

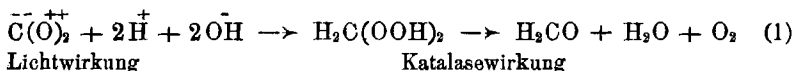
140. K. Schaum:

Über den Mechanismus des Assimilationsvorganges.

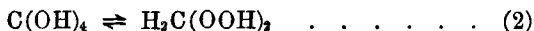
(Eingegangen am 7. Mai 1918.)

In ihren grundlegenden Arbeiten über den Assimilationsvorgang kommen R. Willstätter und A. Stoll¹⁾ zu folgenden Schlüssen: »Nach unserer Vorstellung ist es eine Verschiebung der Valenzen im Kohlensäure-Molekül, eine Umgruppierung der Atome, welche durch die zugeführte Energie bewirkt wird.« »Eine unter Erhöhung des Energiegehalts umgelagerte Form der Kohlensäure, welche unter Sauerstoffabgabe durch einen freiwilligen Vorgang zerfallen könnte, wäre ein Isomeres von Peroxyd-Konstitution.« Eine derartige Verbindung, entweder Formyl-hydroperoxyd (Perameisensäure), $O:C \begin{matrix} \text{H} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot OH$ oder Formaldehydperoxyd, $\begin{matrix} O \\ \text{O} \end{matrix} > C \begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$, soll dann unter Mitwirkung eines Fermentes Sauerstoff abgeben und Formaldehyd liefern.

Die Möglichkeit eines derartigen Reaktionsmechanismus, der nunmehr durch die Untersuchungen von Willstätter und Stoll erwiesen ist, habe ich vor längeren Jahren kurz erörtert, allerdings an einer Stelle, die den genannten Autoren verborgen bleiben mußte²⁾. Ich füge meine dortigen Ausführungen nachstehend an: »Die ... Peroxyde spielen in der Natur eine große Rolle (vergl. C. Engler und J. Weißberg, Autoxydation, Braunschweig 1904), vielleicht sogar nicht nur bei Oxydationsprozessen, sondern auch bei Reduktionsvorgängen; man könnte z. B. daran denken, daß die Assimilation im ersten Stadium nach dem Schema:



verlaufe. Auch könnte man zunächst ein photochemisch beeinflusstes Gleichgewicht



annehmen³⁾.«

¹⁾ B. 50, 1798 [1917]; siehe auch B. 48, 1540 [1915]; Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1915, 322, 342.

²⁾ Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. gesamten Naturwissensch. zu Marburg, 1907, 158. — Leider berücksichtigt die chemische Referaten-Literatur (im Gegensatz zur physikalischen) diese und ähnliche Zeitschriften nicht.

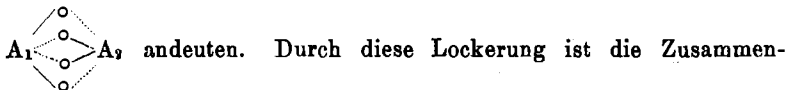
³⁾ Daß die auf Wasserstoffperoxyd so energisch wirkende Katalase sich organischen Peroxyden gegenüber bisher wirkungslos erwiesen hat, ist mir bekannt.

Die Schreibweise $\bar{\bar{C}}(\bar{\bar{O}})^{++}$, stützte sich auf die Helmholtzsche Theorie der Lichtabsorption¹⁾, nach der nur beim Vorhandensein polarer elektrischer Ladungen auf den Molekeln eine spezifische Lichtwirkung eintreten kann, indem unter der Einwirkung des elektromagnetischen Wellenzuges bei vorliegender Resonanz abwechselnde Streckungen und Verkürzungen der Molekel in der Richtung der Polachse eintreten, die zur Lockerung (und damit zu Anlagerungen) oder gar zum Zerfall der Molekel führen können.

Auf dem Boden der inzwischen vornehmlich durch J. Stark²⁾ begründeten und ausgebauten Elektrovalenzlehre würde die Vorstellung sich etwas anders gestalten und demgemäß eine andere Schreibweise anzuwenden sein. Nach diesen Anschauungen denkt man sich bekanntlich die einfache Bindung verursacht durch die elektrischen Kraftfelder zwischen den positiven Sphären der beiden Atome und zwei negativen Valenzelektronen, deren jedes einem der beiden Atome genetisch zugehört, aber auch mit dem fremden Atom verbunden ist. Schematisch wäre also die einfache Bindung auszudrücken durch



das eigene Atom durch —, an das fremde Atom durch ——— angegeben wird. Bei einer Doppelbindung häufen sich also vier Valenzelektronen, so daß sie sich gegenseitig etwas verdrängen, was zu einer Ausbuchtung der Kraftlinienfelder, somit zu einer Verminderung der zur Aufhebung einzelner Teilfelder notwendigen »Reißkraft«, also zu einer Lockerung der Bindung, führt; man könnte das durch das Schema



setzung der ausgebuchteten Kraftlinienfelder mit benachbarten Feldern, also innermolekulare Umlagerung oder Anlagerung fremder Komplexe, ermöglicht.

