1000 volts; plateau slope less than 0·03%/volt; reproducibility of ^3H estimation $\pm 3\%$ in succesive estimation.

The author wishes to thank Professor I. G. CAMPBELL for helpful discussion and Mr. A. GRABOWSKI for skilled technical assistance.

Department of Radiochemistry, Institute of Nuclear Research, Warsaw

E. HERCZYŃSKA

Eingegangen am 2. Januar 1959

[1]) KAMEN, M. D.: Radioactive tracers in Biology. New York: Academic Press Inc. 1947. — [2]) REID, A. F.: Preparation and Measurement of Isotopic Tracers, p. 104. Michigan 1946. — [3]) BERNSTEIN, W., and R. BALLETINE: Rev. Sci. Instruments **21**, 158 (1950). [4]) VERLY, W. G, et al.: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5941 (1952). — [5]) WHITE, D. F., I. G. CAMPBELL and P. R. PAYNE: Nature [London] **166**, 628 (1950). — [6]) ROBINSON, C. V.: Rev. Sci. Instruments **22**, 353 (1951). — [7]) GLASCOCK, R. F.: Nucleonics **9**, 5, 28 (1951). — [8]) WING, J., and W. H. JOHNSTON: Science **121**, 674 (1955). — [9]) DONE, J., and P. R. PAYNE: Biochemic. J. **64**, 2, 266 (1956). — [10]) CLARK, L. B.: Rev. Sci. Instruments **24**, 8, 641 (1953). — [11]) LESIŃSKI, J.: Post. Techn. Reakt. Warsaw (in press).

Der Primärprozeß der biologischen Strahlenwirkung

Wie im Prinzip die biologische Strahlenwirkung zustande kommt, darüber sind die Anschauungen aller Biophysiker seit langem völlig einheitlich: An einen physikalischen Primärakt schließt sich eine Kette sekundärer nichtphysikalischer (also physikalisch-chemischer oder chemischer) Prozesse*) an, die zur beobachtbaren biologischen Strahlenschädigung führen. Mit dem physikalischen Primärprozeß beschäftigen sich die Treffertheorie und die Treffbereichstheorie**). P. JORDAN greift in seiner „biologischen Verstärkertheorie"[2]) aus dem Geschehen speziell den Punkt heraus, daß bei bestimmten Voraussetzungen [2b]), S. 79ff.] ein mikrophysikalischer Vorgang in einer Molekel in streng kausaler Verknüpfung***) einen makrophysikalischen Vorgang, eben die beobachtbare Strahlenreaktion steuert. Jede Molekel im empfindlichen Bereich hat nach JORDAN für sich ganz bestimmte Steuerungsaufgaben zu erfüllen. B. N. TARUSOW[3]) betont den Kettenreaktions-Charakter der Sekundärreaktion, die den von M. BODENSTEIN, N. N. SEMJONOW[4]) u. a. entwickelten klassischen Gesetzmäßigkeiten gehorcht. Er und sein Mitarbeiter KOROGODIN[5]) zeigten, daß bei verschieden großen Dosen ionisierender Strahlung die Abtötung von Hefezellen mit verschiedenen Trefferzahlen erfolgt. Früher hatten F. HOLWECK und A. LACASSAGNE[7]) im UV-Gebiet die gleichwertige Beobachtung gemacht, daß unter sonst gleichen Umständen mit der Verschärfung der Schädigungskriterien eine Erhöhung der Trefferzahlen verbunden war.

Diese Ergebnisse veranlassen uns, eigene Resultate hier kurz mitzuteilen, die wir vor einigen Jahren erhalten haben. Wir beschäftigten uns damals mit der Untersuchung des Milieueinflusses auf die Strahlenempfindlichkeit von Einzellern, insbesondere von Sacch. ellipsoideus. Wir bestrahlten Agar-Agar-Kulturen mit der Wellenlänge 265 mμ und beurteilten den Bestrahlungserfolg mittels einer früher von uns entwickelten Methode[6]), deren Prinzip die mikrophotographische Verfolgung des Wachstums einzelner Zellen ist. Aus äußeren Gründen mußten wir damals unsere Versuche unterbrechen. Da wir leider auch nicht mehr über lückenlose Versuchsunterlagen verfügen, können wir dieser Mitteilung nur einen Forschungsbericht an eine vorgesetzte Stelle zugrunde legen, der damals erstattet worden ist. Wir untersuchten den Einfluß der folgenden Milieufaktoren:

