

Versamlungsberichte

Chemische Gesellschaft und GDCh-Ortsverband Freiburg

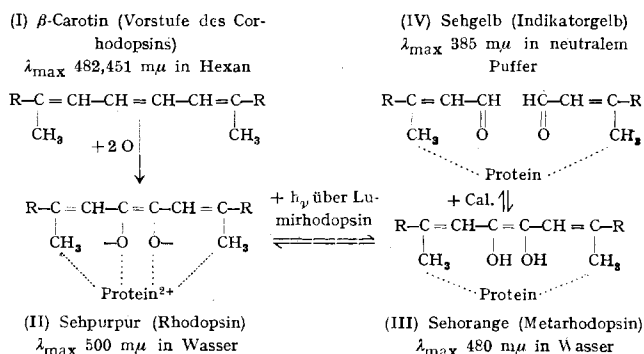
am 11. Juli 1951

H.-J. BIELIG, Heidelberg: *Sehstoffe*.

Ausgehend von den Wirkungsspektren bei verschiedenen Leuchtdichten werden die Augenfarbstoffe und die Stäbchen- und Zapfensehstoffe von Wirbeltieren und Wirbellosen vergleichend physiologisch-chemisch betrachtet. Bei der Bleichung des *Sehpurpurs* (Rhodopsin) (s. a. diese Ztschr. 63, 444 [1951]) entsteht über *Sehorange* (Lumi- und Metarhodopsin) das *Sehgelb* (lipoproteingebundenes Retinin₁), dessen gelbe Gruppe (Vitamin A₁-Aldehyd) mittels Cozymase und Retininreduktase zu *Schweiß* (Vitamin A₁-Lipoprotein) reduziert wird¹). Die sauerstoffbedürftige Neubildung (Neogenese) des *Sehpurpurs* besteht nach *Wald*²) primär in einer Umkehrung der Retinin-Reduktion, d. h. in einer fermentativen Dehydrierung von Vitamin A₁ zu Vitamin A₁-Aldehyd. *Morton*³) schreibt dem *Sehgelb* (Indikatorgelb) die Konstitution eines Kondensationsproduktes aus einer primären Amino-Gruppe des spezifischen Proteins und zwei Retinin₁-Resten zu. Die an sich nicht oxydative Anagenese des Rhodopsins wird danach als ein Vorgang angesehen, bei dem zwei Elektronen, unter Ausbildung des für die Absorptionsverschiebung zu fordernden, fortlaufend konjugierten Systems, eliminiert werden.

Da die bei Vitamin A-Mangel herabgesetzte Regeneration des *Sehpurpurs* nicht nur durch Gaben von Vitamin A₁, sondern, unter Umgehung der Provitamine A zu Vitamin A spaltenden Darmwand, auch durch parenterale Gaben von β -Carotin wieder normalisiert werden kann⁴), sollte es noch einen weiteren Weg der Rhodopsin-Bildung geben. Dieser besteht nach *Votr*.⁵) in der retinalen Oxydation eines Provitamins, z. B. β -Carotin(I), in Kettenmitte. Dabei entsteht primär ein saures, unbeständiges Endiol, das *Carhodopsin*, welches durch symplexartige Bindung an das spezifische *Sehpurpurprotein* (Opsin) stabilisiert wird (II). Lichtenergie spaltet diese Farbgruppe des *Sehpurpurs* an der Endiolbindung vom Opsin ab, wobei Cis-trans-Isomerisierung in der Carotinoid-Molekel stattfinden kann (Bildung von *Sehorange*; III). Das seiner festen Bindung beraubte, unbeständige Corhodopsin zerfällt in

zwei Molekeln Vitamin A₁-Aldehyd, die noch durch Nebenvalezen am Lipoprotein orientiert bleiben und mit ihrem Ausgangsstoff durch Acyloinkondensation im Gleichgewicht stehen (Bildung von *Sehgelb*; IV). Energiezufuhr verschiebt das Gleichgewicht nach der Zerfallsseite, Verdunkelung spontan nach der Aufbauseite.



Die neue Vorstellung über die Konstitution des *Sehpurpurs* erlaubt 1) die auffallenden Ähnlichkeiten zu verstehen, die *Stern* und *Salomon*⁶) zwischen Rhodopsin und Ovoverdin (Astaxanthinproteinid der Hummereier) vor allem im optischen und thermischen Verhalten festgestellt haben. Sie verknüpft 2) die Neogenese des *Sehpurpurs* mit der primär gleichgerichteten Oxydation des β -Carotins bei der Vitamin A-Bildung im Tierkörper⁷) und der Retinin-Bildung in vitro durch Wasserstoffperoxyd und Osmiumtetroxyd^{8, 9}). Sie gestattet 3) den Vorgang der Bleichung und der Anagenese ohne die Annahme einer Oxydoreduktion zu formulieren und führt 4) zur Annahme verschiedener Stäbchensehstoffe bei Carotin- und Xanthophylltieren.

