

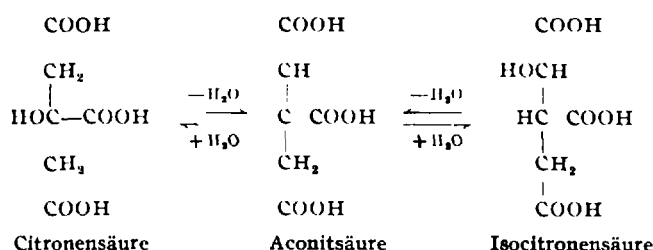
worden, die solchen „Mesotronen“<sup>3)</sup> zuzuordnen sind. Die Mesotronen bilden u. U. die mit geringer Divergenz auftretenden harten Höhenstrahlungsschauer. Hier liegen Probleme, deren Lösung die Aufgabe der nächsten Zeit sein wird.

## Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung. Heidelberg, den 6. Februar 1939.

Vorsitz: Ch. Grundmann.

C. Martius, Tübingen: „Synthese und Abbau der Citronensäure in ihrer Bedeutung zu wichtigen Problemen des intermediären Stoffwechsels.“

Vor etwa drei Jahren wurde die Frage, ob die im Tierkörper in geringer Menge vorkommende Citronensäure rein exogenen oder auch endogenen Ursprungs sei, durch Bilanzversuche endgültig im letzteren Sinne entschieden: Sie ist als normales Stoffwechselprodukt anzusehen. — Nach den heutigen Erkenntnissen können nur solche Wasserstoffatome bei enzymatischen Dehydrierungen losgelöst werden, die durch zwei Atome voneinander getrennt sind ( $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{N}$ ). Da solche Wasserstoffatompaare im Molekül der Citronensäure nicht vorhanden sind, muß die Citronensäure vor ihrer Dehydrierung umgelagert werden. Es lag nahe, dabei an die Entstehung einer Isocitronensäure zu denken, die über Aconitsäure aus Citronensäure formal gebildet werden könnte.



Isocitronensäure war in der Natur bisher nur im Brombeersaft aufgefunden worden. Sie wird von Citricodehydrase leicht angegriffen, als erstes Abbauprodukt ist dabei  $\alpha$ -Ketoglutar-säure zu erwarten. Diese Säure wurde auch beim Abbau der Citronensäure isoliert. Synthetische Isocitronensäure wird durch geeignete Enzympräparate in Citronensäure umgelagert; der Ansatz zeigt nach Ablauf der Reaktion auf Zusatz von Molybdat starke Drehung, ein Zeichen, daß nur eine optisch aktive Form reagiert. Das Gleichgewicht liegt bei etwa 10% Isocitronensäure und 90% Citronensäure. Aconitsäure ist im Gleichgewicht nicht in meßbaren Mengen vorhanden. Die gewöhnliche trans-Aconitsäure wird von Enzympräparaten nicht angegriffen, die labile cis-Form dagegen wird hydratisiert. Dabei bilden sich anfangs gleichgroße Mengen Citronensäure und Isocitronensäure, wie sich aus Messungen der Drehung ergibt, die ein Maximum durchläuft. Auf diesem Wege läßt sich die natürliche optisch aktive Citronensäure leicht in größeren Mengen gewinnen. Das umlagernde Enzym, die Aconitase, ist in der Natur weit verbreitet und nicht identisch mit Fumarase.

Citronensäure kann aus einem Kondensationsprodukt von Oxalelessigsäure mit Brenztraubensäure erhalten werden, das sich in schwach alkalischer Lösung schon bei Zimmertemperatur bildet. Die vermehrte Citronensäureausscheidung nach Injektion von Äpfelsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure deutet auf einen gleichartigen Verlauf der Synthese in vivo hin. Das Krebsche Schema, wonach der gesamte Kohlenhydratabbau die Stufe der Citronensäure passiert, wird vom Vortr. abgelehnt, insbesondere weil nach *Orten* und *Smith* Citronensäure nur in der Niere entsteht<sup>4)</sup>. — Die physiologische Bedeutung der Citronensäure liegt auf einem ganz anderen Gebiete, dem der Synthese der Aminosäuren. Ihr Abbauprodukt, die  $\alpha$ -Ketoglutar-säure, kann leicht — jetzt auch enzymatisch — in Glutaminsäure übergeführt werden durch das gleiche Enzym, das auch die Dehydrierung der Glutaminsäure besorgt. Dieser mengenmäßig wichtigste Eiweißbaustein dient ferner bei der *Braunstein-Kritzmanschen* Umaminierung<sup>5)</sup> als Donator der