a) Wasserstoffionenkonzentration, b) Temperatur, c) Beleuchtungsverhältnisse, d) Zellernährungsbedingungen, indem wir Strahlenschädigungskurven aufnahmen und prüften, ob die Zellschädigung im Sinne der Treffertheorie von den genannten exogenen Faktoren unabhängig ist oder nicht. Wir fanden im Rahmen der Fehlerbreite Unabhängigkeit von den Beleuchtungsverhältnissen (dunkel und 300 W Nitra + OG 5-Filter). Dagegen zeigten die übrigen Milieufaktoren einen um so größeren Einfluß, je mehr sie (auf einen Nenner gebracht) von den „normalen" Züchtungsbedingungen abwichen. Die erhaltenen Trefferzahlen lagen im Bereich von etwa 1 bis 2 bis zu etwa 10 bis 12.

Uns scheinen diese Ergebnisse nicht ohne weiteres mit der Jordanschen Verstärkertheorie verträglich zu sein. Hingegen glauben wir — ähnlich wie TARUSOW und KOROGODIN bei dem von ihnen untersuchten Effekt — in dem Einfluß von exogenen Faktoren auf die Trefferzahl einen deutlichen Hinweis erblicken zu dürfen auf weitere Möglichkeiten, wie die Sekundäreffekte[1]) der biologischen Strahlenwirkung experimentell angegangen werden können.

Institut für Strahlenforschung der Humboldt-Universität zu Berlin

H. SCHREIBER und D. SCHREIBER-BERNARD

Eingegangen am 23. Dezember 1958

*) In der neueren strahlenbiologischen Literatur ist es üblich, in diesem Zusammenhange von indirekter Strahlenwirkung zu sprechen. Wir folgen dieser Gepflogenheit nicht, unter anderem, weil dieser terminus technicus seit vielen Jahren in der Strahlenmedizin in ganz anderem Sinne gebraucht wird.

**) Diese Unterteilung folgt dem ausgezeichneten Vorschlag, den K. G. ZIMMER vor kurzem machte[1]).

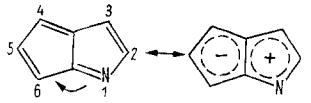
***) Nur das mikrophysikalische Ereignis unterliegt seinerseits keiner kausalen Vorherbestimmung.

[1]) ZIMMER, K. G.: Naturwiss. **45**, 325 (1958). — [2]) JORDAN, P.: a) Die Physik und das Geheimnis des organischen Lebens, 6. Aufl. Braunschweig 1948. — b) Das Bild der modernen Physik. Berlin 1957. — [3]) TARUSOW, B. N.: Grundlagen der biologischen Wirkung radioaktiver Strahlen. Moskau 1955. — [4]) SEMJONOV, N. N.: Kettenreaktionen. Leningrad 1933. — [5]) KOROGODIN, W. J.: Biophysica **3**, 206 (1958). — [6]) SCHREIBER-BERNARD, D.: Röntgen- u. Lab.-Prax. **4**, 152 (1951). — [7]) HOLWECK, F., u. A. LACASSAGNE: C. R. Acad. Sci. [Paris] **190**, 524 (1930). — C. R. Soc. Biol. [Paris] **103**, 60 u. 766 (1930); **104**, 1221 (1930).

Über Azpentalene

Bisher konnte nur, entgegen theoretischen Vorhersagen, Dibenzpentalen, nicht aber Benzpentalen und Pentalen dargestellt werden.

1-Azpentalen I müßte beständiger sein, da es bei Wanderung eines Elektronenpaares vom N-haltigen in den N-freien Ring und gleichzeitiger Einbeziehung des einsamen Elektronenpaars des Stickstoffs der Elektronenstruktur des Naphthalins entspricht. Auch sollte es am negativierten N-freien 5-Ring elektrophilen Substitutionen zugänglich sein.



