

In dem vom Vortr. ausgearbeiteten Reinigungsverfahren für Arginase werden die häufig störenden Leberpigmente mit ZnSO_4 gefällt; das Verhältnis Tyrosin-Absorption bei 280 m μ : Pigmentabsorption bei 410 m μ zeigt den Reinigungserfolg. Das reine Enzym (Elektrophoresebild, Kristallbild) wird mit $4 \cdot 10^{-2}$ m Mn^{2+} nach 24 h um 75 % aktiviert.

In Tumoren findet sich viel Arginase; Tumorumplantation senkt den Arginase-Gehalt der Leber und erhöht ihn in anderen Organen, insbes. im Tumor. Arginin stimuliert an der Gewebekultur bei Tumoren um rund 200 % die Mitosen, bei normalem Gewebe nicht. Arginase hemmt Mitosen in der Kultur normaler und neoplastischer Gewebe, vor allem durch Metaphasenverlängerung (Pyknosen, Verklumpung); $7 \cdot 10^{-5}$ % Protein bewirken 50 %, 10^{-3} % Arginase-Protein 80 % Mitosehemmung. Arginase gehört zu den stark durch Hormone beeinflussbaren Enzymen des Organismus. Vortr. sieht in diesem Enzym ein zelleigenes Kontrollinstrument, dessen Verstärkung antimittotisch wirken kann. Vielleicht gelingt es auch durch Modifikationen am Enzymprotein, weitere Fortschritte zu erzielen.

Aus der Aussprache: Mn/Arginase beträgt wahrscheinlich 1:1 auf molarer Basis; in der Leberzelle dürfte ein großer Mn-Überschuß über den durch Arginase bedingten Gehalt vorliegen. Mn-Zulagen im Futter sind ohne Effekt auf Tumoren. Arginase wird i.v., i.p. oder intratumoral appliziert; immunologische Effekte treten bei der Ratte nicht auf. Der Arginase-Effekt ist an der Gewebekultur mit der Herstellung eines ernährungsbedingten Aminosäure-Ungleichgewichtes bei der Ratte vergleichbar. — Arginase ist unter aeroben Bedingungen weniger aktiv. Größenordnungsmäßig ist der antimittotische Effekt mit dem von Colchicin vergleichbar. —S. [VB 605]

GDCh-Ortsverband Göttingen

am 26. Juli 1954

G. PORTER, Cambridge: *Some new methods for the study of labile molecules* (mitbearbeitet von F. Wright und I. Norman).

Mit der Methode der „Blitzlichtphotolyse“ (flash photolysis) wird es möglich, die Absorptionsspektren angeregter, instabiler Molekeln nunmehr auch in Lösung zu bestimmen. Durch Bestrahlung der Reaktionslösung längs eines Reaktionsgefäßes mit Lichtblitzen von 30 Mikrosek. bis 1 Millisek. Dauer und Energien bis zu 1 Mol Quanten (1 Einstein) pro sec gelingt es, hohe Konzentrationen an kurzlebigen Radikalen zu erhalten. Mit einem zweiten Lichtblitz geringerer Intensität wird die Lösung kurz danach in senkrechter Richtung zum erregenden Lichtblitz durchstrahlt und das Spektrum photographiert. Die Änderung mehrerer Spektren in definierten Zeitabständen nach der Belichtung gestattet exakte kinetische Untersuchungen.

Beispiele: Photolyse von H_2S führt zur Entdeckung von SH und HS_2 -Spektren ($\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{h\nu} \text{HS} + \text{H}$; $2 \text{HS} \rightarrow \text{S}_2 + \text{H}_2$; $\text{S}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HS}_2$). Ein dem HS_2 entsprechendes Radikal HO_2 konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. — Bei der Reaktion von Cl_2 mit O_2 tritt das Spektrum des ClO -Radikals auf ($\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Cl}$; $2 \text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ClO}$; $2 \text{ClO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{O}_2$). — Bei Reaktionen von Cl_2 mit H_2 oder Kohlenwasserstoffen wurden u. a. die Absorptionsspektren von Radikalen gefunden, von denen man bisher nur die Emissionsspektren z. B. bei Verbrennungsvorgängen kannte. — Die Rekombinationsgeschwindigkeit von Jod-Atomen steigt mit der Konzentration der verschiedenen Edelgase (Dreierstoß!).

