

von schwachen Wuchsstoffen ausgeübt werden kann⁴⁵, vermag vor allem die synergistischen Wirkungen einer kombinierten Einwirkung der Trichlor- und der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure nicht befriedigend zu erklären.

Neben der „systemischen“ Wirkung von TCA¹⁴ die Gegenstand unserer bisherigen Erörterung war, sind nun auch Beispiele eigentlicher chemischer Umsetzungen mit pflanzlichen Stoffgruppen bekannt. So z. B. das Auftreten einer zusätzlichen Trichlor-methyl-Verbindung im Gewebeextrakt TCA-geschädigter Tabakpflanzen und in vitro nachgewiesene Reaktionen mit Scopoletin, Äsculin¹¹ sowie mit Pro-

teinen²¹ und Peptiden²². TIBBITTS und HOLM¹⁵ machen ferner mit Recht auf das überaus rasche Auftreten von Schadsymptomen bei Bohnen (Snap-bean) aufmerksam, welches auf eine direkt toxische Wirkung auf die Zellen der betroffenen Gewebepartien hindeutet. Wir haben indessen keine weiteren Anhaltspunkte für die Bedeutung solcher Umsetzungen und Effekte für die phytotoxischen Eigenschaften der Trichloressigsäure.

Für die stete Förderung der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. B. RADEMACHER. Herrn Dr. T. W. TIBBITTS⁴⁶ bin ich für die Überlassung schwer zugänglicher Literatur zu Dank verpflichtet.

⁴⁵ B. ÄBERG, *Plant Physiol.* 5, 305 [1952].

⁴⁶ Assistent Prof. of Horticulture, Univ. of Wisconsin.

NOTIZEN

Die Veränderungen des Riboflavin-Spektrums nach Röntgenbestrahlung

VON B. RAJEWSKY, H. E. BERGER UND G. GERBER

Max-Planck-Institut für Biophysik Frankfurt, Main

(Z. Naturforschg. 12 b, 346—347 [1957]; eingeg. am 8. Dezember 1956)

Riboflavin ist eine wichtige Komponente vieler Cofermente. Zum Vergleich mit der Inaktivierung solcher Enzymsysteme haben wir Riboflavin in wäßriger Lösung und in fester Substanz bestrahlt und die Veränderungen des Absorptionsspektrums untersucht.

Methodik: Die Bestrahlung der wäßrigen Lösung erfolgte mit einer Hochleistungs-Röntgenröhre bei 50 KV, 1 A und einer Dosisleistung von 50 kr/Minute. Das trockene Pulver wurde mit einer Weichstrahlröhre mit Berylliumfenster bestrahlt. Bestrahlungsbedingungen 45 KV, 25 mA Dosisleistung 500 kr/Minute. Die Spektren wurden im Beckmann-Spektralphotometer Modell DU gemessen.

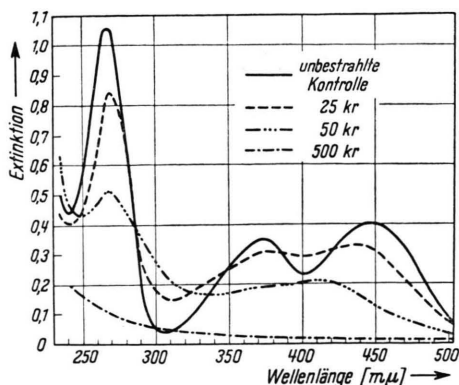


Abb. 1. Veränderungen des Riboflavin-Spektrums nach Röntgenbestrahlung (Konzentration $1,6 \cdot 10^{-5}$ m.).

Ergebnisse: Bei der Bestrahlung einer $1,6 \cdot 10^{-5}$ m. Riboflavinlösung findet sich nach kleineren Dosen (25 Kr) eine Abnahme der Extinktion bei den Maxima von 267, 375 und 445 mμ. Bei den Minima 305 und 400 mμ nimmt dagegen die Extinktion zu. Bei höheren Strahlendosen nimmt die Extinktion im ganzen Bereich ab und die Lösung wird farblos (Abb. 1).