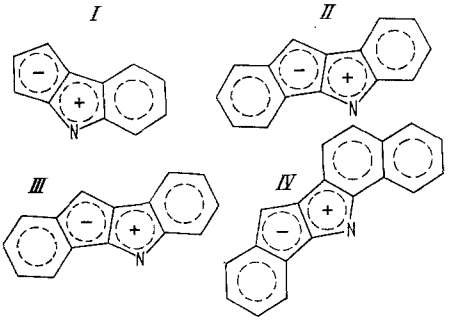
Bisher gelang durch Dehydrierung von nach E. FISCHER aus Cyclopentanon bzw. α-Hydrindon und Phenyl- bzw. α-Naphthyl- und β-Naphthylhydrazin dargestellten Indolen die Synthese folgender vier kondensierten 1-Azpentalene:

2,3-Benz-1-azpentalen II (rote Kristalle vom Schmp. 297°; Lösungen gelbrot; Zone im Al_2O_3-Chromatogramm zinnoberrot).

2,3-5,6-Dibenz-1-azpentalen III (dunkelrote Kristalle vom Schmp. 250°; Lösungen und Zone im Al_2O_3-Chromatogramm blaustichig rot).

(2,3:2',1')-Naphth-5,6-benz-1-azpentalen IV blauschwarze Blättchen vom Schmp. 247 bis 249°; Lösungen purpurviolett, stark grün fluoreszierend; Zone im Al_2O_3-Chromatogramm und auf Papier grün).

Das mit IV isomere *(2,3:4',3')-Naphth-5,6-benz-1-azpentalen V* (tiefrote Kristalle vom Schmp. 245°; Farbe der Lösung und der Zone im Al_2O_3-Chromatogramm tiefrot). Besonders bemerkenswert ist der große Unterschied der optischen Eigenschaften von IV und V.



Entsprechend der Voraussage sind die vier 1-Azpentalene sämtlich am N-freien 5-Ring den für den aromatischen Zustand charakteristischen elektrophilen Substitutionen (z. B. Azotierung, Nitrierung) zugänglich. Sie lassen sich nicht quarternieren. Polarographisch verhalten sie sich wie die entsprechenden Benzazazulene.

Ihre Spektren im Sichtbaren sind ebensowenig gegliedert wie die der Benzazulene. Die schmalen Maxima liegen bei: 492 (II), 530 und 450 (III), 570 (IV), 462 (V) mμ.

Die Azpentalene besitzen also alle Eigenschaften nichtbenzoider Aromaten. Mit der Synthese des unsubstituierten 1-Azpentalens sind wir noch beschäftigt.

Leipzig, Institut für Organische Chemie der Universität
W. TREIBS

Eingegangen am 19. Dezember 1958

Über ein Tetrahydrofuranat des Vanadin(III)-chlorides

Die Mitteilung von HERWIG und ZEISS[1]) über das $CrCl_3 \cdot 3$ THF (THF = Tetrahydrofuran) bildet den Anlaß, über vorläufige Ergebnisse zu berichten. Bei der Darstellung von $(C_6H_5)CrCl_2 \cdot 3$ THF[2]) aus $Al(C_6H_5)_3$ und $CrCl_3$ im Überschuß bildete sich in der Hitze als Nebenprodukt $CrCl_3 \cdot 3$ THF, bedingt durch spurenweise Reduktion des $CrCl_3$. In der Folge konnte diese Verbindung durch Kochen von $CrCl_3$ in abs. Tetrahydrofuran erhalten werden, wobei eine geringe Menge Magnesium zum Anreduzieren benutzt wurde.

Die Darstellungsweise ist zur Herstellung der analogen Vanadinverbindung auf das VCl_3 übertragen worden. Wird wasserfreies VCl_3 bei Anwesenheit einer geringen Menge Magnesium in abs. Tetrahydrofuran unter reinem Stickstoff gekocht, so erhält man das $VCl_3 \cdot 3$ THF, das in orangeroten, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Säulen kristallisiert. Es ist in Tetrahydrofuran, Chloroform und Aceton mit rotbrauner Farbe löslich, wenig in Benzol, Toluol und Xylol mit violetter Farbe und unlöslich in Pentan sowie Hexan. Beim Erwärmen beginnt die Verbindung ab etwa 60 bis 70° C Tetrahydrofuran abzuspalten, wobei sie sich ziegelrot, ab 140 bis 150° C grün, und bei ungefähr 200 bis 220° C dunkelviolett färbt.

