

d. h. die Konstanten haben folgende Werte:

	$g+h+f$ $Z\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$	c $Z\text{min}^{-1} \text{g}^{-1} \text{rad}^{-1}$	h $Z\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$	σ rad^{-1}
Uracil-6-T	$7,9 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^{-8}$
Uracil-5.6-T	$1,11 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^{-7}$

Es zeigt sich wie im Falle des Thymins, daß die in Gl. (2) auftretenden ersten beiden Exponentialfunktionen im genannten Dosisbereich noch keine Rolle spielen. Die nach den Gl. (3) und (4) berechneten Tritiumaktivitäten sind in Abb. 1 durch die

ausgezogenen Kurven dargestellt. Der Vergleich mit den gemessenen Werten zeigt, daß das benutzte kinetische Modell geeignet ist, die experimentellen Ergebnisse für beide positionsmarkierten Uracile wiederzugeben.

Zur radiationschemischen Bildung von Aminosäuren durch Carboxylierung und Aminierung*

KLAUS DOSE und SERGIO RISI**

Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

(Z. Naturforsch. 23 b, 581—587 [1968]; eingegangen am 7. September 1967)

The formation of aliphatic α -amino acids by X-ray induced carboxylation of simple amines or amination of simple carboxylic acids is not favored over the formation of other amino acids. The new carboxylic and amino groups are more or less distributed statistically over the carbon atoms of the starting material. On radiationchemical formation of aliphatic hydrocarbons over C_3 , therefore, an increasing amount of unusual amino acids is produced. The results are influenced by various parameters such as temperature, pH, concentration, linear energy transfer and total dosis of radiation applied. Also peptides can be formed radiationchemically. However, the formation of greater molecules by radiationchemical processes under the conditions of a primitive earth seems to have only a low probability. The reaction mechanisms of radiationchemical carboxylation and amination are discussed.

Laboratoriumsexperimente haben wahrscheinlich gemacht, daß radiationschemische Carboxylierungen und Aminierungen von größerer Bedeutung für den primordialen Aufbau organischer Verbindungen aus den Bestandteilen einer primitiven Atmosphäre gewesen sein dürften. 1956 wurden die ersten Versuche zu dieser Frage in unserem Laboratorium begonnen¹. Fast gleichzeitig berichteten HASSELSTROM und Mitarbb.² über die radiationschemische Aminierung der Essigsäure in verdünnten wäßrigen Lösungen, und unabhängig von dem Erscheinen unserer ersten detaillierten Übersicht über verschiedene Carboxylierungs- und Aminierungsreaktionen³ berichtete TURTON⁴ über die Carboxylierung des Ben-

zols und des Pyridins. In den folgenden Jahren benutzte eine Reihe weiterer Autoren ionisierende Strahlung für den Einbau von Kohlendioxyd in etwa 50 verschiedene Verbindungen. Es sei hier auf eine neuere Übersichtsarbeit von GÜTLBAUER und GETOFF verwiesen⁵.

Material und Methoden

Folgende *Ausgangsstoffe* wurden für die verschiedenen Untersuchungen benutzt:

Methylamin, 33-proz., nach Redest.,

Firma Merck, Darmstadt

Äthylamin, 70-proz. nach Redest.

Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz

* Herrn Prof. Dr. Dr. mult. h. c. BORIS RAJEWSKY zum 75. Geburtstag gewidmet.

** Teil der Inauguraldissertation, S. RISI, Frankfurt a. M. 1967.

¹ K. DOSE u. B. RAJEWSKY, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 25, 225 [1957].

² T. HASSELSTROM, M. C. HENRY u. B. MURR, Science [Washington] 125, 350 [1957].

³ K. DOSE u. K. ETTRE, Z. Naturforsch. 13 b, 784 [1958].

⁴ C. N. TURTON, II U. N. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy 15, 91 (P/284) [1958].

⁵ F. GÜTLBAUER u. N. GETOFF, Österr. Chem. Z. 67, 373 [1966].