Die Methode des „Radikaleinfangens“ (trapped radicals) bildet eine wertvolle Ergänzung zu der oben genannten. Die zu untersuchenden Verbindungen werden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in glasartig erstarrte Substanzen (z. B. Isopentan) eingefroren und anschließend belichtet. Die eingestrahlte Energie reicht zur Trennung in die Radikale aus (z. B. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \xrightarrow{h\nu} \text{C}_2\text{H}_5 + \text{J}$; $\text{J}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{J}$), die tiefe Temperatur verhindert jedoch über mehrere Stunden ihre Rekombination. Das die Radikale enthaltende Glas wird dann spektroskopiert.

Beispiel: Bei der Photolyse von CS_2 tritt das Spektrum von CS auf, von ClO_2 , das von ClO , das mit dem aus der Blitzlichtphotolyse von Cl_2 und O_2 erhaltenen genau übereinstimmt.

Kolloquium der Physikalisch-Chemischen und Chemischen Institute der Universität Göttingen

am 27. Juli 1954

G. PORTER, Cambridge: *Primary photochemical processes in aromatic molecules* (mitbearbeitet von M. Windsor).

Mit der Methode der Blitzlichtphotolyse (vgl. vorst. Referat) wurden in Lösung die Absorptionsspektren kurzlebiger, angeregter Molekeln (Triplet- oder Biradikalzustand) einiger kondensierter aromatischer Verbindungen aufgenommen und dabei Halbwerts-

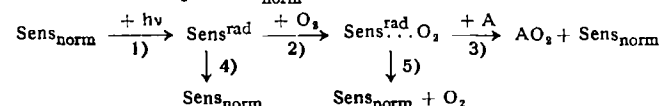
zeiten der Lebensdauer zwischen 10^{-2} und 10^{-6} sec gemessen. Beim Anthracen verläuft die Inaktivierungsreaktion in Hexan nach der ersten Ordnung in Abhängigkeit von der Konzentration an „Tripletanthracen“ und unabhängig von der Konzentration an unangeregtem Anthracen, womit die Möglichkeit einer Inaktivierung durch Stöße zweier „Tripletanthracene“ miteinander oder eines „Tripletanthracens“ mit normalem Anthracen ausscheidet. In Gegenwart von gelöstem O_2 verschwand „Tripletanthracen“ sehr viel schneller, dabei wurde jedoch kein Anthracen verbraucht. In Abwesenheit von O_2 und in Lösungsmitteln, die mit dem „Tripletanthracen“ nicht reagieren, steigt die Lebensdauer mit der Viskosität des Lösungsmittels, ohne einen Zusammenhang mit dessen chemischer Natur oder Dipoleigenschaften zu zeigen. Stöße mit den umgebenden Molekeln können also die Inaktivierung zwar (in bisher noch nicht geklärter Weise) beeinflussen, jedoch nicht den die Inaktivierung bestimmenden Vorgang bilden. Dieser wird einem adiabatischen Übergang der „potential energy surfaces“ vom Triplet- in den S_0 -Zustand zugeordnet (Phosphoreszenz).

Auch die Absorptionsspektren von Tripletzuständen des Benzols, von Verbindungen wie Benzil, Diacetyl, Benzophenon, Azetophenon und Benzaldehyd in Lösung konnten mit dieser Methode aufgenommen werden. Bei Verbindungen vom Typ PhCH_2X , PhOX und PhNHX wurden in Lösung nur die Spektren der entsprechenden Radikale $\text{PhCH}_2\cdot$, $\text{PhO}\cdot$ und $\text{PhNH}\cdot$ gefunden ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$).

G. O. SCHENCK, Göttingen: *Zur Chemie photochemisch angeregter organischer Molekeln.*

Als häufigste Art photochemisch angeregter Molekeln entstehen unter Aufspaltung einer Doppelbindung und Umgruppierung des Elektronensystems die phototrop-isomeren Diradikale, die 1,2-, 1,4- usw. -Diradikale sein können, und deren Radikalstellen an C-, N- und O-Atomen in reinen und gemischten Formen vorkommen.

Die photochemische Dien-Synthese von Acceptoren A mit O_2 verläuft als Zwischenreaktionskatalyse 1)–3) mit den wesentlichen Nebenreaktionen 4) und 5). Der O_2 -Überträger Sens (Dunkelzustand $\text{Sens}_{\text{norm}}$) bildet ein extrem O_2 -Affines phototrop-isomeres Diradikal Sens^{rad} , das mindestens eine C-Radikalstelle enthält. Sens^{rad} addiert O_2 zum kurzlebigen $[\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2]$, das sich mit A zu $\text{AO}_2 + \text{Sens}_{\text{norm}}$ umsetzen kann.



