

**Wirkung hochdosierter Röntgenbestrahlungen
auf den polarographisch nachweisbaren Sauerstoffgehalt
von Lösungen**

Bei strahlenbiologischen Untersuchungen werden häufig sehr hohe Strahlendosen mit hoher Dosisleistung verabreicht. Dadurch kann es sowohl im Bestrahlungsobjekt als auch im Inkubationsmedium zu Veränderungen kommen, die biologisch wirksam werden müssen, ohne daß sie mit den gemeinhin angenommenen Wirkungsmechanismen der ionisierenden Strahlen (Treffer, Radikalbildung) direkt zusammenhängen.

So läßt sich polarographisch gut verfolgen, daß es unter der Bestrahlung zu einer dosisabhängigen und an die unmittelbare Einstrahlung gebundenen Verminderung des O₂-Gehaltes von Lösungen kommt. Der Sauerstoffgehalt einer Lösung, die bis zur Sättigung mit einem 7% O₂ enthaltenden Gasgemisch durchperlt ist (physiologische Verhältnisse für die Linse des Auges), wird z. B. durch Dosen von etwa 50000 r auf einen Bruchteil des Ausgangswertes vermindert. In einem hochbestrahlten isolierten Organ oder Gewebsschnitt wird der O₂-Gehalt sicher entsprechend beeinflußt. Wenn infolge der Versuchsanordnung ein Nachdiffundieren von Sauerstoff unmöglich ist (bei manchen Stoffwechseluntersuchungen) oder wesentlich langsamer erfolgt als die strahlenbedingte O₂-Beseitigung (bei sehr hoher Dosisleistung), kommt es zur Hypo- oder Anoxie. Diese muß unter Umständen bezüglich der Reaktion des Bestrahlungsobjektes während und nach der Bestrahlung berücksichtigt werden.

Die O₂-Verarmung von bestrahlten Lösungen ist nicht, wie das von anderer Seite vermutet worden ist^{1), 2), 3)}, an die Gegenwart von organischen Substanzen gebunden. Sie tritt auch in wäßrigen Lösungen anorganischer Salze voll in Erscheinung. Gleichzeitig läßt sich eine geringe Zunahme des H₂O₂-Gehaltes der bestrahlten Lösungen polarographisch erfassen.

Die Absicht, den O₂-Verbrauch von Geweben während der Bestrahlung polarographisch zu verfolgen, wurde in eigenen Versuchen durch die geschilderten Verhältnisse zunichte gemacht⁴⁾. Diesen dürfte auch bei anderen strahlenbiologischen Untersuchungen Bedeutung zukommen. Über methodische Einzelheiten wird in Kürze berichtet.

Institut für Röntgenforschung und Institut für experimentelle Ophthalmologie der Universität, Bonn

H. D. BERGEDER und O. HOCKWIN

Eingegangen am 5. August 1957

¹⁾ PYRKOSCH, G.: *Protoplasma* 26, 520 (1936). — ²⁾ JUENGERICH, W.: Diplomarbeit Bonn 1939. — ³⁾ FIALA, S.: *Chem. Listy* 40, 82 (1946). — *Biochem. Z.* 318, 67 (1947). — ⁴⁾ HOCKWIN, O., u. H. D. BERGEDER: *Graefes Arch.* (in Vorbereitung).

Separation of Niobium and Tantalum with N-Benzoyl-N-Phenyl Hydroxylamine

N-Benzoyl-N-phenyl hydroxylamine was introduced as a reagent for the precipitation of metals by BAMBERGER¹⁾. SHOME²⁾ utilised it for the determination of titanium, iron, aluminium and copper gravimetrically and vanadium colorimetrically and recommended the reagent to be superior to cupferron with regard to its stability towards heat and light.