Propylamin, purissimum,
Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz
Isobutylamin, purissimum,
Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz
Butylamin, purissimum,
Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz
Essigsäure, 96-proz., purissimum,
Firma Merck, Darmstadt
Propionsäure, 99,7-proz.,
Firma Fluka, Buchs SG, Schweiz
Buttersäure, 99,5-proz., rein,
Firma Merck, Darmstadt
Ammoniak, 25-proz., Suprapur,
Firma Merck, Darmstadt
Acetylglycin, chromatographisch einheitlich,
Firma Calbiochem, USA
Kohlendioxid, 99,998-proz.,
Kohlensäurewerk Frankfurt, Bad Vilbel
Ammoniak, 99,98-proz.,
Kohlensäurewerk Frankfurt
Methan, 99,95-proz.,
Firma Messer, Frankfurt (M)-Griesheim
Wasserstoff, 99,995-proz.,
Firma Messer, Frankfurt (M)-Griesheim
Stickstoff, 99,99-proz.,
Firma Messer, Frankfurt (M)-Griesheim

Für die *Bestrahlungen* wurden folgende Röntgenröhren benutzt:

1. Dermopanröhre der Firma Siemens-Reiniger, 45 kV, 25 mA, mittlere Energie der Photonen ~ 8 keV, LET* $\sim 0,24$ eV/Å⁶, HWS** = 0,05mm Al, für Dosimetrie s. l.c.⁷
2. Müller MÖD 150 Be, 70 kV, 25 mA, mittlere Energie der Photonen $\sim 10-11$ keV, LET $\sim 0,19$ eV/Å, HWS = 0,072 mm Al.
3. Eine am hiesigen Institut entwickelte und gebaute Hochleistungsröhre⁸, 65 kV, 1000 mA, mittlere Energie der Photonen ~ 20 keV, LET $\sim 0,13$ eV/Å, HWS = 0,9 mm Al.
4. Eine am hiesigen Institut gebaute Hochleistungsröhre, die eine Weiterentwicklung der unter 3. genannten Röhre darstellt⁹, 70 kV, 1000 mA, mittlere Energie der Photonen ~ 20 keV, LET $\sim 0,13$ eV/Å, HWS = 0,9mm Al.

Zur Durchführung der Experimente wurden meist durch Wasser thermostatisierbare Bestrahlungsgefäße verwandt. Damit konnten Versuche bei höheren Temperaturen durchgeführt oder die bei Benutzung von Hochleistungs-Röntgenröhren zugeführten Wärmemengen wieder abgeführt werden. Die Bestrahlungsgefäße (s. Abb. 1) wurden während der Bestrahlung mit einer 25 μ dicken „Hostaphan“-Folie bedeckt und luftdicht abgedichtet. Die Schichtdicke der Lösungen in der Bestrahlungsschale (Abb. 1) wurde bei 2 bis 3 mm ge-

halten. Die unterschiedliche Schwächung, besonders der „weicheren“ Strahlungen, wurde bei der Dosismessung berücksichtigt. Die Bestrahlungen wurden stets in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt.

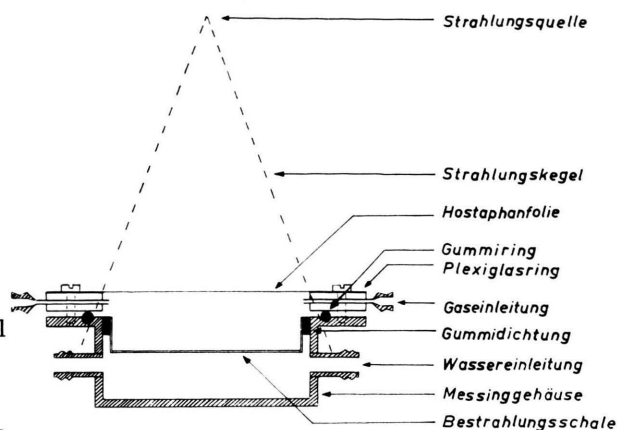


Abb. 1. Querschnitt durch ein Bestrahlungsgefäß.

Die reduzierende Atmosphäre wurde in großen 10-l-Weithals-Erlenmeyer-Flaschen mit wenig Wasser als Bodensatz bei 25 °C bestrahlt. Die Strahlung trat durch den Flaschenhals ein, der nur mit einer dünnen (25 μ) „Hostaphan“-Folie verschlossen war.

Zur Analyse wurden die Proben im Vakuum bei 40–45 °C oder mit Hilfe eines Rotationsverdampfers, der an eine Trockeneis-Methanol-Kühlfalle angeschlossen war, getrocknet. Die Reaktionsprodukte wurden zumeist durch Papierelektrophorese und Papierchromatographie getrennt und identifiziert^{10, 11}. Ninhydrin-positive Verbindungen wurden in situ densitometrisch mit Hilfe des Beckman-Analytrol-Gerätes bestimmt.

