wie sie bei konjugierte Bindungen enthaltenden Farbstoffen verständlich erscheint, zur Erklärung heran, so ist die Wirkung auch noch langwelligeren Lichtes verständlich. Die Tatsache, daß mit länger welligem Licht die photochemische Ausbeute (Empfindlichkeit) erfahrungsgemäß absinkt, ist ebenfalls durch die Notwendigkeit der Summierung von immer mehr Quanten verständlich. Es ist möglich, daß der Gedanke der Summierung von Quanten auch noch für andere photochemische Erscheinungen eine Erklärung gibt. Diese Hypothese soll durch Versuche nach verschiedenen Richtungen hin geprüft werden.

Der I. G. Farbenindustrie Höchst danken wir für Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

#### 461. Sitzung.

München, 25. November 1937, Chem. Staatslaboratorium.

Vorsitzender: F. Klages.

W. Franke (gem. mit K. Hasse u. F. Lorenz): „Neuere Arbeiten zur biologischen Oxydation.“

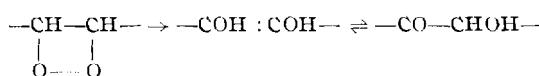
Vortr. beschäftigt sich mit einer Gruppe von Oxydations-enzymen, die hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen den beiden Hauptgruppen der echten Oxydasen (Monophenol-, Polyphenol- und Indophenol-oxydase) und der Dehydrasen liegen und die er als „Pseudo-oxydasen“ oder „Aero-dehydrasen“ bezeichnet. Es sind Enzyme, die hinsichtlich der Natur ihrer Substrate (Glucose, Oxalsäure, Aminosäuren, Tyramin, Ascor-

<sup>4)</sup> Zusammenfassung Z. physik. Chem. Abt. B **37**, 209 [1937].  
<sup>5)</sup> J. chem. Physics **5**, 237 [1937].

binsäure, Harnsäure) und ihrer Spezifität durchaus den Dehydrasen entsprechen, sich von ihnen aber durch die ausschließliche oder (nach den neuesten Befunden) fast ausschließliche Reaktion mit  $O_2$  unterscheiden; dabei ist — von einer Ausnahme, der Uricase, abgesehen — diese aerobe Funktion nicht oder nur wenig HCN-empfindlich. Es sind zunächst zwei dieser Enzyme, die Glucose-oxydase *D. Müllers* (1928) aus Schimmelpilzen und die Oxaloxydase von *Houget, Mayer u. Plantefol* (1927) aus Moosen zum Zwecke näheren Studiums herausgegriffen worden. Für beide Reaktionen, sowohl die enzymatische Oxalatoxydation als auch die oxydative Gluconsäure-gärung, wird übrigens merkwürdigerweise außer der Existenz einer Pseudo-oxydase auch noch diejenige einer normalen anaeroben Dehydrase (*Harrison* 1931 bzw. *Thunberg* 1928) angegeben. Oxaloxydase und Glucose-oxydase stimmen darin überein, daß sie 1. direkt mit  $O_2$  reagieren, wobei sich unter geeigneten Bedingungen quantitative  $H_2O_2$ -Bildung nachweisen läßt, 2. sehr wenig empfindlich sind gegen schwermetallbindende Enzymgifte (HCN,  $H_2S$ ,  $NaN_3$ ), 3. zu ihrer Wirkung keines Co-Ferments (und wahrscheinlich auch keines Farbstoffüberträgers) bedürfen und 4. auffallend geringe Thermolabilität (Tötungstemperaturen  $83$  bzw.  $73^\circ$ ) und geringe Temperaturabhängigkeit der Wirkung zeigen. Der einzige bemerkenswertere Unterschied zwischen Oxal- und Glucose-oxydase liegt darin, daß der letzteren außer  $O_2$  auch Chinon und Indophenole (nicht jedoch zahlreiche andere Farbstoffe und Oxydanzien) als Acceptor dienen können. Beide Enzyme sind nach den vorliegenden Ergebnissen als besonders acceptor-spezifische Dehydrasen aufzufassen, die Benennung „Oxydase“ ist zweckmäßig durch die Bezeichnung „Aero-dehydrase“ zu ersetzen. Spezifische Hemmungsversuche an den beiden Glucose-dehydrasen legen den Gedanken nahe, daß beide Enzyme dieselbe aktive Gruppe, verbunden mit verschiedenen Trägerkomplexen, enthalten.

W. Franke (gem. mit D. Jerchel): „Zur Autoxydation der ungesättigten Fettsäuren.“

Bis in die neueste Zeit werden drei verschiedene Formulierungen des Primärvorgangs bei der Fettsäure-autoxydation vertreten: 1. Die Ausbildung einer Peroxydbrücke an der Doppelbindung (*Goldschmidt u. Freudenberg* 1934), 2. die Einschiebung von  $O_2$  in „aktivierte“  $CH_2$ -Gruppen (*Rieche* 1936), und 3. der Eintritt von  $O_2$  unter Entstehung von Äthyleneoxydbindungen (*v. Szent-Györgyi* 1924). Zweck der vorliegenden Untersuchung war die endgültige Entscheidung zwischen diesen 3 Möglichkeiten. Hierzu wurde die bei der katalysierten Autoxydation von Öl-, Ricinol-, Linol- und Linolensäure aufgenommene  $O_2$ -Menge in Beziehung gesetzt einerseits zum Ausmaß der Peroxydbildung, anderseits zur Zahl der jeweils noch vorhandenen Doppelbindungen (Jodzahl). Das Hauptergebnis war, daß Formulierung 1 sich als prinzipiell richtig erwies. Wahrscheinlich besteht folgender Mechanismus: Zuerst wird eine Doppelbindung der mehrfach ungesättigten Fettsäuren (bei denen allein eine weitergehende Analyse möglich ist) mit erheblicher Geschwindigkeit und unter Bildung eines relativ beständigen Peroxyds durch  $O_2$  abgesättigt (I). Anschließend wird eine 2. Doppelbindung angegriffen unter Ausbildung eines sehr unbeständigen Peroxydsystems, das sich raschestens, ohne weiteren Zugriff des  $O_2$ , umlagert, vermutlich nach dem Schema von *Ellis* (1926):



wobei das Gleichgewicht des tautomeren Gemisches (nach der Jodzahlabnahme) allerdings fast ganz auf Seiten des Oxyketons liegen müßte. Dieser Reaktion II überlagert sich eine weitere langsame Abnahme der Peroxydgruppierung I ohne gleichzeitigen Schwund an Doppelbindungen. Der Angriff der 3. Doppelbindung in der Linolensäure scheint sehr langsam zu erfolgen. Es werden schließlich Vorversuche mitgeteilt zur Entscheidung der Frage, welche Doppelbindungen in der Linol- und Linolensäure stabile, welche labile Peroxyde liefern. Die Methode besteht in der katalytischen Hydrierung von Autoxydationsprodukten und anschließender Spaltung mit Bleitetracetat nach *Criegee*.