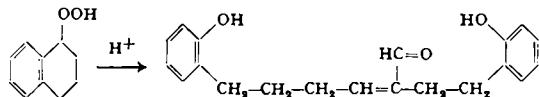
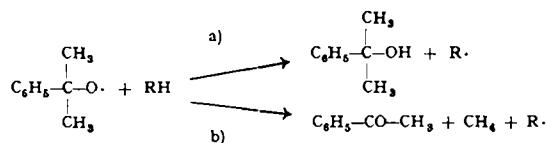


entsteht z. B. aus dem Peroxyd von Tetralin unter geeigneten Bedingungen folgende Verbindung:



An einem umfangreichen Tatsachenmaterial vergleicht der Vortr. die Peroxyd-Umlagerung mit der formal gleichverlaufenden Pinakolin-Umlagerung und kommt zum Schluß, daß dabei ausschließlich sterische Faktoren ausschlaggebend sind.

Reduktionsmittel bilden aus Hydroperoxyden meistens ein Radikal, welches nach untenstehendem Beispiel weiterreagieren kann:



Bei Verbindungen mit aktiviertem Wasserstoff verläuft die Reaktion mit dem Radikal nach a), wobei sich Dimethyl-phenyl-carbinol bildet.

H. [VB 177]

## Marburger Chemische Gesellschaft

am 14. Februar 1950

F. WEYGAND, Heidelberg: *Folinsäure und verwandte Verbindungen*.

In einem zusammenfassenden Vortrag wurde über Konstitution und Synthesen von Folinsäure, ferner über mikrobiologische Versuche mit Folinsäure (Folinsäure und Sulfonamide, mikrobiologische Synthese von Folinsäure) berichtet<sup>1)</sup>. Folinsäure konnte auch aus dem bei ihrer Spaltung mit schwefliger Säure entstehenden Dihydro-2-amino-6-oxypteridinaldehyd-8 und p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure resynthetisiert werden. Auch bei der Spaltung von Pteroyl-l-asparaginsäure oder 2-Amino-6-oxy-8-(phenylaminomethyl)-pteridin mit schwefliger Säure entsteht der gleiche Dihydro-aldehyd, der mit p-Aminobenzoyl-l-glutaminsäure kombiniert Folinsäure ergibt<sup>2)</sup>. — Beim Erhitzen von 2-Amino-6-oxy-8-d-arabo-tetraoxybutyl-pteridin mit p-Aminobenzoësäureestern in Glykol bildet sich Pteroisäure (*Oleic-Spaltung*<sup>3)</sup>). — Die papierchromatographische Trennung von 2-Amino-6-oxy-pteridincarbonsäure-8 und -carbonsäure-9 gelang mit einem Gemisch von 80 Vol. sek. Butanol, 20 Vol. 90 proz. Ameisensäure und 50 Vol. Wasser. Das Natriumsalz der zuerst genannten Säure fluoresziert himmelblau, das der 9-Carbonsäure jedoch grün, wodurch die Identifizierung erleichtert wird. Da diese Carbonsäuren bei der Permanganatoxydation von 2-Amino-6-oxy-pteridinen oder 2,6-Diamino-pteridinen mit Seitenketten in 8- oder 9-Stellung leicht entstehen, ergibt sich eine bequeme Möglichkeit der Erkennung von 8- oder 9-Substitution. Gemische können leicht als solche erkannt werden, da die beiden Säuren sich nicht nur durch ihre Fluoreszenz, sondern auch durch verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit unterscheiden. (Die 9-Carbonsäure wandert schneller<sup>4)</sup>). W. [VB 176]