In our attempt at the utilisation of the reagent for the separation of niobium and tantalum we find, as reported in this note, that the niobium is completely precipitated at any p_H up to a maximum of about 6.5 and tantalum up to only 1.5. Higher p_H regions usually give low results due to incomplete precipitation. Tantalum even at a p_H over 2.9 remains completely in solution. The precipitate due to tantalum though it can be easily filtered and washed, is not so granular as that due to niobium. Depending on p_H it has been found

Table 1

p _H of Nb	Taken (gm.)		Found (gm.)		p _H of Ta
	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	
3.8	0.0138	0.0120	0.0136	0.0118	1.0
4.0	0.0102	0.0623	0.0104	0.0620	0.7
5.0	0.0102	0.0104	0.0100	0.0106	0.8
5.7	0.0102	0.0520	0.0102	0.0518	0.5
5.6	0.0102	0.1040	0.0103	0.1038	0.5
5.7	0.0102	0.1600	0.0106	0.1598	0.7
5.8	0.0043	0.1237	0.0042	0.1240	0.7
5.7	0.0801	0.0042	0.0798	0.0043	0.8
5.8	0.2024	0.0042	0.2022	0.0044	0.8

possible to estimate niobium, in presence of tantalum, as oxide after precipitation with a solution of the reagent at a p_H between 3.5 and 6.5. From the filtrate the tantalum is completely precipitated at a lower p_H adjusted by dilute sulfuric acid. Thus both niobium and tantalum have been determined even when present in the ratios of 1:30 and 50:1 (cf. table 1). Time taken for complete precipitation of each of the elements is 45 minutes. A mixture of tartarate and EDTA keeps all the ions in solution except titanium, zirconium and vanadate, which are precipitated with niobium and thus keep tantalum free from their interfering effect.

Details of the work incorporating the effect of interfering ions and results on the estimation of niobium in steel will be published elsewhere.

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

A. K. MAJUMDAR and A. K. MUKHERJEE

Eingegangen am 5. August 1957

¹⁾ BAMBERGER, E.: *Chem. Ber.* 52, 1116 (1919). — ²⁾ SHOME, S. C.: *Analyst* 75, 27 (1950). — *Analyt. Chem.* 23, 1186 (1951). — *Current Sci. [India]* 13, 257 (1944).

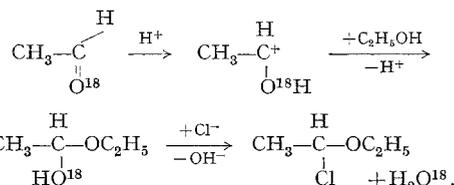
**Zur Bildung von α-Chloro-äthyläther, eine Studie
mit dem Sauerstoffisotop O¹⁸**

Untersuchungen über die Möglichkeiten einer Induktion optischer Aktivität durch asymmetrische Elektronen¹⁾ und die sich daraus ergebenden Konsequenzen²⁾ gaben Anlaß, dieses Problem experimentell anzugehen³⁾. Unter einer Reihe von Synthesen asymmetrischer Kohlenstoffatome, die hierfür in Frage kamen, wurde auch die Bildung von α-Chloro-äthyläther aus Azetaldehyd, Alkohol und Chlorwasserstoff untersucht. Um Einblick in den Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten, wurde Azetaldehyd O¹⁸ durch Austausch mit Wasser dargestellt, welches gegenüber dem normalen Isotopengehalt von 0,204% O¹⁸ auf 1,525% O¹⁸ angereichert war. Azetaldehyd und Alkohol wurden in äquimolekularem Verhältnis bei -10° gemischt und trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach Bildung von zwei Schichten wurde die organische Phase abgetrennt und getrocknet⁴⁾. Gaschromatographische Analyse zeigte als Hauptprodukt (70 bis 80%) α-Chloro-äthyläther, daneben wurden Alkohol, Azetaldehyd, etwas Wasser und 3% Essigester gefunden. Auch nach Beschießen der Reaktion mit schnellen Elektronen (6,5 MeV, 500 Impulse von 10⁻⁶sec Dauer zu je 10¹⁰ Elektronen, verteilt über 300 sec) wurden im wesentlichen die gleichen Produkte gefunden, der Gehalt an Essigester war etwas höher. Dieser Versuch diente als Kontrollexperiment für die Bestrahlung mit asymmetrischen Elektronen⁵⁾.

Die organische Phase wurde destilliert und der Chloro-äther im Stickstoffstrom bei 1120° an Kohle zu Kohlenmonoxyd verbrannt, dieses mit Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und im Massenspektrographen analysiert. Azetaldehyd und Wasser wurden ohne Verbrennung direkt im Massenspektrographen analysiert.