Abschließend diskutierte *Votr*. einerseits die Beteiligung der Augencarotinoide am Aufbau der Zapfensubstanzen in Verbindung mit den Veränderungen des Farbhsehens bei Vitamin A₁-, Vitamin B₂- und Nikotinsäure-Mangel, andererseits die Beziehungen zwischen den Sehvorgängen, der dermatoptischen Photorezeption und den Photokinesen.

[VB 325]

¹) G. Wald, Biochem. Biophys. Acta 4, 215 [1950].

²) R. Hubbard u. G. Wald, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 37, 69 [1951].

³) F. D. Collins u. R. A. Morton, Biochemic. J. 47, 18 [1950].

⁴) G. Wald, H. Jeghers u. J. Arminio, Amer. J. Physiol. 123, 732 [1938].

⁵) H.-J. Bielig, Beitr. z. Biochemie d. Naturfarbstoffe, Habil.-Schrift Univ. Freiburg/Br. [1951].

⁶) J. biol. Chemistry 122, 461 [1938].

⁷) J. Glover, T. W. Goodwin u. R. A. Morton, Biochemic. J. 43, 109, 512 [1948].

⁸) R. F. Hunter u. N. E. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1945, 554.

⁹) G. C. L. Goss u. W. D. McFarlane, Science [New York] 106, 375 [1947].

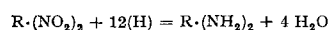
Rundschau

Ein empfindliches Papier zur Bestimmung von Quecksilberdampf geben F. Stitt und Y. Tomimatsu an. Filtrierpapier (Whatman Nr. 1 oder Schleicher & Schüll (Amerika) Nr. 610) wird mit rotem Selen imprägniert, indem es mit Natriumselenocyanat-Lösung getränkt und dann einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt wird. Dies Selen-Papier wird durch Hg-haltige Luft proportional ihrem Hg-Gehalt geschwärzt. Bei Temperaturen zwischen 60 und 200° ist die Reaktionsfähigkeit gleich. Das Papier wird zur Bestimmung des Äthylen-Gehaltes der Luft verwendet, die über erhitztes HgO geleitet wird, wobei Hg frei wird. Im Dunkeln hält sich das stets gleichmäßig herzustellende Papier jahrelang. (Anal. Chem. 23, 1098 [1951]). —J. (291)

Die Reindarstellung von Chromylfluorid, CrO₂F₂, gelang erstmals A. V. Grosse und A. Engelbrecht. Die Schwierigkeit der Herstellung beruht auf der extremen Reaktionsfähigkeit der Verbindung, die Glas und Quarz angreift. Die Reindarstellung wurde in einer Apparatur aus SiO₂-freiem Glas und inertem Kunststoff (Kel-F) vorgenommen. CrO₂F₂ entsteht leicht bei der Reaktion von CrO₃ mit überschüssigem wasserfreiem H₂F₂. Die reine Verbindung bildet bei Raumtemperatur tiefviolette Kristalle, eine orangefarbene Flüssigkeit oder ein rotbraunes Gas; Fp 31,6°. Unter dem Einfluß von Tages- oder UV-Licht entsteht ein weißes Polymeres, das erstmals von H. von Wartenberg beobachtet worden ist. Das Fluorid wirkt als starkes Oxydationsmittel. (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 525). —Ma. (266)

Die Pyrolyse des Propionaldehyds bei 850–950° gibt eine Mischung von freiem Methyl- und Äthyl-Radikal, wie Th. J. Sworski und M. Burton mitteilen. Bei Steigerung der Temperatur wird das Verhältnis (CH₃) : (C₂H₅) größer, da durch die sekundäre Reaktion CH₃—CH₂· → CH₂=CH₂ + H· ein freies Wasserstoff-Atom entsteht, das nach der Gleichung C₂H₅· + H· → 2 CH₃· reagiert. Die Radikale wurden durch die Reaktion mit einem Quecksilber-Spiegel nachgewiesen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 3194 [1951]). —J. (283)

Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von CO-Gruppen organischer Verbindungen im Mikromaßstab entwickelten W. Schöniger und H. Lieb. 2–5 mg der Substanz werden gelöst und mit einem Überschuß einer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung, deren Menge bekannt ist, gemischt. Nach Abtrennung des unlöslichen 2,4-Dinitro-phenylhydrazons wird das überschüssige Reagens mit Titanchlorid in inerter Atmosphäre reduziert und nichtoxydiertes Reduktionsmittel mit 0,05 n FeNH₄(SO₄)₂ titriert, wobei NH₄SCN als Indikator dient.



Ebenso können p-Nitro-phenylhydrazin oder 2,4,6-Trinitro-phenylhydrazin Verwendung finden, falls die zu untersuchende Substanz nicht quantitativ mit der Dinitro-Verbindung reagiert. (XII. Internat. Congr. Pure a. Appl. Chem. Abstr. 1951, 41). —Ma. (269)