Arbeitsvorschrift: 20 g reines getrocknetes Vanadinpentoxyd werden mit 50 ml Dischwefeldichlorid[3]) bei Feuchtigkeitsausschluß 8 Std unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Dischwefeldichlorid wird abdekantiert und der Rückstand mit getrocknetem Schwefelkohlenstoff mehrfach gewaschen sowie bei 120° C i.V. getrocknet.

Die folgenden Operationen müssen unter reinem Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluß ausgeführt werden. Das etwas schwefelhaltige Vanadin-III-chlorid wird in 750 ml abs. Tetrahydrofuran 8 Std unter Rückfluß gekocht, nachdem ungefähr 20 bis 40 mg Magnesium (Grignard-Späne) zugesetzt worden sind. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, filtriert und extrahiert den Rückstand solange mit abs. Tetrahydrofuran, bis dieses farblos abläuft.

Filtrat und Extrakt werden vereinigt, auf ungefähr 500 ml eingeengt und zur Kristallisation auf −10° C abgekühlt.

Die ausgeschiedenen Kristalle filtriert man ab und wäscht sie mit gekühltem abs. Tetrahydrofuran. Aus den Mutterlaugen und dem Waschtetrahydrofuran kann man durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis auf ungefähr 100 ml weitere Substanz gewinnen. Die vereinigten Niederschläge werden zur Reinigung aus siedendem Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Gesamtausbeute: 45 bis 55 g. *Analyse:* ber.: V: 13,64%; Cl: 28,47%; C: 38,57%; H: 6,48%. Gef.: V: 13,59%; Cl: 28,62%; C: 38,70%; H: 6,51% bzw. V: 13,64%; Cl: 28,62%; C: 38,90%; H: 6,70%.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. FR. HEIN danke ich herzlich für die gewährte Unterstützung.

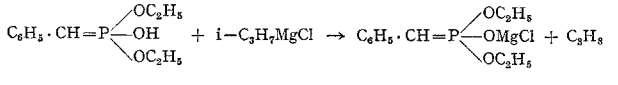
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsstelle für Komplexchemie, Jena (Leiter: Prof. Dr. Dr. h. c. FR. HEIN)
E. KURRAS

Eingegangen am 10. Januar 1959

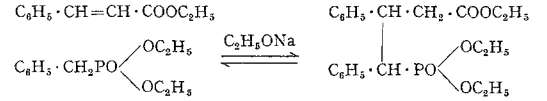
[1]) HERWIG, W., u. H.H. ZEISS: J. Org. Chem. **23**, 1404 (1958). — [2]) HEIN, FR., u. E. KURRAS: Unveröff. — [3]) FUNK, H., u. G. WEISS: Z. anorg. Chem. **295**, 329 (1958).

Addition von Benzylphosphonsäurediäthylester an Zimtsäureäthylester

Benzylphosphonsäurediäthylester reagiert mit Isopropylmagnesiumchlorid unter Entwicklung von Propan (80%). Die auf diese Weise erhaltene Verbindung besitzt nicht die Eigenschaften eines Grignardschen Reagenzes, d.h., mit ihrer Hilfe ist die Einführung der Benzylphosphonsäuregruppe nicht möglich. Folglich reagiert der Ester mit seiner Enolform:



Die Einführung einer Benzylphosphonsäuregruppe kann durch Addition ihres Esters an Verbindungen, die ein System von konjugierten Doppelbindungen enthalten, erfolgen. So wurde von 5,9 g Ester und 4,4 g Zimtsäureäthylester unter der katalytischen Wirkung einer kleinen Menge Natriumäthylat nach einem $1^1/_2$stündigen Erhitzen bei 70° der Triäthylester der 3,4-Diphenyl-4-phosphon-buttersäure erhalten. Die Reaktion erfolgt offensichtlich nach dem folgenden Gleichgewicht:



Bei diesem Versuch erhielten wir ein fast erstarrtes Produkt, welches nach Absaugen an einer porösen Porzellanplatte eine Ausbeute von 3,5 g ergab. Diese Substanz ist in Methanol, Äthanol, Benzin, Benzol, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus einer großen Menge Wasser umkristallisiert, ergab diese Substanz weiße nadelförmige Kristalle mit Schmp. 100 bis 101°. Analyse ($C_{22}H_{29}O_5P$): C 64,40% (berechnet 65,34), H 7,35% (7,17), P 7,39% (7,67).