Die Bestimmung des Gehaltes der wäßrigen Phase an O¹⁸ wurde durch den hohen Gehalt an Chlorwasserstoff erschwert. Der gefundene Wert von 0,8% dürfte zu niedrig liegen.

Die O¹⁸-Analysen zeigen, daß während der Reaktion der Sauerstoff des Aldehyds abgespalten wird, während die C—O-Bindung des Alkohols erhalten bleibt. Man kann annehmen, daß in erster Stufe der Aldehyd protoniert wird, an das entstehende Carbonium-Ion lagert sich der Alkohol an, ein Proton wird abgespalten und die Hydroxylgruppe, die den Aldehydsauerstoff enthält, durch Chlor ersetzt:



Die zweite Stufe steht im Gleichgewicht mit α-Chloro-äthanol.

Benzaldehyd und Butyraldehyd O¹⁸ gaben mit Alkoholen Azetale von normalem Sauerstoff-Isotopenverhältnis. Die Hydrolyse in O¹⁸-Wasser gab Alkohole mit normalem Isotopenverhältnis zurück⁶⁾. Dagegen hatte HAMMETT aus den Hydrolysegeschwindigkeiten von Formaldehydazetalen auf eine C—O-Spaltung im Alkohol geschlossen⁶⁾. Bei der Bildung

Tabelle 1. Gehalt an O¹⁸ und Verhältnis der Massenzahlen (v)

Substanz	% O ¹⁸ (± 0,03)		v
Azetaldehyd	0,240	0,245 ^{b)}	46/44
Azetaldehyd O ¹⁸	1,19	1,18 ^{b)}	46/44
Wasser	0,206	0,210 ^{c)}	20/18
Wasser O ¹⁸	1,525	1,530 ^{c)}	20/18
Kohlendioxid (aus der Bombe)	0,204		46/44
Kohlendioxid (durch Verbrennung) ^{a)}	0,215	0,230	46/44

a) Durch Verbrennung aus α-Chloro-äthyläther. — b) Ohne Korrektur für D und C¹⁴. — c) Ohne Korrektur für D.

des Oxazolidin-Rings aus N-Methyläthanolaminen und Cyclohexanon O¹⁸ wurde gleichfalls gezeigt, daß der Carbonylsauerstoff abgespalten wird und der alkoholische Sauerstoff sich im Ring befindet⁷⁾.

Yale University, Departments of Chemistry and Pharmacology, New Haven, Conn. (USA)

H. KRAUCH und F. VESTER *)

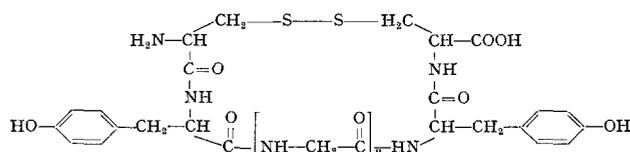
Eingegangen am 18. Juli 1957

*) Neue Anschriften: H. KRAUCH: Brookhaven National Laboratories, Chemistry Department, Long Island, N.Y., USA. — F. VESTER: Chemisches Institut der Universität, Saarbrücken.

¹⁾ LEE, T.D., u. C.N. YANG: Physic. Rev. **104**, 254 (1956). — ²⁾ VESTER, F.: Vortrag, Org. Chem. Colloquium, Yale University, Med. School 7. Februar 1957. — *Experientia* [Basel] (in Vorbereitung). — ³⁾ VESTER, F., T.L.V. ULBRICHT u. H. KRAUCH: In Vorbereitung. — ⁴⁾ SWALLEN, L.C., u. C.E. BOORD: J. Amer. Chem. Soc. **52**, 654 (1930). — ⁵⁾ STASINK, F., W.A. SHEPPARD u. A.N. BOURNS: Canad. J. Chem. **34**, 123 (1956). — ⁶⁾ HAMMETT, L.P.: Phys. org. Chemistry, S. 303—305. New York: McGraw Hill, Book Company, Inc. 1940. — ⁷⁾ HYNNE, J.B., u. H. KRAUCH: In Vorbereitung.