Trägt man den log der Extinktion bei 267 mμ in Abhängigkeit von der Dosis auf, so erhält man — nach Abzug einer Restextinktion, die auch bei hohen Dosen erhalten bleibt — eine Gerade (Abb. 2). Man kann daher annehmen, daß durch die Bestrahlung die für die Absorption bei 267 mμ verantwortlichen Gruppen zerstört und dabei eine nur wenig absorbierende Verbindung gebildet wird.

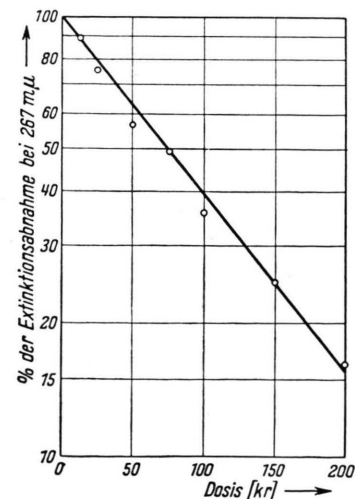


Abb. 2. Prozentuale Abnahme der Extinktion des Riboflavins bei 267 mμ nach Röntgenbestrahlung (Konzentration $1,6 \cdot 10^{-5}$ m.).

Konzentration Mol/ml [10 ⁻²]	Inaktivierungsdosis (37% Dosis) [Kr]	Ionenausbeute
1,6	130	0,03
2	180	0,027
4	310	0,031
8	730	0,026

Tab. 1. Abhängigkeit der Inaktivierungsdosis und der Ionenausbeute von der Riboflavin-Konzentration.

Diese Reaktion verläuft nach den Gesetzen der indirekten Strahlenwirkung und ist daher konzentrationsabhängig¹. Die Ionenausbeute ist annähernd konstant und beträgt im Mittel 0,03 (Tab. 1).

Wird dagegen das trockene Pulver bestrahlt, so finden sich auch nach einer Dosis von $8 \cdot 10^7$ r keine sicheren Veränderungen des Spektrums.

Bei einer Übertragung dieser Versuche auf die Wirkung in der Zelle, ist zu beachten, daß das Riboflavin zwar in geringen Konzentrationen vorliegt, sich aber in einem Milieu hoher Eiweißkonzentration befindet. Diese Proteine können einen Teil der gebildeten Wasserradikale abfangen. Bestrahlt man eine $1,6 \cdot 10^{-5}$ m. Riboflavinlösung in einer 3-proz. Eiweißlösung, so beträgt die Inaktivierungsdosis etwa das 4-fache der in reiner wäßriger Lösung, wie ein Versuch zeigte.

Auch die Bindung des Lactoflavins an die Fermentproteine könnte die Strahlensensibilität beeinflussen. So wurde von uns für das an Mitochondrien gebundene Flavinenzym Cytochrom-C-Reductase eine sehr große Inaktivierungsdosis beobachtet².

Untersuchungen über Phosphorverbindungen X¹

Das Ramanspektrum der Pyrophosphorigen Säure

Von M. BAUDLER

Abteilung für Anorganische und Analytische Chemie
des Chemischen Instituts der Universität Köln

(Z. Naturforsch. **12 b**, 347–348 [1957]; eingeg. am 14. Februar 1957)

Die Pyrophosphorige Säure $H_4P_2O_5$ ist vor etwa 50 Jahren von AUGER² durch Anhydrierung von Phosphoriger Säure mit Phosphor(III)-chlorid entsprechend folgender Gleichung dargestellt worden:



Seitdem findet sich in der Literatur keine weitere Arbeit über die Säure selbst, während ihre Salze von der allgemeinen Formel $Me_2^I H_2P_2O_5$ eine gewisse technische Anwendung erlangt haben. In letzter Zeit haben die Pyrophosphite durch die Arbeiten von BLASER³ so-

wie von THILO und HEINZ⁴ als Strukturisomere der Diphosphite und als Hauptprodukt bei der milden Hydrolyse von Phosphor(III)-chlorid erneut Bedeutung gewonnen. In diesem Zusammenhang schien uns eine ramanspektroskopische Untersuchung der freien Säure und des Natriumpyrophosphits von Interesse zu sein.