Eine ähnliche Additionsreaktion der Ester der Phosphonessigsäure, Phosphonaceton und Phosphonacetonitril mit elektrophilen Reagenzien (ungesättigten Nitrilen, Carbonsäureestern und Ketonen) wurde von PUDOWIK beschrieben[1]). Versuche, welche die Addition von Phosphonestern mit aktivierter Methylengruppe [z. B. $CH_2 = CH \cdot CH_2PO(OC_2H_5)_2$] an anderen Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen bezwecken, sind im Gange.

Chemisches Institut der Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien
D. IVANOFF und G. BORISSOFF

Eingegangen am 13. Januar 1959

[1]) PUDOWIK, A.N., u. H.M. LEBEDEWA: ЖОХ (J. allg. Chemie) **22**, 2128 (1952).

Effekt der photoperiodischen Induktion auf die Aktivität der Auxinoxydase von Lupinus albus L.

Es ist seit langem bekannt, daß β-Indolylessigsäure (IES) mit der photoperiodischen Induktion und der Blüte in Verbindung steht. Das Studium der Frage, ob die Aktivität der IES-Oxydase von photoperiodischen Verhältnissen abhängig ist, ist daher wohl begründet. Lupinus albus, dessen IES-Oxydase von STUTZ[3]) entdeckt wurde, erweist sich für Untersuchungszwecke als gut geeignet. Dieser Methode gemäß wurden unsere Untersuchungen mittels Messung der Aktivität bei pH 5,0 in Gegenwart von Mn^{++} ohne 2-4-Dichlorphenol (DCP) im Warburg-Apparat ausgeführt. Als Versuchspflanze verwendeten wir die süße Lupine (Lupinus albus), Sorte „Gyulatanyai Édes".

1. Resultate bei unmittelbarem Sonnenlicht

Die Versuchspflanzen wurden im August in Gartenboden in Blumentöpfe gepflanzt. Die erste Serie wurde 8 Std unmittelbar dem Sonnenlicht und 16 Std einer Beleuchtung mit einer 100 Watt-Glühbirne aus einer Entfernung von 1 m ausgesetzt. Die zweite Serie erhielt ebenfalls 8stündiges Sonnenlicht und wurde 16 Std in Dunkelheit gestellt. Ungefähr innerhalb 2 Wochen entwickelten die Pflanzen die ersten beiden Laubblätter. Als der Ansatz des dritten Laubblattes erschien, bereiteten wir aus den Blattspreiten der ersten beiden Laubblätter einen Extrakt, wobei 3 ml dest. Wasser für 1 g Frischgewicht berechnet wurde. Die Messung der IES-Oxydase-Aktivität des Extraktes wurde sofort vorgenommen. Nach viermaliger Wiederholung dieses Experimentes konnte für jeden einzelnen Fall festgestellt werden, daß der Extrakt von unter Langtag gehaltenen Pflanzen die IES nicht oxydierte, während der Extrakt von unter Kurztag gehaltenen Pflanzen eine sehr starke Auxinoxydase-Aktivität aufwies.

Die Versuchspflanzen erwiesen sich als fakultativ langtägig. Es läßt sich also feststellen, daß rohes Homogenisat aus Blättern von Lupinus albus IES unter photoperiodisch induktiven Verhältnissen nicht oxydiert (QO_2: 00), während der Extrakt aus Pflanzen, die 8stündigem Tageslicht (Kurztag) ausgesetzt waren, eine starke Auxinoxydase-Tätigkeit entwickelt (QO_2: 7500 bis 8100). Diese Angaben stehen mit der Untersuchung von LANG[1]) im Einklang. Er schreibt: "In long day plants auxin is capable of enhancing the response to photoperiodic induction."