

## Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Photochemical Initiation of Polymerization of Tetrafluoroethylene by Mercury Bromides

Although tetrafluoroethylene can usually be stored indefinitely in glass vessels, polymerization on surfaces was observed in some vessels attached to mercury manometers. Bromine had been used in part of the apparatus and it was thought that the polymerization followed slight contamination of the mercury with mercury bromide. Polymerization did not occur when the vessels were shielded from light. These observations indicated that mercury bromide might initiate photochemically a polymerization of tetrafluoroethylene. Experiments to test this theory were performed.

Equal portions of pure tetrafluoroethylene<sup>1</sup> were condensed into cleaned glass tubes, volume about 6 cm<sup>3</sup>, containing various materials and the tubes were sealed under vacuum. Except when the additive included mercury, the tetrafluoroethylene was freed from mercury by passage through a trap at -130°C. The pressure of the gas in the tubes was about 25 cm and the additives used, separately, were redistilled mercury, mercury treated with bromine vapour to form mercurous bromide with mercury in excess, mercuric bromide crystals, and dibromotetrafluoroethylene. One set of tubes was exposed in the laboratory and a duplicate set was kept in the dark.

No polymerization took place in tubes containing pure tetrafluoroethylene, or in the tubes kept in the dark, with the exception of that containing dibromotetrafluoroethylene which showed traces of polymer after some weeks. In the light, obvious polymerization was produced by mercurous bromide in three days and by mercuric bromide in a week. Polymerization caused by dibromotetrafluoroethylene was greater in the light than in the dark but still very slow. Mercury in the light produced traces of polymer dust after exposure for some months. Further observations were made with filtered light from an ME/D 250 watt mercury lamp. No polymerization was produced by 4358 Å light. With 3650 Å light both mercuric and mercurous bromide produced obvious polymerization in 24 h, mercurous bromide being more effective. Mercurous bromide solid has an orange fluorescence in 3650 Å light. Polymer formed in the presence of mercury bromides was attached either to the mercury bromide surfaces or to the glass surfaces and was not deposited as a dust from the gas phase. It was concluded that polymerization initiated by mercury bromides in room light is caused by the near ultra-violet light present. Contamination of tetrafluoroethylene with dibromotetrafluoroethylene reduces its stability even in the absence of light, but the effect is apparent only over a long period of time.

DOYLE<sup>2</sup> has observed that the absorption threshold of mercuric bromide solid is in the near ultra-violet and the above results show that this is also true for mercurous bromide. Light in the far ultra-violet causes dissociation of mercuric bromide vapour into HgBr and Br with one of the products excited<sup>3</sup>. The energy required for dissociation

into unexcited products is 62 kcal per mole, which is less than the energy provided by 3650 Å light, 78 kcal, but dissociation of the excited state in this manner may be forbidden. The fluorescence observed with mercurous bromide solid is at longer wavelengths than that of HgBr in the vapour observed by WIELAND<sup>3</sup>. There may be an excited state of Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> about 50 kcal above the ground state. This discussion gives no grounds for assuming that absorption by solid mercury bromides at 3650 Å leads to the formation of bromine atoms. Although a free radical polymerisation of tetrafluoroethylene is produced, this again does not prove that free gaseous bromine atoms are formed. The reaction is obviously heterogeneous and direct transfer of bromine atoms from the solid to adsorbed tetrafluoroethylene may take place.

B. ATKINSON

*Department of Chemistry, Imperial College of Science and Technology, London, May 12, 1958.*

### Zusammenfassung

Eine heterogene Polymerisation von Tetrafluoräthylen wurde durch Merkuri- und Merkurobromide in natürlichem Licht oder solchem von 3650 Å Wellenlänge, nicht aber in blauem Licht, ausgelöst. Es ist möglich, dass Bromatome vom angeregten Quecksilberbromid zum adsorbierten Tetrafluoräthylen übertragen werden.

### Untersuchungen über Aktinpolymerisation

Der quergestreifte Muskel enthält ungefähr 0,2-0,3% ATP, das vielleicht bei der Kontraktion eine wichtige Rolle spielt. Auch ist bekannt, dass die Struktur-Proteine des Muskels ATP enthalten oder durch ATP stark beeinflusst werden.

Weiter wissen wir, dass das Aktin ungefähr 1% gebundenes ATP enthält. Dieses ATP wird während der Polymerisation gespalten. STRAUB<sup>1</sup> meinte, dass Polymerisation und Spaltung eng zusammenhängen und dass die Spaltung kein enzymatischer Prozess ist. Dieser Zusammenhang wurde von mehreren Forschern angenommen (LAKI *et al.*, BÍRÓ, TURBA *et al.*, MOMMAERTS, BÁRÁNY *et al.*), von anderen abgelehnt (DUBUISSON, SNELLMAN und GELOTTE).