Erst in der letzten Phase der Arbeiten konnten die Aminosäure-Analysen mit Hilfe der Ionenaustausch-Chromatographie-Technik durchgeführt werden. Hierfür wurde ein Aminosäure-Analysator der Firma Bender und Hobein benutzt. Mit Hilfe dieser Technik wurden auch Stichproben zur Kontrolle der früher durch Elektrophorese und Chromatographie gewonnenen Ergebnisse durchgeführt, wobei sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse herausstellte.

Fehlerabschätzung

Die Angabe quantitativer Daten beim Arbeiten mit ionisierenden Strahlen setzt eine genaue Bestimmbarkeit der von den Strahlen abgegebenen Energie voraus. Das ist leider bei weichen Röntgenstrahlen, deren Dosimetrie außerordentlich schwierig ist, nicht ohne weiteres möglich.

* Linear Energy Transfer. ** Halbwertsschicht.

⁶ B. MINDER, Tagungsber. Biophys. Ges. Wien 163 [1964].

⁷ H. PAULY, Strahlentherapie 110, 462 [1959].

⁸ O. HEUSE, Z. Angew. Physik 7, 387 [1955].

⁹ K. HEUSE, 25 J. Max-Planck-Inst. f. Biophysik, 85 [1962].

¹⁰ R. J. BLOCK, E. L. DURRUM u. G. ZWIG, A Manual of Paper Chromatography and Electrophoresis, Acad. Press, New York 1958.

¹¹ K. DOSE, Biochem. Z. 329, 416 [1957].

Bei Benutzung der Dermopanröhre dürfte man bei der Dosisbestimmung mit einer Abweichung von ungefähr 20% rechnen. Bei der Hochleistungsröhre ist die Abweichung wesentlich geringer und dürfte nicht über 5% liegen.

Weitere Fehlerquellen findet man selbstverständlich bei Durchführung der Analyse. Die beim Auswerten der Pherogramme gewonnenen Ergebnisse haben einen mittleren Fehler von 10 bis 20 Prozent. Bei Anwendung der Ionenaustauscher-Chromatographie liegt dieser Fehler jedoch im allgemeinen bei ca. 5 Prozent.

Ergebnisse

1. Die radiationschemische Bildung einfacher Aminosäuren durch Bestrahlung einer primitiven Atmosphäre

Bestrahlt man eine wasserstoffarme und relativ CO₂-reiche „primitive Atmosphäre“¹² der willkürlich gewählten Zusammensetzung (in Vol.-%) von etwa N₂: 25%; NH₃: 24%; CH₄: 24%; CO₂: 24%; H₂O: 3%; bei 1 atm. Druck und 25 °C mit 50 Mrad (70 kV) Röntgenstrahlen, so erhält man unter anderem die in Tab. 1 zusammengefaßten Ergebnisse.

Produkt	G-Wert *
Essigsäure	0,0005
Bernsteinsäure	0,0002
Milchsäure	0,0003
Brenztraubensäure	0,0001
Methylamin	0,0020
Äthylamin	0,0002
Glycin	0,0004
Alanin	0,0001
Asparaginsäure	0,0002

Tab. 1. G-Werte für die Bildung einiger ausgewählter Produkte bei Bestrahlung einer primitiven Atmosphäre (s. Text) (50 MRad; 25 °C; 1 atm.). * G-Wert = Anzahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierter Energie.

Diese Zusammenstellung ist jedoch unvollständig, da nicht versucht wurde, weitere Produkte zu isolieren. Die angegebenen NH₂-Verbindungen repräsentieren etwa 80% aller Ninhydrin-positiven Verbindungen. Da länger-kettige Aminosäuren nur mit relativ sehr kleinen Ausbeuten gebildet werden, ist ihre Bestimmung sehr schwierig, so daß auch die Anteile der α -Aminosäuren unter ihnen nicht sicher angegeben werden können. Die weiteren Untersuchungen zu dieser Fragestellung wurden daher auch in diesem Fall mit wäßrigen Lösungen der zu carboxylierenden bzw. aminierenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt.