Verbindungen, die sich als A und als Sens eignen, liefern nach 1), 2) kurzlebige Verbindungen vom $\text{Sens}^{\text{rad}}\text{O}_2$ -Typ, die paradoxerweise nicht in den beständigen AO_2 -Typ übergehen können, vielmehr nur entweder entsprechend 3) mit einer weiteren, als A fungierenden Molekel zu beständigen Oxydationsprodukten reagieren oder nach 5) zerfallen. So liefert 1,4-Diphenyl-cyclopentadien-(1,3) mit O_2 beim Belichten mit oder ohne Hilfe eines anderen Sens ein Endoperoxid (1,4-Diphenyl-1,4-peroxido-cyclopenten-(2) Fp 112 °C), das beim Erhitzen O_2 abspaltet und hierin wie in seiner Bildungswiese ein Analogon der Endoperoxide der Acene ist.

Die Reaktionen 2), 3), 4), 5) sind extrem schnell und noch unter -150 °C zu beobachten. Bei gewöhnlicher Temperatur kann eine einzelne Molekel Sens pro Sekunde mindestens weit über 500 mal die Folge 1)–3) durchlaufen.

Sens^{rad} können an den C-Radikalstellen durch Chinon und, soweit ferner eine O- oder N-Radikalstelle vorliegt, durch Cyclo-octatetraen unter Bildung von $\text{Sens}_{\text{norm}}$ abgefangen werden, wodurch die O_2 -Übertragung 2), 3) inhibiert wird. Aus dem Verhältnis beider Hemmkonstanten ist auf das Vorliegen nur einer oder zweier C-Radikalstellen in Sens^{rad} zu schließen. Chlorophyllrad besitzt hiernach außer der für die Addition von O_2 wichtigen C-Radikalstelle eine relativ wenig reaktive O- oder N-Radikalstelle.

Sens^{rad} mit einer O- oder N-Radikalstelle können H-Donatoren R-H zu $\text{R}^\cdot + \text{Semichinon}$ dehydrieren und mit Peroxyden oxydativ ausbleichen. Beide Reaktionen werden durch O_2 wie durch die obigen Inhibitoren gehemmt.

Die typischen Photoreaktionen der Chinone verlaufen über phototrop-isomere Diradikale Chin^{rad} mit mindestens einer O-Radikalstelle [a) O- und C-radikalisch; b) zwei O-Radikalstellen] und bei Zimmertemperatur mit Quantenausbeuten unter 1. Die verschiedenen Chin^{rad} können sich mit R-H unter Bildung von $\text{R}^\cdot + \text{Semichinon}$ [a) C-radikalisch; b) O-radikalisch] umsetzen, die sich entweder miteinander vereinigen oder sonstige mannigfaltige Folgereaktionen (insbes. Disproportionierung, Dimerisierung, Reaktionen mit O_2) eingehen. Photochemisch angeregte o-Chinone addieren ferner Olefine zu Dioxenen und SO_2 zu Cyclo-sulfaten. 1,4-Naphthochinonrad reagiert entsprechend a) mit Acetaldehyd zu 2-Acetyl-1,4-naphtho-hydrochinon.

Ein strenger Vergleich der von G. Porter und Mitarbeitern durch die Blitzlichtspektroskopie nachgewiesenen Molekeln in einem langlebigen photochemischen Anregungszustand mit den chemisch und kinetisch nachgewiesenen phototrop-isomeren Diradikalen ist erst möglich, wenn, wie beabsichtigt, gleiche Objekte unter übereinstimmenden Bedingungen (Lösungsmittel, Temperatur usw.) mit den im übrigen völlig verschiedenen Methoden in Cambridge und in Göttingen untersucht sind. Die blitzspektroskopisch untersuchten Anregungsprodukte des Anthracens und der Chlorophylle und die phototrop-isomeren Diradikale dieser Verbindungen zeigen gemeinsam die charakteristische O_2 -Affinität und müssen jeweils identisch sein, da gleichen Molekeln bei gleicher wirksamer Absorption der gleiche photochemische Primärakt zukommt.

—K. [VB 600]

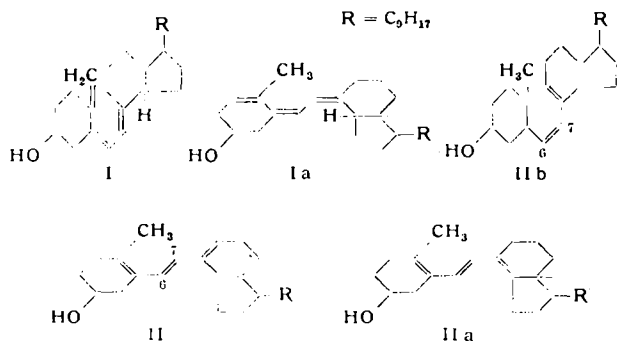
GDCh-Ortsverband Göttingen

am 9. Juli 1954

H. H. INHOFFEN, Braunschweig: *Partialsynthesen und Umlagerungen in der Vitamin-D-Reihe; zugleich ein Beitrag zur Konstitution der ringoffenen Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.*