am 24. Januar 1950

G. BRIEGLER, Würzburg: *Über Resonanz, Säure und Basenstärke*.

Nach einer kurzen Entwicklung der theoretischen Vorstellungen über die Säure- und Basenfunktion (S.B.F.) werden die Möglichkeiten und Verfahren diskutiert, die für die S.B.F. maßgebenden thermodynamischen Größen (Enthalpie-, Entropie- und Molwärmenänderung, Protonenabköseenergie und Hydratationswärmen) einzeln zu bestimmen. Es werden die genannten thermodynamischen Größen für eine Reihe von Säuren und Basen in Abhängigkeit von der Konstitution diskutiert. Es zeigen sich sehr charakteristische Zusammenhänge; insbes. ergibt sich, daß man nicht immer — wie bisher üblich — eine Änderung der Säure- oder Basenstärke mit einer entsprechenden Änderung in der Protonenabköseenergie in direkten Zusammenhang bringen darf, sondern daß oft Entropieeinflüsse ausschlaggebend sind. U. a. wurden in diesem Zusammenhang neuere Ergebnisse über Präzisionsmessungen der Temperatur-Abhängigkeit der Säurekonstante substituierter Benzoesäuren mitgeteilt<sup>5)</sup>, welche zeigen, daß bei den m- und p-substituierten Benzoesäuren durch gegenseitige Kompensation von Feld- und Mesomerieeffekten die Protonenabköseenergie bei relativ starker Änderung der Säurestärke nahezu konstant bleiben kann oder sogar, trotz zunehmender Säurestärke, zunehmen kann. Nur bei den o-Benzoesäuren überwiegt der Feldeffekt, was eine deutliche Abnahme der Protonenabköseenergie mit zunehmender Säurestärke zur Folge hat.

An zahlreichen weiteren Beispielen werden die Einflüsse mesomerer Effekte auf die Säure- und Basenstärke erörtert.

In manchen Fällen, z. B. bei Harnstoff, Acetamid u. ä. Verbindungen bleibt offen, ob sich das Proton am N oder O anlagert oder ob Gleichgewichte verschiedener Basenkationen miteinander bestehen.

<sup>1)</sup> Vgl. *Experientia* 4, 427 [1948]; *Chem. Ber.* 82, 25, 333 [1949]; *Z. Naturforsch.* 3b, 299 [1948]; 4b, 92, 97, 100, 269 [1949]; 5b, 18 [1950].

<sup>2)</sup> *Chem. Ber.*, im Druck.

<sup>3)</sup> *Experientia*, im Druck.

<sup>4)</sup> Veröffentlichung zusammen mit A. Bieber in der *Z. Elektrochem.* 54 [1950].

Schließlich wird an Hand von neuberechneten *Stuart*-Atomkalotten-Molekellmodellen der Fall der sterischen Behinderung möglicher elektromerer Effekte und deren Auswirkung auf die Basenstärke erörtert<sup>6)</sup>. Die neuen Atomkalotten-Molekellmodelle tragen der Verschiedenartigkeit der Ladungsverteilung der σ-Elektronen und π-Elektronen Rechnung. Man kann mit ihnen die verschiedenenartigen mesomeren Grenzzustände darstellen<sup>6)</sup>. [VB 170]

## Hessische Gesellschaft für Krebsforschung und Krebsbekämpfung

Frankfurt/Main vom 18.-19. Februar 1950

K. FELIX, Frankfurt/Main: *Biochemie der Tumoren*<sup>1)</sup>.

Die lipidlöslichen, carcinogenen Verbindungen bleiben am Ort ihrer Applikation (subcutane Injektion oder Hautpinselung) meist an Eiweiß gebunden relativ lange liegen, die wasserlöslichen werden im Körper verteilt. Erstere erzeugen am Lagerort, letztere in den disponierten Organen Tumoren. Intravenös zugeführte Carcinogene werden großenteils durch die Galle ausgeschieden, der Rest im Stoffwechsel oxydativ verändert (zu Phenolen und vielleicht zu Carbonsäuren). Vitaminmangel begünstigt, größere Mengen Eiweiß und Lactoflavin hemmen die Carcinogenese, Sexualhormone scheinen eine bedeutungsvolle Rolle zu spielen. Lungenkarzinom tritt fast ausschließlich bei Männern auf. Acetylaminofluore erzeugt bei männlichen Ratten leichter Tumoren als bei weiblichen; dagegen wieder schwerer, wenn die Tiere mit Folikelhormon behandelt wurden. Die Tumorzelle enthält weniger Ca, Fe, Cu und Zn als die normale Mutterzelle. Ribonucleinsäure ist vermehrt, Desoxyribonucleinsäure meist vermindert. Die gesamte Fermentaktivität ist eingeschränkt und das Zelleiweiß verändert. Hepatomzellen färben sich nicht mehr mit Buttergelb wie die normalen Leberzellen. Fermentarmut und verändertes Zellprotein sind offenbar bleibende Folgen der Wirkung des Carcinogens. Die neuen Eigenschaften, durch Mutation erworben, werden auf die Tochterzellen übertragen: eine neue Zellart mit eigenem Stoffwechsel und eigenen Lebensbedingungen ist entstanden. Die durch ältere Fermentgarnitur ausgezeichnete Tumorzelle benötigt mehr fertig vorgebildete Substanzen als die nebengelegene normale Zelle. Indem sie ihr diese entzieht, geht die normale Zelle zugrunde, und eine neue Tumorzelle tritt an ihre Stelle. Wenige mutierte Zellen bilden noch keine Geschwulst, erst einige 100 bis 1000 mutierte Zellen führen zum entarteten selbstständigen Gewebewachstum.