2. Die radiationschemische Carboxylierung der aliphatischen Amine in wäßriger Lösung

In Tab. 2 sind die initialen G-Werte für die Bildung der verschiedenen Aminosäuren zusammengefaßt. G-Werte erhöhen sich meist, wenn Strahlung mit geringerem LET, d. h. mit höherer Energie der Photonen, verwendet wird. Wenn bei diesen Versuchen die mittlere Photonenenergie, z. B. von 8 keV auf etwa 20 keV gesteigert wurde, so erhöhten sich die G-Werte teilweise bis auf das Vierfache, ohne daß jedoch ein systematischer Einfluß auf die Bildung von α -Aminosäuren beobachtet wurde. Die Mengenverhältnisse der insgesamt gebildeten Aminosäuren sind ferner meist stärker von der gesamten Strahlendosis abhängig, da die Dosiseffekturven für die Bildung der einzelnen Aminosäuren sehr verschieden verlaufen können (s. Abb. 2 und l. c.³). Die Kurven für die Abhängigkeit der gebildeten Stoffmengen von der Konzentration gleichen sich zwar prinzipiell, jedoch können ihre Steigung und/oder die Lage der Maxima unterschiedlich sein, so daß sich die Verhältnisse für die Bildung der einzelnen Aminosäuren auch in Abhängigkeit von der Konzentration verändern können (s. hierzu auch Abb. 4 sowie l. c.^{3, 13}). Bei Röntgenbestrahlung

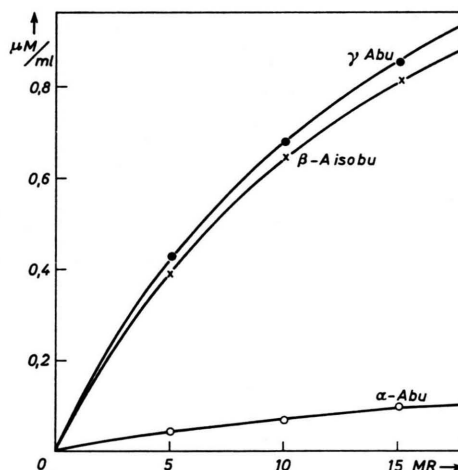


Abb. 2. Bildung von α -Aminobuttersäure, β -Aminoisobuttersäure und γ -Aminobuttersäure bei Bestrahlung einer 0,28-m. Propylammoniumbicarbonat-Lösung. Der geringere G-Wert für die α -Carboxylierung könnte auf eine höhere Dimerisierungsrate des α -Propylamin-Radikals zurückzuführen sein. Dermopanröhre: 45 kV, 25 mA, mittlere Energie der Photonen ~ 8 keV.

¹² H. C. UREY, "The Planets", Yale Univ. Press, New Haven, Connecticut 1952.

¹³ S. RIST, Inauguraldissertation, Frankfurt a. M. 1967.

Ausgangsmaterial [-m.]	Aminosäuren	initialer G-Wert	Mittlere Energie der Photonen [keV]
0,42 Methylamin	Glycin	0,090	~ 8
0,42 Methylamin	Glycin	0,354	~20
0,34 Äthylamin	α -Alanin	0,012	~ 8
	β -Alanin	0,012	
0,28 Propylamin	α -Aminobuttersäure	0,008	~ 8
	β -Aminobuttersäure	0,102	
	γ -Aminobuttersäure	0,107	
0,28 Propylamin	α -Aminobuttersäure	0,0156	~20
	$\beta + \gamma$ -Aminobuttersäure	~0,2	
0,25 Butylamin	Norvalin *	0,004	~ 8
0,25 Isobutylamin	Valin *	0,009	~ 8

Tab. 2. Die radiationschemische Carboxylierung einiger einfacher Amine (pH ~ 7,0; 20 °C; CO₂-Sättigung). * Weitere Produkte wurden bisher nicht identifiziert. Bei vielen hier gebildeten Aminosäuren handelt es sich um ungewöhnliche, d. h. nicht in der Natur vorkommende.