Über Einschlußverbindungen vom Chinon-Typ mit zyklischen Disulfiden¹⁾

Die Beobachtungen an Hochmolekularen mit definierten Einschlußbereichen^{2a)} haben in Bestätigung früherer Befunde an Fermentmodellen^{2b)} zur Synthese zyklischer, 20-29-gliedriger Disulfide vom Glycin-³⁾, Alanin-⁴⁾, Lysin-⁵⁾ und Tyrosin-Typ⁶⁾ geführt. Das zyklische Disulfid des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins



liefert in der Tat mit Chinon und homologen Chinonen äquimolekulare Einschlußverbindungen: Papierchromatographisch beobachteten wir bei der Entwicklung (n-Butanol: Wasser: Eisessig = 5:3,5:1,5) von Gemischen des genannten Disulfids

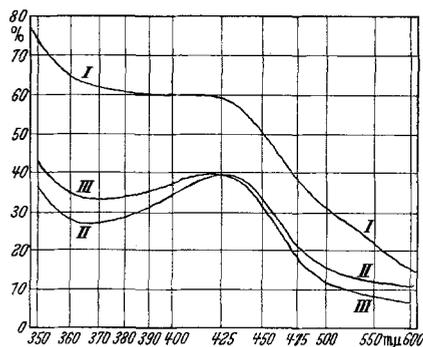


Fig. 1. Spektren in Wasser. I: Einschlußverbindung des zyklischen Disulfids des L-Cysteinyl-L-tyrosyl-diglycyl-L-tyrosyl-L-cysteins mit Chinon (10⁻³ m; Molverhältnis 1:1). II: Chinhydrone (Hydrochinon: Chinon, 10⁻² m; 1:1). III: Chinhydrone (Phenol: Chinon, 10⁻² m; 2:1)

mit Chinon das Auftreten von 2 Flecken (R_f = 0,66 und 0,87), von welchen der erstere dem zyklischen Disulfid, der zweite der Chinon-Einschlußverbindung zuzuordnen war. Das freie Chinon konnte im Parallel-Chromatogramm nicht nachgewiesen werden, während es im Einschluß stabilisiert ist [Radikalstabilisierung⁷⁾]. Im Addukt konnte die Gastmolekel durch NH₃-Reaktion, die Wirtsmolekel (Amino-

gruppe) nur mit viel überschüssigem Ninhydrin bzw. mit NaCN/Nitroprussidnatrium (SH-Gruppen) nachgewiesen werden; beide Reaktionen wurden durch das anwesende Chinon beeinflusst, beide Komponenten des Adduktes konnten jedoch nach saurer Reduktion isoliert werden.

Beim Zusammengeben des zyklischen Disulfids mit Chinon erhält man die in Rhomboedern kristallisierende Einschlußverbindung, deren Spektrum (I) sich von dem Chinhydrone (II) mit Hydrochinone (1:1) sowie (III) mit Phenol (2:1) unterscheidet (Fig. 1), was auf Wechselwirkungen mit den beiden Tyrosin-Resten [π -Komplexe⁸⁾] sowie mit der Peptidkette hinweist. Die räumliche Anordnung der beiden Tyrosin-Reste ist entscheidend, Tyrosin selbst liefert keine Addukte.

Institut für Organische Chemie der Freien Universität, Berlin-Dahlem

W. LAUTSCH und D. GÜNTHER

Eingegangen am 25. Juli 1957

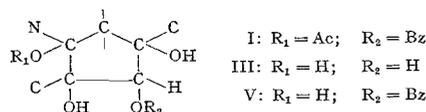
¹⁾ LAUTSCH, W., u. Mitarb.: 34. Mitt. über Fermentmodelle. — 33. Mitt. Angew. Chem. (im Druck). — ²⁾ LAUTSCH, W., u. Mitarb.: a) Österr. Chemiker-Ztg. **58**, 33 (1957). — b) Naturwiss. **38**, 208 (1951). — ³⁾ LAUTSCH, W., u. Mitarb.: Kolloid-Z. **144**, 82 (1955). — LAUTSCH, W., u. H.-J. KRÄGE: Chem. Ber. **89**, 737 (1956), siehe auch ^{2a)}. — ⁴⁾ LAUTSCH, W., u. W. BANDEL: Unveröffentlicht. — ⁵⁾ LAUTSCH, W., u. G. SCHULZ: Unveröffentlicht. — ⁶⁾ LAUTSCH, W., u. D. GÜNTHER: Unveröffentlicht. — ⁷⁾ LAUTSCH, W., u. Mitarb.: Kolloid-Z. **144**, 91 (1955). — ⁸⁾ BRIEGLEB, G.: Zwischenmolekulare Kräfte. Stuttgart: Ferdinand Enke 1937. — Zwischenmolekulare Kräfte. Biophysik. Arbeitstagung 1948. Karlsruhe: Braun 1949.