B. RAJEWSKI, Frankfurt/Main: *Die Bedeutung der Biophysik für die Krebsforschung*.

Elementarteilchen eines lebenden Organismus sind molekulare, autonome Einheiten, die Gene, die je aus etwa 3–4000 Atomen bestehen. Im Molekulargeschehen gibt es nicht völlig genau gleiche Vorgänge, sondern es herrscht ein statistisches Durchschnittsgeschehen. Ebenso wie es beim Krystallwachstum zu statistischen Fehlbildungen kommt, so sind auch bei Bildung und Funktion der Gene Fehlleistungen durch statistische Abweichung von der Regel möglich. Vortr. übertrug diese Ansichten auf die Carcinogenese. — Wir unterscheiden: Spontankrebs, dessen Ursache noch unbekannt ist, künstlich erzeugter Krebs, durch chemische und physikalische Einwirkungen, deren Wirkungsmechanismus ebenfalls unklar ist, Impfkrebs und Viruskrebs. Die allgem. Konstitution ist von Bedeutung, Vererbung einer Krebsdisposition ist beim Menschen nicht bewiesen. Beim Tier lassen sich besonders disponierte Stämme herauszüchten. — Die Mutationstheorie der Carcinogenese besagt, daß sich normale Zellen spontan oder unter Einwirkung äußerer Faktoren irreversibel durch Mutation in Krebszellen umwandeln. Gegen die Mutationstheorie sprechen zunächst statistische Berechnungen und biologische Überlegungen. Warum mutieren nicht alle, sondern nur bestimmte Zellen in bestimmten Organen, und warum ist die Inkubationszeit verschieden?

Bei den Tumor induzierenden Strahlen ist zwischen UV und Röntgenstrahlen zu unterscheiden. UV ist zwischen 290–334 μ mit Maximum bei 290 μ am wirkungsvollsten. Das ist auch das Maximum der Erythembildung. Der wirksame Wellenbereich ist durch die Art der Ernährung und die Konstitution der Tiere veränderlich, d. h. anscheinend mit verschiedener lokaler Kombination bestimmter Substanzen. Welche Stoffe die absorbierte Energie übertragen, ist noch unbekannt, es sind aber nur absorzierende Stoffe und absorbierte Strahlungs-Energie wirksam.

Es entsteht nur Krebs durch Setzen chronischer Reize, d. h. nur, wenn gleichzeitig Erytheme oder Hyperämie entstehen. Alle ionisierenden Strahlen (Röntgen- und Radium-) wirken ebenfalls carcinogen, wobei es sich um eine direkte Wirkung auf die Chromosomen handeln muß. Krebs entsteht aber nur bei langer Zeit applizierten kleinsten Dosen, nicht im Bereich großer Dosen. Bei diesen wächst aber die Mutationsrate. — Vortr. faßt sich widersprechende Befunde dahin zusammen, daß nur solche Zellen gegen verschiedene Noxen besonders empfindlich sind, die in bestimmten Eigenschaften vom statistischen Mittelwert abweichen und auf Einwirkung von chemischen oder physikalischen Momenten mutieren. Sie bilden „Krystallisationspunkte“ für die Bildung weiterer Tumorzellen. — Diese statistische Ansicht wird als nicht ausschließlich gültig, aber durchaus brauchbar angesehen. R. [VB 178]

<sup>1)</sup> Vgl. eine diesbezügl. kurze Mitteilung in dieser *Ztschr.* 62, 262 [1950].

<sup>2)</sup> Vgl. Näheres in einer ausführl. Arbeit über Wirkungsradien von in org. Molekülen gebundenen Atomen in den „Fortschritten d. chem. Forschung“, herausgegeben von F. G. Fischer, H. W. Kohlschütter u. K. Schäfer, Springer-Verlag 1950.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu A. Butenandt diese *Ztschr.* 61, 492 [1949].