(~ 8 keV, 2 Mrad, 20 °C) einer etwa 0,1-m. Äthylammoniumbicarbonat-Lösung ist z. B. das mittlere Verhältnis α -Carboxylierung/ β -Carboxylierung 1:2³, für eine 0,34-m. Lösung ist es 1:1 (Tab. 2) und für Konzentrationen oberhalb 0,34-m. steigt es weiter an, da zunehmend mehr α -Alanin gebildet wird, während die Bildung der β -Alanins fast unverändert bleibt¹¹. Jedoch beeinflussen auch Konzentrationsänderungen α -Carboxylierungen im allgemeinen keineswegs systematisch.

In einzelnen Fällen wurde außerdem eine geringe Temperaturabhängigkeit dieser Verhältnisse beobachtet¹³ (s. auch die Diskussion).

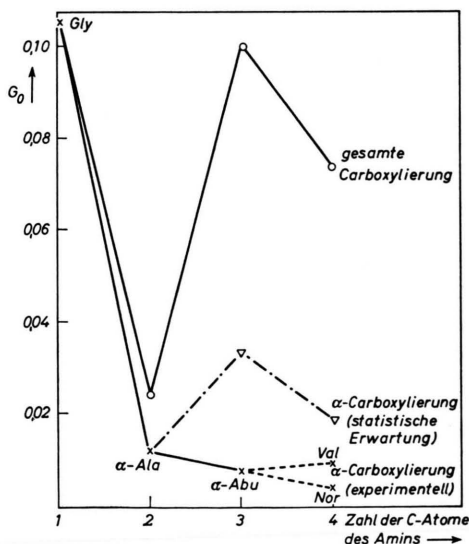


Abb. 3. Carboxylierungs-Ausbeute für homologe Amine in Abhängigkeit von der C-Zahl. Dermopanröhre: 45 kV, 25 mA, mittlere Energie der Photonen ~ 8 keV.

Aus diesen Gründen ist es sehr schwer, allgemeine Angaben über die Begünstigung eines bestimmten C-Atoms bei der Carboxylierung von Aminen zu machen. Stellt man jedoch die hier unter vergleichbaren, aber im Prinzip willkürlichen Bedingungen (pH 7,0; 0,25 – 0,42-m.; CO₂-Sättigung; 20 °C; ~ 8 keV mittlere Photonenenergie) für die initialen G-Werte erzielten Ergebnisse nebeneinander, so erscheint jedenfalls die α -Carboxylierung grundsätzlich nicht begünstigt, sondern häufig eher benachteiligt, wie auch aus Abb. 3 ersichtlich ist.

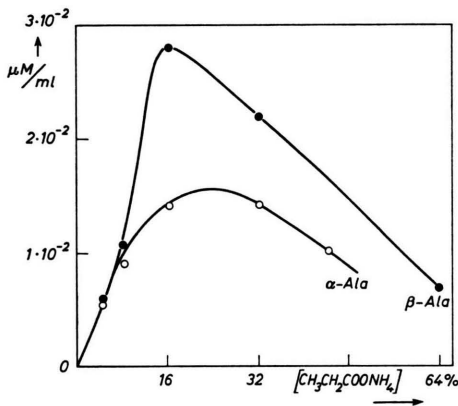
3. Die radiationschemische Aminierung aliphatischer Carbonsäure in wäßriger Lösung

Die initialen G-Werte für die Bildung von Aminosäuren durch radiationschemische Aminierung aliphatischer Carbonsäuren sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Die Konzentrationsoptima liegen im Bereich 2,0-m. bis 4,5-m. (s. auch Abb. 4). Jedoch können die Ausbeuten durch zusätzliche Zugaben von Ammoniak noch weiter gesteigert werden. Für die hier untersuchten Aminierungen bleibt daher der Anteil der α -, β - und γ -Aminierungen praktisch konstant.

Die hier vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß auch hier die α -Aminierung nicht begünstigt ist, sondern daß die Aminogruppe praktisch statistisch in die α -, β - oder γ -Stellung eintritt. Diese Ergebnisse können jedoch gleichfalls durch die anderen, bereits genannten Parameter noch etwas variiert werden. Aus Abb. 4 erkennt man zum Beispiel, daß bei Bestrahlung einer Ammoniumbutyrat-Lösung mit insgesamt 2 Mrad für höhere Konzentrationen die Bildung des β -Alanins begünstigt ist. Je nach

