

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

In Tumoren findet sich viel Arginase; Tumorentfernung 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);  $7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Protein bewirken 50 %,  $10^{-3} \text{ M}$  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 antimitotisch wirken kann. Vielleicht gelingt es auch durch Modifikationen am Enzymprotein, weitere Fortschritte zu erzielen.

Aus der Aussprache:  $Mn/\text{Arginase}$  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 antimitotische 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 Moleküle nunmehr auch in Lösung zu bestimmen. Durch Bestrahlung der Reaktionslösung längs eines Reaktionsgefäßes mit Lichtblitzen von 30 Mikrosec. 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 ( $H_2S \xrightarrow{h\nu} HS + H$ ;  $2 HS \rightarrow S_2 + H_2$ ;  $S_2 + H \rightarrow HS_2$ ). 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 ( $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2 Cl$ ;  $2 Cl + O_2 \rightarrow 2 ClO$ ;  $2 ClO \rightarrow Cl_2 + O_2$ ). — Bei Reaktionen von  $O_2$  mit  $H_2$  oder Kohlenwasserstoffen wurden u.a. die Absorptionsspektren von Radikalen gefunden, von denen man bisher nur die Emissionspektren z. B. bei Verbrennungsvorgängen kannte. — Die Rekombinationsgeschwindigkeit von Jod-Atomen steigt mit der Konzentration der verschiedenen Edelgase (Dreierstoß).

Die Methode des „Radikaleinfangs“ (trapped radicals) bildet eine wertvolle Ergänzung zu den 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.  $C_4H_9J \xrightarrow{h\nu} C_2H_5 + J$ ;  $J \xrightarrow{h\nu} 2 J$ ), 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  $ClO$ , 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 Moleküle (Triplett- oder Biradikalzustand) einiger kondensierter aromatischer Verbindungen aufgenommen und dabei Halbwerts-

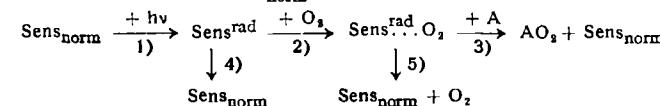
zeiten der Lebensdauer zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-5} \text{ sec}$  gemessen. Beim Anthracen verläuft die Inaktivierungsreaktion in Hexan nach der ersten Ordnung in Abhängigkeit von der Konzentration an „Triplettanthracen“ und unabhängig von der Konzentration an unangeregtem Anthracen, womit die Möglichkeit einer Inaktivierung durch Stoße zweier „Triplettanthracene“ miteinander oder eines „Triplettanthracens“ mit normalem Anthracen ausscheidet. In Gegenwart von gelöstem  $O_2$  verschwindet „Triplettanthracen“ sehr viel schneller, dabei wurde jedoch kein Anthracen verbraucht. In Abwesenheit von  $O_2$  und in Lösungsmitteln, die mit dem „Triplettanthracen“ nicht reagieren, steigt die Lebensdauer mit der Viscosität des Lösungsmittels, ohne einen Zusammenhang mit dessen chemischer Natur oder Dipoleigenschaften zu zeigen. Stoße mit dem 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 Triplett- in den  $S_0$ -Zustand zugeordnet (Phosphoreszenz).

Auch die Absorptionsspektren von Triplettzuständen 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  $PhCH_2^\cdot$ ,  $PhO^\cdot$  und  $PhNH^\cdot$  gefunden ( $Ph=C_6H_5$ ).

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

Als häufigste Art photochemisch angeregter Moleküle 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 Aczeptoren A mit  $O_2$  verläuft als Zwischenreaktionskatalyse 1)–3) mit den wesentlichen Nebenreaktionen 4) und 5). Der  $O_2$ -Überträger  $Sens$  (Dunkelzustand  $Sens_{norm}$ ) bildet ein extrem  $O_2$ -Affines phototrop-isomeres Diradikal  $Sens_{rad}$ , das mindestens eine C-Radikalstelle enthält.  $Sens_{rad}$  addiert  $O_2$  zum kurzlebigen  $[Sens_{rad}O_2]$ , das sich mit A zu  $AO_2$  +  $Sens_{norm}$  umsetzen kann.



Verbindungen, die sich als A und als  $Sens$  eignen, liefern nach 1), 2) kurzlebige Verbindungen vom  $Sens_{rad}O_2$ -Typ, die paradoxerweise nicht in den beständigen  $AO_2$ -Typ übergehen können, vielmehr nur entweder entsprechend 3) mit einer weiteren, als A fungierenden Molekeln 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 Endoperoxyd (1,4-Diphenyl-1,4-peroxyd-cyclopenten-(2)  $Fp$  112 °C), das beim Erhitzen  $O_2$  abspaltet und hierin wie in seiner Bildungsweise ein Analogon der Endoperoxyde 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 Molekül  $Sens$  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 Cyclooctatetraen unter Bildung von  $Sens_{norm}$  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  $R^\cdot +$  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  $Chinrad$  mit mindestens einer O-Radikalstelle [a) O- und C-radikalisch; b) zwei O-Radikalstellen] und bei Zimmertemperatur mit Quantenausbeuten unter 1. Die verschiedenen  $Chinrad$  können sich mit  $R-H$  unter Bildung von  $R^\cdot +$  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 Cyclosulfaten. 1,4-Naphthochinon<sup>rad</sup> reagiert entsprechend a) mit Acetaldehyd zu 2-Acetyl-1,4-naphtho-hydrochinon.