Titration von Aconitin- und Delphinin-Derivaten mit Perjodsäure und Bleitetraacetat *)

Die Diterpenalkaloide Aconitin, C₃₄H₄₇O₁₁N, (I) und Delphinin, C₃₃H₄₅O₉N, (II) enthalten in der Molekel drei bzw. eine freie alkoholische Hydroxylgruppen. In beiden Basen liegen je zwei weitere OH-Gruppen mit Essigsäure bzw. Benzoesäure verestert vor. Die durch hydrolytische Spaltung oder durch Reduktion mit LiAlH₄ erhältlichen Alkamine Aconin (III) und Delphonin (IV) sind Polyhydroxybasen mit fünf bzw. drei OH-Gruppen. Die in II durch die Benzoylgruppe verschlossene OH-Gruppe ist sekundärer Natur und steht in α -Stellung zur tertiären freien Hydroxylgruppe¹⁾ (Teilstruktur II).

Delphonin (Teilstruktur IV) verbraucht als sekundärtertiäres 1,2-Glykol 0,65 Mol Perjodsäure innerhalb 90 min und 1 Mol Bleitetraacetat [Pb(OAc)₄] innerhalb 45 min. Die in Delphonin IV außerdem noch vorhandene dritte OH-Gruppe (in II mit Essigsäure verestert) kann daher nicht in α -Stellung zum 1,2-Glykolsystem stehen.

Aconitin (I) wird weder durch Perjodsäure noch durch Pb(OAc)₄ oxydiert, so daß die in I frei vorliegenden drei OH-Gruppen nicht an benachbarten C-Atomen stehen können. Benzoylaconin (V), durch partielle Hydrolyse aus I nach R. MAJIMA, H. SUGINOME und S. MORIO²⁾ erhalten, — die Verbindung schmilzt unscharf bei 145° und wurde über das schön kristallisierende Perchlorat, Schmp. 183°, gereinigt — verbraucht innerhalb 130 min knapp 1 Mol Pb(OAc)₄, das Alkamin III innerhalb der gleichen Zeit 1,9 Mol des gleichen Reagenzes, ein weiteres Mol langsam im Verlauf von 20 Std. Der Verbrauch an Perjodsäure durch III beträgt 1,75 Mol innerhalb 24 Std. Benzoylaconin muß daher Teilstruktur V, Aconin Teilstruktur III und Aconitin Teilstruktur I haben.



Die dritte freie Hydroxylgruppe in I ist sekundärer Natur und steht in einem carbozyklischen 6-Ring innerhalb einer 1,3-Glykolhalbäther-Gruppierung³⁾.

Oxonitin, ein neutrales Permanganatoxydationsprodukt von I, verhält sich wie I indifferent gegenüber Perjodsäure und Pb(OAc)₄. Dagegen verbraucht Pyraconitin, welches durch Pyrolyse aus I bei 192° im Wasserstoffstrom durch Abspaltung von 1 Mol Essigsäure entsteht, 0,6 Mol Pb(OAc)₄ innerhalb 130 min, ohne aber dann weiter oxydiert zu werden. Pyraconitin bildet ein gut kristallisierendes Perchlorat vom Smp. 192°⁴⁾. Das aus dem Pyrolyseprodukt erhaltene Alkamin Pyraconin hingegen wird von Pb(OAc)₄ in Eisessig sehr rasch oxydiert (siehe unten). Die erhaltenen analytischen Daten erlauben nicht, die Struktur der Pyroderivate zu diskutieren, zumal in den IR-Spektren der Pyroderivate die an sich