

Ein strenger Vergleich der von G. Porter und Mitarbeitern durch die Blitzlichtspektroskopie nachgewiesenen Molekülen 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 Molekülen bei gleicher wirksamer Absorption der gleiche photochemische Primärzustand zukommt.

—K. [VB 600]

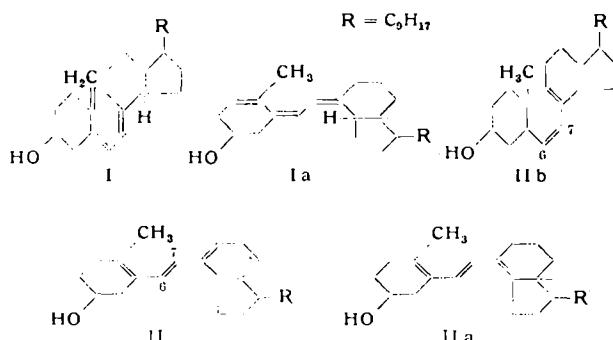
GdCh-Ortsverband Göttingen

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.*

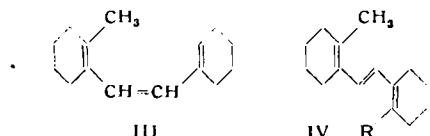
Bei partialsynthetischen Versuchen in der Vitamin-D-Reihe bereitet die richtige Lage des Triensystems Schwierigkeiten. Solche Schwierigkeiten waren für das Vitamin D mit seiner semicyclischen Doppelbindung eher zu erwarten als für das Tachysterin. Eine Synthese des Tachysterins würde aber schließlich entweder durch Einwirkung des UV-Lichtes (Winkaus) 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 C₆ und C₇ nicht, wie bisher angenommen, cis-(IIb) sondern trans-Konfiguration (II) besitzt. Die Konfiguration der cis-Verbindung IIb wird dem Winkauschen Protachysterin zugeschrieben; sie bildet ein weiteres, bisher nicht genauer bekanntes Zwischenstück 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 μ (trans) absorbieren ($R = H$). Das Methyl-Derivat von IV, ($R = CH_3$), absorbiert bei 284 m μ , also 6 m μ kurzwelliger als das „homologe“ iso-Tachysterin (IIa, 290 m μ). Hieraus und an Hand weiterer Vergleichspaare errechnet sich der bathochromic Einfluß der Substitution



durch den Fünfring zu 6 m μ . Werden diese 6 m μ 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 μ und für ein trans-Tachysterin bei 284 m μ . Der für Tachysterin gemessene Wert von 281 m μ stimmt gut mit dem für die trans-Verbindung (II) errechneten überein.

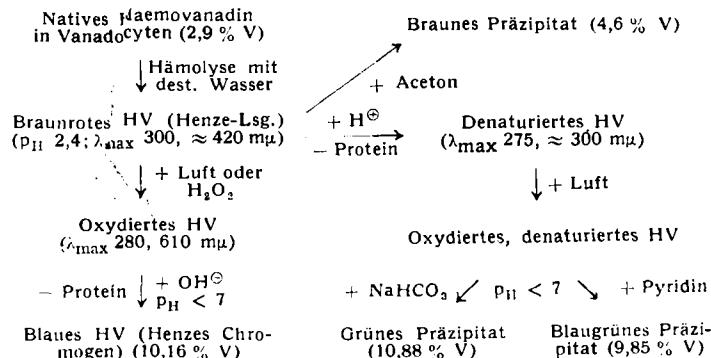
—K. [VB 590]

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 mammata* 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 p_H 8,5 gebildeten Formazans 3wertig, im blaugrünen Präzipitat 4wertig²⁾. Magnetische Messungen am braunen Präzipitat³⁾ ergeben 2,52 Bohrsche Magnetonen (VIII ber. 2,83 BM), am grünen Präzipitat²⁾ 1,68 Bohrsche 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 Sulfato-Gruppen 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 Chromoproteid, dessen Molgewicht nach anaeroben Diffusionsmessungen 24400 ± 1900 beträgt, und das je Moleköl etwa 24 Atome Vanadium aufweist⁵⁾. Die Dissoziation des braunroten Komplexes unter Freilegung von SO_4^{2-} -Ionen spricht für einen Normalkomplex. Die Proteinbindung wird durch Säuren und Alkalien gelöst. Die mit gesättigter, wäßriger Trichloressigsäure gefällte, Vanadin-freie Proteinkomponente enthält (Papierelektrophorese, Papierchromatographie) etwa 3 Teile neutrale Aminosäuren (Glycin, Alanin, Valin 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 ($p_H \approx 2$) 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 Hämovanadin. Das blaugrüne Präzipitat weist zusätzlich eine Moleköl 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 ($\nu = O-O$ -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-oxychinolin)-vanadin (III)⁷⁾ überführen⁸⁾. Entsprechend geht das 4wertige Vanadium aus dem grünen Präzipitat mit 8-Oxychinolin primär in das olivgrüne Oxo-di-(8-oxychinolin)-vanadin (IV) über, das sich rasch zur roten Form des Hydroxo-oxo-di-(8-oxychinolin)-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, Pubbl. Staz. zool. Napoli 25, 26 [1954].

³⁾ E. Bayer, H.-J. Bielig u. K. H. Haussler, 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, Pubbl. Staz. zool. Napoli 21, 255 [1948].

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

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