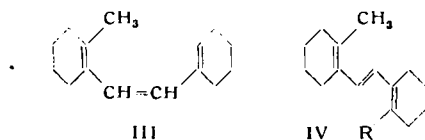
Bei partialsynthetischen Versuchen in der Vitamin-D-Reihe bereitet die richtige Lage des Triensystems Schwierigkeiten. Solche Schwierigkeiten waren für das Vitamin D mit seiner semicyclischen Doppelbindung eher zu erwarten als für das Tachysterin. Eine Synthese des Tachysterins würde aber schließlich entweder durch Einwirkung des UV-Lichtes (Windaus) zum Vitamin D führen, oder auch durch eine, der thermischen Bildung der Pyrovitamine aus Vitamin D analoge, vielleicht chemische Ringschlußreaktion in die Sterinreihe führen.

Bei den beiden bisher ausgeführten Partialsynthesen entstehen jedoch weder Vitamin D (I) noch Tachysterin (II), sondern iso-Vitamin D (Ia) und iso-Tachysterin (IIa). Die Konfiguration von Ia und IIa scheint so stark begünstigt zu sein, daß die Aussicht auf einen Übergang in I oder II mit den bisher bekannten Methoden kaum besteht.



Auch die oben erwähnte Ringschlußreaktion zu einem Sterin ließ sich bisher weder mit Ia noch mit IIa verwirklichen. Es ergab sich, daß Tachysterin zwischen C_6 und C_7 nicht, wie bisher angenommen, cis-(IIb) sondern trans-Konfiguration (II) besitzt. Die Konfiguration der cis-Verbindung IIb wird dem Windauschen Protachysterin zuerteilt; sie bildet ein weiteres, bisher nicht genauer bekanntes Zwischenglied in der Reihe der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.

Als Tachysterin-Modell wurden die cis-trans-Isomeren III und IV aufgebaut, die bei 250 (cis) bzw. 278 $m\mu$ (trans) absorbieren ($R = H$). Das Methyl-Derivat von IV, ($R = CH_3$), absorbiert bei 284 $m\mu$, also 6 $m\mu$ kurzwelliger als das „homologe“ iso-Tachysterin (IIa, 290 $m\mu$). Hieraus und an Hand weiterer Vergleichspaare errechnet sich der bathochrome Einfluß der Substitution



durch den Fünfring zu 6 $m\mu$. Werden diese 6 $m\mu$ den Absorptionswerten von III und IV ($R = H$) hinzugerechnet, so kommt man rein rechnerisch für ein cis-Tachysterin (IIb) zu einer Absorption bei 256 $m\mu$ und für ein trans-Tachysterin bei 284 $m\mu$. Der für Tachysterin gemessene Wert von 281 $m\mu$ stimmt gut mit dem für die trans-Verbindung (II) errechneten überein.

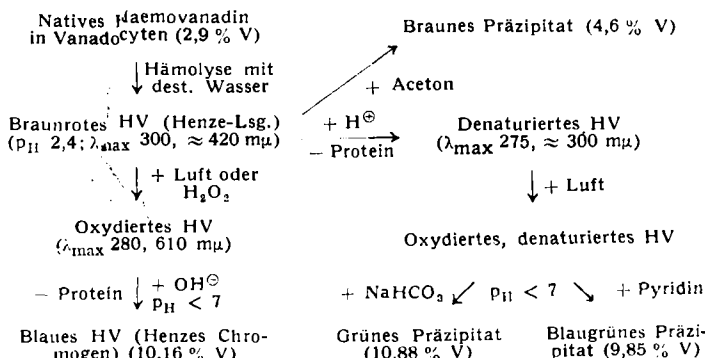
—K. [VB 590]

GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 24. Juni 1954

H.-J. BIELIG, Heidelberg/Freiburg/Br.: *Über einen Vanadin enthaltenden Blutfarbstoff¹⁾.*

Haemovanadin (HV), der in der Seescheide *Phallusia mammillata* Cuvier vorkommende, Vanadin enthaltende Blutfarbstoff läßt sich in folgenden Formen erhalten²⁾:



In den Vanadocyten und in der Henzelösung ist das Vanadium nach Bestimmung des aus Triphenyl-tetrazoliumchlorid bei pH 8,5 gebildeten Formazans 3wertig, im blaugrünen Präzipitat 4wertig³⁾. Magnetische Messungen am braunen Präzipitat³⁾ ergaben 2,52 Bohr'sche Magnetonen (VIII ber. 2,83 BM), am grünen Präzipitat²⁾ 1,68 Bohr'sche Magnetonen (VIV ber. 1,73 BM).