Ausgangsmaterial		pH	Aminosäuren	initialer G-Wert	Mittlere Energie der Photonen [keV]
Carbonsäure [-m.]	Ammoniak [-m.]				
2,6—4,5 Essigsäure	2,6	5,6	Glycin	0,0070	~20
	4,5	5,7	β -Alanin	~0,0001	
0,1 Essigsäure	1,0	10,2	Glycin	0,005	~10
0,1 N-Acetylglycin	1,0	10,2	Glycylglycin	0,005	~10
2,4 Propionsäure	2,7	6,1	α -Alanin	0,006	~20
			β -Alanin	0,006	
2,0 Buttersäure	2,1	5,8	α -Aminobuttersäure	0,0019	~20
			β -Aminobuttersäure	~0,0015	
			γ -Aminobuttersäure	0,0012	
2,0 Buttersäure	2,5	8,4	α -Aminobuttersäure	0,0046	~20
			β -Aminobuttersäure	~0,004	
			γ -Aminobuttersäure	0,0037	

Tab. 3. Die radiationschemische Aminierung einiger einfacher Carbonsäuren bei 20 °C.


 Abb. 4. Abhängigkeit der Bildung von α -Alanin und β -Alanin von der Konzentration der bestrahlten Ammoniumpropionatlösung (2 MR). Dermopanröhre: 45 kV, 25 mA, mittlere Energie der Photonen ~8 keV.

der verwendeten Strahlenqualität (LET) und den Konzentrations-Verhältnissen konnten z. B. bei der Bestrahlung von Ammoniumacetat außer Glycin unterschiedliche Mengen von β -Alanin³ bzw. Asparaginsäure² erzeugt werden. Jedoch sind diese Effekte auf eine sekundäre Umwandlung des primär gebildeten Glycins zurückzuführen^{3,14}.

Auch der Zustand der benachbarten Carboxylgruppe erscheint für den primären Angriff auf das α -C-Atom von untergeordneter Bedeutung. Der initiale G-Wert für die Aminierung von 0,1-m. N-Acetylglycin (in 1-m. NH_3) zu Glycylglycin gleicht dem Wert für die Glycinbildung aus 0,1-m. Essigsäure in 1-m. NH_3 . Da N-Acetylglycin durch UV-Bestrahlung (2537 Å) verdünnter Lösung (0,1-m.) der

Brenztraubensäure und des Glycins mit einer Quantenausbeute von etwa 10^{-3} erhalten wird¹⁵ und diese beiden Substanzen bei Einwirkung von Röntgenstrahlen auf primitive Atmosphären gebildet werden (s. Tab. 1), kann hierdurch zugleich ein lücken-

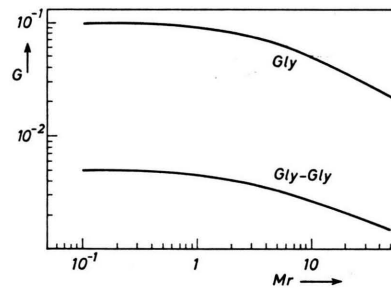


Abb. 5. Mittlere G-Werte für die Bildung von Glycylglycin und die Freisetzung von Glycin beim Bestrahlen einer 0,1-m. Acetylglycin-Lösung in 1-m. Ammoniak.

loser Weg für die radiationschemische Bildung von Peptiden unter primordialen Bedingungen aufgezeigt werden. Das hier gebildete Glycylglycin ist jedoch nur ein Produkt unter etwa 20 bisher aufgeklärten¹⁶. Die G-Werte für die Wiederfreisetzung des Glycins aus dem Ausgangsmaterial und allen Reaktionsprodukten sind etwa 15-mal größer als die G-Werte für die Bildung des Dipeptids, so daß dessen Bildungswahrscheinlichkeit bei höheren Strahlendosen verschwindet (s. Abb. 5). Auch dieses Ergebnis zeigt, daß die strahlenchemische Bildung noch größerer Moleküle unter den Bedingungen einer primitiven Erde ein recht unwahrscheinlicher Vorgang ist¹⁷.

¹⁴ B. M. WEEKS u. W. M. GARRISON, Radiat. Res. 9, 291 [1958].

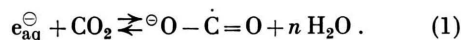
¹⁵ K. DOSE, 25 J. Max-Planck-Inst. f. Biophysik, 135 [1962].

¹⁶ K. DOSE, C. PONNAMPERUMA u. P. KIRK, im Druck.