Im Aktin zerfällt während der Polymerisation das ATP durch einen unbekannten Mechanismus in ADP und anorganischen Phosphor. Nach der Spaltung wird anorganischer Phosphor an das Aktin gebunden (MORALES *et al.*<sup>2</sup>), während das ADP an demselben gebunden bleibt (FEUER *et al.*<sup>3</sup>). Wir wissen jedoch bis heute noch nicht, welche

<sup>1</sup> B. ATKINSON, J. chem. Soc. 1952, 2684.

<sup>2</sup> W. P. DOYLE, Thesis, University of London, 1951.

<sup>3</sup> K. WIELAND, Z. Phys. 77, 157 (1932).

<sup>1</sup> F. B. STRAUB und G. FEUER, Biochim. biophys. Acta 4, 455 (1950).

<sup>2</sup> M. F. MORALES, K. LAKI, J. GERGELY und L. P. CECCHINI, J. cell. comp. Physiol. 37, 477 (1950); zitiert M. DUBUISSON, *Muscular Contraction* (Springfield 1954), p. 77.

<sup>3</sup> G. FEUER und M. WOLLEMAN, Acta physiol. Hung. 3, 267 (1952).

Rolle das ATP im Aktin *in vitro* und *in vivo* eigentlich spielt.

Zum Studium dieses Problems versuchten wir ein Aktin zu gewinnen, in dem das ATP während der Polymerisation nicht gespalten wird. Als Untersuchungsmaterial verwendeten wir Aktin, nach STRAUB<sup>4</sup> zubereitet und nach GUBA modifiziert, sowie Kartoffel-Apyrase (nach SZÉKÉLY<sup>5</sup>). Die Untersuchungen mit ionenaustauschendem Harz wurden nach der Methode von HURLBERT *et al.*<sup>6</sup>, die ATP-Messungen (viskosimetrisch) nach KRAMER *et al.*<sup>7</sup> ausgeführt. Zur Kontrolle der ATP-Bestimmung wurde nach der Methode CRANE und LIPMANN<sup>8</sup> vorgegangen.

Um zu entscheiden, ob die ATP-Spaltung ein enzymatischer Prozess ist oder nicht, versuchten wir, diese Spaltung mit einem Hemmungsmittel während der Polymerisation beim gewöhnlichen Aktin zu verhindern.

Tabelle I

| Viskositätsänderung in spezifischer Viskosität |       |       | Trockengewicht<br>mg/ml |
|------------------------------------------------|-------|-------|-------------------------|
| Aktin-Art                                      | Glob. | Fibr. |                         |
| Gewöhnliches Aktin . . . . .                   | 0,12  | 1,0   | 3,0                     |
| Soxh.-Aktin . . . . .                          | 0,15  | 0,92  | 2,6                     |

Tabelle II

| Aktomyosin Komplex-Bildung   | %   |
|------------------------------|-----|
| Gewöhnliches Aktin . . . . . | 119 |
| Soxh.-Aktin . . . . .        | 118 |

(Mittelwerte von vier Experimenten)

Wir polymerisierten das Aktin mit einer Salzlösung (1 m NaF 0,01 m MgCl<sub>2</sub>). Nach Ausfällung des Eiweisses chromatographierten wir die filtrierte Lösung mit Dovex 2 nach der Methode HURLBERT. Es wurde kein ATP-Maximum beobachtet, was bedeutet, dass NaF unter diesen Umständen auf die Spaltung keinen Einfluss ausübte.

STRAUB und ULLMAN konnten 1953 durch Entfetten mit siedendem Azeton im Soxhlet-Apparat ein Aktin erzeugen, in dem das ATP während der Polymerisation nicht regelmässig gespalten wurde. Später gelang es uns jedoch, durch Modifizierung der Darstellungsmethode (Entfettung 1 h, 10 Reflux) nicht oder nur in geringem Mass spaltendes Aktin reproduzierbar herzustellen. Diese geringe Spaltung entsprach in keiner Weise dem Mol-ATP/Mol-Eiweissverhältnis (MOMMAERTS<sup>9</sup>). Dieses Aktin polymerisierte und vermochte Myosin zu binden (siehe Tabellen I und II). (Wir nennen dieses soxhletisierte Aktin weiter S-Aktin.)