Entsprechend dem aus Salicylaldehyd-äthylendiimin und Sulfatovanadin(III)-säure erhaltenen Modellkomplex Disulfato-salicylaldehyd-äthylendiimin-vanadin(III)-säure⁴⁾ kommen im natürlichen Haemovanadin ebenfalls 2 komplex gebundene Sulfatogruppen auf 1 Atom 3wertiges Vanadium. Der dissoziierbare Wasserstoff ist wahrscheinlich ganz oder teilweise salzartig durch $R-NH_3^+$ -Gruppen ersetzt, die von Protein herrühren. Das in den Hämolytaten enthaltene braunrote Haemovanadin ist ein Chromoprotein, dessen Molegewicht nach anaeroben Diffusionsmessungen 24400 ± 1900 beträgt, und das je Molekül etwa 24 Atome Vanadium aufweist⁵⁾. Die Dissoziation des braunroten Komplexes unter Freilegung von SO_4 -Ionen spricht für einen Normalkomplex. Die Proteinbindung wird durch Säuren und Alkalien gelöst. Die mit gesättigter, wäßriger Trichloressigsäure gefällte, Vanadin-freie Proteinkomponente enthält (Papierelktrophorese, Papierchromatographie) etwa 3 Teile neutrale Aminosäuren (Glycin, Alanin, Valin, Leucin oder Isoleucin, Serin, Threonin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin und Oxyprolin), 1 Teil basische Aminosäuren (Arginin, Histidin, Lysin) und 1 Teil saure Aminosäuren (Glutaminsäure, Asparaginsäure)²⁾. Ferner wurden 4,7% Tryptophan gefunden⁶⁾. Durch Säuren ($pH < 2$) wird die komplexe Bindung des Vanadiums gelöst und dieses dialysabel.

Bei der aeroben Neutralisation von so denaturiertem Haemovanadin tritt erneute Komplexbildung unter Fällung des grünen bzw. blaugrünen Präzipitates ein. Das grüne Präzipitat hat nahezu dieselbe elementare Zusammensetzung wie blaues Haemovanadin. Das blaugüne Präzipitat weist zusätzlich eine Molekül Pyridin je 2 Atome Vanadium koordinativ gebunden auf. Beide Präzipitate sind Schwefel-frei. Im grünen VIV-Komplex kommen auf 1 Atom V 2 Atome N und 11 Atome O, von denen 1 Sauerstoffatom nach UR-spektroskopischen Befunden in der Vanadyl-Gruppierung vorliegt ($\nu = O$ -Bande bei $10,5 \mu$)⁷⁾, wie sie auch im grünen Oxo-salicylaldehyd-äthylendiimin (IV) gefunden wird.

Mit 8-Oxychinolin in methanolischer Lösung läßt sich das 3wertige Vanadium aus dem braunen Präzipitat in das äußerst stabile Tri-(8-oxychinolino)-vanadin (III)²⁾ überführen³⁾. Entsprechend geht das 4wertige Vanadium aus dem grünen Präzipitat mit 8-Oxychinolin primär in das olivgrüne Oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin (IV) über, das sich rasch zur roten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolino)-vanadin (V) autoxydiert⁸⁾. Die rote Form, welche sich zur kolorimetrischen Bestimmung des Vanadiums eignet (Grenzkonz. 0,2 γ V je 1 ml $CHCl_3$)²⁾ entsteht auch unter der katalytischen Wirkung von alkoholischem

¹⁾ Gleichfalls vorgetragen vor den Chemischen Gesellschaften zu Heidelberg am 15. Juni und Marburg am 9. Juli.

²⁾ H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Publ. Staz. zool. Napoli 25, 26 [1954].

³⁾ E. Bayer, H.-J. Bielig u. K. H. Hausser, unveröffentl.

⁴⁾ Diese Ztschr. 64, 624 [1952]. — H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 580, 135 [1953].

⁵⁾ H.-J. Bielig u. E. Bayer, Experientia, 10, 300 [1954].

⁶⁾ L. Califano u. P. Caselli, Publ. Staz. zool. Napoli 21, 235 [1948].

⁷⁾ H.-J. Bielig u. E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. 581, 96 [1953].

⁸⁾ E. Bayer, Dissert. Freiburg/Br. [1954].