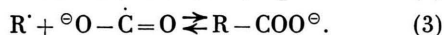
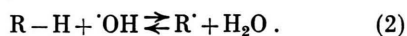
¹⁷ K. DOSE, Umschau 67, 683 [1967].

Diskussion

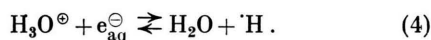
Der *Mechanismus der radiationschemischen Carboxylierungs-Reaktionen* in wäßrigen Lösungen wird heute recht gut verstanden. Man nimmt an, daß das bei der Radiolyse des Wassers entstehende solvatisierte Elektron e_{aq}^{\ominus} ¹⁸⁻²¹ gemäß Gl. (1) unter Anlagerung an eine O = C-Bindung des CO₂ oder HCO₃[⊖] reagiert ²²⁻²⁶.



Das sehr reaktionsfähige Radikalion, ${}^{\ominus}\text{O} - \dot{\text{C}} = \text{O}$, kombiniert spontan mit anderen Radikalen. Beim Arbeiten in verdünnten wäßrigen Lösungen wird das zu carboxylierende organische Radikal meist unter Beteiligung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen erzeugt, die ihrerseits der Radiolyse des Wassers entstammen:



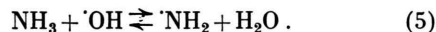
Radiationschemische Carboxylierungs-Reaktionen haben ein *pH-Optimum*. Im stark alkalischen Bereich liegt die Kohlensäure als CO₃⁼ vor und reagiert praktisch nicht mehr mit dem solvatisierten Elektron. Im saueren Bereich dagegen wird das Radikalion, $\cdot\text{COO}^{\ominus}$, zum Radikal $\cdot\text{COOH}$ protonisiert. Dieses zerfällt unter Disproportionierung leicht zu Ameisensäure und Kohlendioxid ²⁷. Außerdem verschwinden die solvatisierten Elektronen überwiegend nach Gl. (4):



Das pH-Optimum für die Carboxylierung des Methylamins liegt bei etwa pH 9, für die Carboxylierung des Methanols wurde jedoch ein Optimum von etwa pH 4 gefunden ⁵. Die Lage des pH-Optimums hängt daher auch von den Eigenschaften der übrigen Reaktionspartner ab. Über diese Beziehungen ist jedoch wenig bekannt.

Der *Mechanismus der Aminierungs-Reaktionen* wurde bisher weniger untersucht. Nach DAINTON et

al. ^{28, 29} kann die Radiolyse des NH₃ völlig in Analogie zur Radiolyse des H₂O formuliert werden. Es ist zu erwarten, daß in verdünnten wäßrigen Lösungen weitere NH₂-Radikale gemäß Gl. (5) erzeugt werden:



Man nimmt an, daß sich die $\cdot\text{NH}_2$ -Radikale sonst meist ähnlich wie $\cdot\text{OH}$ -Radikale verhalten. Jedoch scheint ihre Lebensdauer geringer zu sein ²⁸. Ähnlich wie die Carboxylierungs-Reaktion kann auch die Aminierung als Kombination zweier Radikale aufgefaßt werden:



Die *G*-Werte für die *Aminierung* aliphatischer Verbindungen steigen verständlicherweise mit der NH₃-Konzentration an. Weitere Untersuchungen zu dieser Frage liegen jedoch noch nicht vor.

Die *Dosiseffektkurven* (s. auch Abb. 2 und 5) für die Bildung der jeweiligen Produkte erreichen – abhängig von der Anfangskonzentration des Ausgangsmaterials – zunächst Sättigungswerte (Radiationschemisches Gleichgewicht), da andere Reaktionen wieder zu einer Zerstörung der gebildeten Produkte führen ³. Bei Fortsetzung der Bestrahlung fallen die *G*-Werte schließlich wieder auf kleinere Werte, weil das Ausgangsmaterial zunehmend verschwindet.

Die Konzentrations-Abhängigkeit der hier untersuchten Reaktionen (s. auch Abb. 4) ergibt sich aus der Theorie über die indirekte Strahlenwirkung ^{30, 31}. Hiernach rekombinieren oder disproportionieren die bei der Radiolyse des Wassers erzeugten Radikale und Radikalionen in Abwesenheit eines weiteren Reaktionspartners. Aber bei Zusatz organischer Verbindungen, die hier im Prinzip als „Radikalfänger“ auftreten, werden sie von diesen z. B. gemäß den Gln. (1) und (2) mit wachsender Konzentration zunehmend abgefangen, bis eine Sättigungskonzentration (bei kleineren Molekülen ist die Größenord-

¹⁸ F. S. DAINTON u. F. T. JONES, Radiat. Res. **17**, 388 [1962].