Die Pyrophosphorige Säure wurde nach dem Verfahren von AUGER folgendermaßen dargestellt: Kristallisierte Phosphorige Säure und Phosphor(III)-chlorid [1/10-mol. Ansatz gemäß Gl. (1)] wurden in einem Rundkolben (mit Rührwerk und $CaCl_2$ -Rohr) vermischt. Schon bei Zimmertemperatur war eine deutliche Reaktion unter HCl-Abgabe zu beobachten. Nach Erwärmen auf eine Badtemperatur von $35^\circ C$ verflüssigte sich das Reaktionsgemisch innerhalb von etwa 30 Min. vollständig. Unter lebhaftem Rühren wurde insgesamt 5 Stdn. auf der angegebenen Temperatur gehalten, bis die starke HCl-Entwicklung nachgelassen hatte. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte, noch stark rauchende und hochviskose Säure wurde zur Befreiung von gelöstem Chlorwasserstoff im Vakuumexsikkator über P_2O_5/KOH einige Tage im Dunkeln stehen gelassen. Die Präparate zeigten eine analytische Zusammensetzung⁵ zwischen 94,7 und 98,1% $H_4P_2O_5$. Die geringen Beimengungen von Phosphoriger Säure störten die ramanspektroskopische Untersuchung nicht und dürften nur schwer zu entfernen sein. Eine Kristallisation trat nach mehreren Tagen, gelegentlich aber auch erst nach einigen Wochen ein; Schmelzpunkt der nadelförmigen, weißen Kristalle $39^\circ C$.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde ein Überschuß von Phosphor(III)-chlorid [bis zum 2,5-fachen der Menge gemäß Gl. (1)] verwendet. Dadurch trat zu Beginn eine raschere Verflüssigung des Reaktionsgemisches ein; außerdem wurde nach Beendigung der Umsetzung beim Abblenden des überschüssigen Anhydrierungsmittels im Stickstoffstrom bei $35^\circ C$ gleichzeitig der gelöste Chlorwasserstoff besser entfernt. Die analytische Zusammensetzung und die Ramanspektren dieser Präparate zeigten keine Unterschiede zu den nicht mit Stickstoff behandelten Produkten. Sie zersetzten sich jedoch beim Stehen im Exsikkator merklich rascher unter Abscheidung einer gelben Trübung, so daß offenbar geringe Mengen von gelöstem Chlorwasserstoff eine merkliche stabilisierende Wirkung auf Pyrophosphorige Säure besitzen. Eine Zersetzung unter Gelbfärbung wurde auch beim mehrstg. Erwärmen der Säure auf eine Badtemperatur über $45 - 50^\circ C$ beobachtet, ebenso nach längerem Aufbewahren unter der Einwirkung von Licht. Dagegen sind nach unseren Erfahrungen mit Chlor-

¹ IX. Mitt.: M. BAUDLER u. W. GIESE, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² M. V. AUGER, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **136**, 814 [1903].

³ B. BLASER, Chem. Ber. **86**, 563 [1953].

⁴ E. THILO u. D. HEINZ, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 303 [1955].

⁵ Ermittelt durch Hydrolyse in salzsaurer Lösung zu Phosphoriger Säure und anschließende jodometrische Titration in $NaHCO_3$ -Lösung nach L. WOLF u. W. JUNG, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 337, 343 [1931].

¹ D. E. LEA, Action of radiations on living cells, Cambridge Univ. Press 1955.

² B. RAJEWSKY, G. GERBER u. H. PAULY, Vortrag auf der Deutschen Röntgenologentagung, Berlin 1956, Strahlentherapie im Druck.