Von 60 Aktin-Präparaten konnten wir in 10% eine Spaltung (die wohl dem Mol-ATP/Mol-Eiweissverhältnis entsprach) beobachten. In 50% geschah keine Spaltung, in 40% war die Spaltung bedeutend geringer als das Mol-ATP/Mol-Eiweissverhältnis.

<sup>4</sup> F. B. STRAUB, *Studies on Muscle*, vol. 1 und 2 (1942).  
<sup>5</sup> M. SZÉKÉLY, *Acta physiol. Hung.* 1, 325 (1950).  
<sup>6</sup> R. B. HURLBERT, H. SCHMITZ, A. F. BRUMM und V. R. POTTER, *J. biol. Chem.* 209, 23 (1954).  
<sup>7</sup> M. KRAMER, E. PETKÓ und F. B. STRAUB, *Kisérlet. Orv. Tud.* 1, 114 (1949).  
<sup>8</sup> R. K. CRANE und F. LIPMANN, *J. biol. Chem.* 201, 235 (1953).  
<sup>9</sup> W. F. H. M. MOMMAERTS, *Phosphorus Metabolism*, vol. 1 (The Johns Hopkins Press, Baltimore 1951), p. 551.

Weiter wurde von uns die ATP-Eiweissbindung im Verlauf der Extraktion untersucht. Zu diesem Zwecke wählten wir eine Apyrase-Konzentration, die den gebundenen ATP-Gehalt einer gewöhnlichen G-Aktinlösung während 30 min bei Zimmertemperatur nicht spalten konnte, wohl aber das freie ATP. Anschliessend wurde das Aktin statt mit destilliertem Wasser mit einer solchen Apyrase-Lösung während 20 min bei Zimmertemperatur aus trockenem Muskelpulver extrahiert. Die Resultate zeigen, dass im Mittelwert mindestens 70% des ATP-Gehaltes vom Extraktionsbeginn an nicht spaltbar an Eiweiss gebunden sind, oder dann maskiert.

Nun untersuchten wir, wie stark das ATP im S-Aktin gebunden ist im Vergleich zu gewöhnlichem Aktin. Mit Apyrase-Lösung verschiedener Konzentration inkubierten wir das gewöhnliche und das S-Aktin während 30 min bei Zimmertemperatur und bestimmten das ATP viskosimetrisch. Hierbei konnte festgestellt werden, dass das ATP im gewöhnlichen G-Aktin stärker gebunden ist als im globulären S-Aktin und im letzteren stärker als im polymerisierten (fibrillären) S-Aktin. Im fibrillären S-Aktin kam es öfters vor, dass das ATP ganz frei war.

Nach Angaben der Literatur ist das ATP und/oder ADP im Aktin vielleicht am Adeninkern, sogar an dem endständigen Phosphat gebunden (FEUER<sup>3</sup>, HASSELBACH<sup>10</sup>). Im S-Aktin ist diese Struktur von vornherein so verändert, dass die Bindungen frei oder geschwächt sind; hierbei spielen vielleicht die Fette und Lipide eine Rolle.

Die oben beschriebenen Experimente machen es wahrscheinlich, dass Polymerisation und ATP-Spaltung im Aktin zwar parallel verlaufen, aber doch voneinander unabhängig sind.

D. PRÁGAY\*

Medizinisch-Chemisches Institut der Medizinischen Universität Budapest, 16. April 1958.

Summary

The suggestion is put forward that the polymerisation and ATP-splitting in actin are independent processes and that perhaps fats and lipoids are concerned in ATP-actin binding. (A comparison is made between the strength of ATP-binding of different actins.)

<sup>10</sup> W. HASSELBACH, *Biochim. biophys. Acta* 25, 562 (1957).  
\* Gegenwärtige Adresse: Utrecht, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität.

Sintesi e attività biologica  
del 5-ammino-triptofano

L'interesse per lo studio dei derivati del triptofano si è fatto molto vivo in questi ultimi anni a causa sia dell'importanza del metabolismo di questo amminoacido, sia dell'effetto della serotonina e dei derivati indolici in generale sul sistema nervoso centrale. Ciò è stato causa della sintesi di parecchi derivati del triptofano recanti i più svariati sostituenti al nucleo benzenico.

In questi ultimi tempi abbiamo sintetizzato nei nostri Laboratori il 5-nitro-triptofano<sup>1</sup>; per idrogenazione ca-

<sup>1</sup> G. CAVALLINI e F. RAVENNA, *Il Farmaco (Ed. Sci.)* 13, 105 (1958).