Aminogruppe, er ist also auch bei der Synthese anderer Aminosäuren beteiligt. — Die engen Beziehungen zwischen Citronensäure und Glutaminsäure zeigen sich z. B. darin, daß glutaminreiche Pflanzenkeimlinge auch reichlich Citricodehydrase enthalten. Eine weitere Bestätigung der dargelegten Theorie bietet die Beobachtung, daß der bekannte Citronensäurebildner *Aspergillus niger* ziemlich viel Stickstoff benötigt und stark wachsen muß, wenn er Citronensäure bilden soll. Auch hier liegt also die Beziehung der Citronensäure zum Aminosäureaufbau nahe. — Da die Citronensäure beim Kohlenhydratabbau entsteht, stellt sie ein Bindeglied zwischen dieser Klasse und den Eiweißstoffen dar.

## Göttinger Chemische Gesellschaft.

225. Sitzung am 28. Januar 1939.

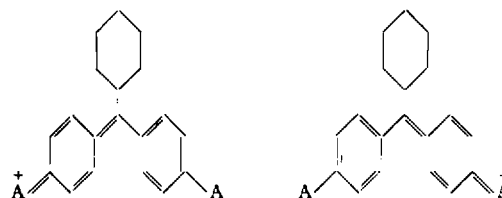
Th. Förster, Leipzig: „Anwendung der Quantentheorie auf das Problem der Farbe organischer Verbindungen.“

Mit Hilfe der quantenmechanischen Theorie ist für eine größere Reihe von Kohlenwasserstoffen die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen Grund- und erstem Anregungszustand der Moleküle berechnet worden, woraus sich nach der *Bohrschen* Frequenzgleichung die spektrale Lage des längstwelligen der im UV oder im Sichtbaren gelegenen Absorptionsgebiete in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung ergab<sup>6,7)</sup>. Besonders übersichtliche Verhältnisse liegen bei Ringmolekülen mit durchlaufend konjugierten Doppelbindungen vor, da dort Grund- und Anregungszustand durch quantenmechanische Resonanz oder Mesomerie zweier Valenzformeln beschrieben werden können. Z. B. sind dies im Benzol die beiden *Kekulé*-Formeln



Die Anwendung der Theorie ergibt die Regel, daß die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand von der gegenseitigen Kopplung der beiden Valenzformeln abhängt, und diese um so geringer ist, je größer die Zahl der konjugierten Doppelbindungen ist, durch deren Lokalisierung sich die beiden Formeln unterscheiden. Bei um so längeren Wellen liegt aber auch das Absorptionsgebiet. Der Vergleich des farblosen Benzols mit dem gelben Cyclooctatetraen bestätigt diese Gesetzmäßigkeit.

Die gleiche Betrachtungsweise läßt sich auch auf die komplizierteren Systeme der organischen Farbstoffe übertragen. In dem Kation eines basischen Triphenylmethanfarbstoffs mit zwei auxochromen Gruppen  $A_1$  und  $A_2$  (z. B. Malachitgrün) sind Grund- und Anregungszustand im wesentlichen Überlagerungen der folgenden beiden Formeln:



in welchen je ein Auxochrom Träger der Ladung ist. Die geringe Kopplung der Formeln, die sich in der großen Zahl der in beiden verschiedenen lokalisierten Doppelbindungen äußert, ist auch hier für die Absorption bei langen Wellen maßgebend. Substitution eines dritten Auxochroms in p-Stellung ergibt für das neue Ion eine dritte Valenzformel, da aber die Kopplung der einzelnen Formeln untereinander die gleiche ist, findet keine wesentliche Änderung des Absorptionsgebietes statt. Hingegen bewirkt die Anwesenheit eines dritten Auxochroms in größerer Nähe der beiden anderen stärkere Kopplung und damit kürzerwellige Absorption (Auramin, Acridinorange).

Äußerst langwellige Absorptionsgebiete finden sich nach dieser Theorie bei solchen Ionen, in denen die als Ladungs-

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu *Heisenberg*, Das schwere Elektron und seine Rolle in der Höhenstrahlung, diese Ztschr. 52, 41 [1939].

<sup>4)</sup> Vgl. *Knoop*, diese Ztschr. 51, 736 [1938].

<sup>5)</sup> Vgl. *Knoop u. Martius*, ebenda 51, 838 [1938].

<sup>6)</sup> *A. L. Sklar*, J. Chem. Physics. 5, 669 [1937].

<sup>7)</sup> *Th. Förster*, Z. physik. Chem. Abt. B 41, 287 [1938].