¹⁹ E. J. HART u. J. W. BOAG, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4090 [1962].

²⁰ D. SCHULTE-FROHLINDE u. K. EIBEN, Z. Naturforschg. **17 a**, 445 [1962].

²¹ E. J. HART, Annu. Rev. nuclear Sci. **15**, 125 [1955].

²² W. M. GARRISON, D. C. MORRISON, J. G. HAMILTON, A. A. BENSON u. M. CALVIN, Science [Washington] **114**, 416 [1951].

²³ W. M. GARRISON, D. C. MORRISON u. H. R. HAYMOND, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4216 [1952].

²⁴ E. J. HART, J. physic. Chem. **56**, 594 [1952].

²⁵ J. J. WEISS, Nature [London] **186**, 751 [1960].

²⁶ S. GORDON, E. J. HART, M. S. MATHESON, J. RABANI u. J. K. THOMAS, Discuss. Faraday Soc. **36**, 193 [1963].

²⁷ F. GÜTLBAUER, N. GETOFF, Int. J. appl. Radiat. Isotopes **16**, 199 [1965].

²⁸ D. CLEAVER, E. COLLINSON u. F. S. DAINTON, Trans. Faraday Soc. **56**, 1640 [1960].

²⁹ F. S. DAINTON, T. SKWARSKI, D. SMITHIES u. E. WEZRANOWSKI, Trans. Faraday Soc. **60**, 1068 [1964].

³⁰ B. RAJEWSKY, Zehn Jahre Forschung phys.-med. Grenzgebiete, Leipzig 1931.

³¹ W. M. DALE, L. H. GRAY u. M. Y. MEREDITH, Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A, **242**, B 3 [1949].

nung etwa 1-m.) erreicht ist. Daher steigen die Ausbeuten mit wachsender Konzentration des Ausgangsmaterials zunächst an, sofern die Umsetzungen primär von der Radiolyse des Wassers abhängen, was für die hier besprochenen Reaktionen stets der Fall zu sein scheint. Bei höherer Konzentration an organischem Ausgangsmaterial (etwa oberhalb 20%) kommt es aber wegen der gleichzeitig bedeutenden Abnahme der Wasserkonzentration zu einem Rückgang in der Bildung der Primärprodukte der Wasserradiolyse^{3,13}. Hierdurch sinken auch die genannten Ausbeuten für die organischen Endprodukte schließlich wieder ab.

Die *Aktivierungsenergien* dieser Radikalreaktionen sind wegen der großen Reaktivität der beteiligten Radikale meist sehr gering. Infolgedessen zeigen die hier erwähnten radiationschemischen Reaktionen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Zum Beispiel wurde für die α - und β -Carboxylierung des Äthylamins (2,4-m.; pH 7,0) zwischen 20 und 60 °C Aktivierungsenergien von weniger als 0,2

kcal/Mol gefunden. Da die Aktivierungsenergie in diesem Fall für die α -Carboxylierung größer ist als für die β -Carboxylierung, ist hier die α -Carboxylierung bei höheren Temperaturen stärker begünstigt. Da auch die Rückreaktionen bestimmte Aktivierungsenergien haben, ist die Lage der radiationschemischen Gleichgewichte unter Umständen ebenfalls temperaturabhängig¹³.

Grundsätzlich scheint es sich bei den Wirkungen der hier aufgeführten Parameter jedoch um nachgeordnete Effekte zu handeln, denn im allgemeinen sind die Reaktivitäten der an diesen Reaktionen beteiligten Radikale offenbar so groß, daß die primäre Verteilung der $-\text{COOH}$ - und $-\text{NH}_2$ -Gruppen auf die einzelnen C-Atome in erster Näherung eine Frage der Statistik ist. Die hier zusammengefaßten Ergebnisse stimmen hiermit überein.

Für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit sei auch an dieser Stelle den Herren Prof. Dr. Dr. mult. h. c. B. RAJEWSKY und Prof. Dr. TH. WIELAND herzlich gedankt.