Je einfacher und gedrungener das Kraftlinienfeld eines Valenzelektrons, je fester es also gebunden ist, um so höher ist seine Eigenfrequenz, bei um so kürzeren Wellenlängen liegt demnach seine spektrale Absorption; wird sein Kraftlinienfeld durch benachbarte Komplexe gelockert oder verzweigt, so sinkt seine Eigenfrequenz. Im allgemeinen wird die durch die Resonanz absorbierte strahlende Energie in Wärme infolge Elektronenstoßes auf benachbarte Atome usw. über-

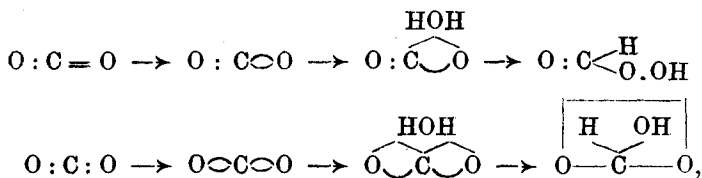
¹⁾ Ann. Phys. 48, 389.

²⁾ Siehe besonders J. Stark, Atomdynamik, Leipzig 1910—1915.

gehen; wenn aber durch die erregten Schwingungen des Elektrons dessen Feld derart beeinflußt wird, daß es mit Nachbarfeldern der eigenen oder einer fremden Molekel in Kombination treten kann — und das wird bei bereits gelockerten Feldern in besonders hohem Grade der Fall sein —, so sind photochemische Vorgänge möglich¹⁾.

Die in Gleichung (1) ausgedrückte symmetrische Lichterregung der CO₂-Molekel (der zu Liebe in Gleichung (2) von der Orthokohlensäure ausgegangen wurde) wäre vielleicht richtiger durch eine unsymmetrische (einseitige) Erregung zu ersetzen. Die Schwierigkeit der Bildung von Orthosäuren ist wohl nicht nur auf sterische Einflüsse, sondern auch auf eine Unsymmetrie der Anhydridmolekel zurückzuführen. (Vergl. die Konfiguration der CO₂-Molekel in Starks Atomdynamik III, S. 126).

In der CO₂-Molekel dürfte das eine O-Atom fester an das C-Atom gebunden sein, was man durch das Schema O : C = O ausdrücken könnte; die Aufspaltung eines Teilfeldes würde also in der einen Molekelhälfte leichter erfolgen, als in der andern. Die Aufnahme von strahlender Energie könnte eine weitere Lockerung des schwächeren Teilfeldes bewirken; eine derartige Veränderung, also die Konfiguration der »photechischen«, einen »Lichtinhalt« tragenden CO₂-Molekel möge durch das Schema O : C∞O ausgedrückt werden. Es wäre aber auch denkbar, daß beide Hälften der eventuell symmetrischen CO₂-Molekel lichtempfindlich wären und der Lockerungszustand durch O∞C∞O angedeutet werden müßte. Daß an einem gelockerten Valenzfeld Anlagerungen auch elektrisch neutraler Bestandteile erfolgen können, ist bekannt und leicht einzusehen; warum jedoch bei der Anlagerung von Wasser an Kohlensäure unter dem Einfluß der strahlenden Energie eine solche eigenartige Bindung erfolgen würde, wie sie durch folgende Schemata auszudrücken wäre:

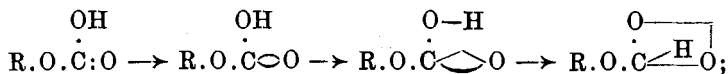


bedarf noch der Aufklärung.

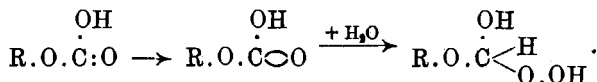
Da nach den Untersuchungen von Willstätter und Stoll überhaupt erst die an Chlorophyll addierte CO₂H₂-Molekel der Sitz des photochemischen Vorgangs im Assimilationsprozeß ist, scheinen die vorstehenden Betrachtungen vielleicht überflüssig; doch dürften sie

¹⁾ Man denke z. B. an die Explosivität der Polyacetylderivate im Licht.

immerhin einige Hinweise auf den Mechanismus einer photochemischen Veränderung der CO-Gruppe¹⁾ liefern, die wohl auch im Chlorophyll-Kohlensäure-Komplex der Sitz des Lichtangriffes ist. Eine Bildung von Perameisensäure wäre hier kaum anzunehmen; man könnte aber formulieren:



vielleicht käme aber auch hier eine H₂O-Addition in Betracht:



Ob das System CO₂, H₂O im eigenen (ultravioletten)²⁾ Elektro-
menresonanz-Gebiet zu einer photochemischen Umwandlung in eine
peroxydartige Verbindung befähigt ist und der Chlorophyll-Komplex
nur sensibilisierend die spektrale Empfindlichkeit der Reaktion ver-
schiebt, müssen besondere Versuche entscheiden. Wahrscheinlicher
dürfte die Annahme sein, daß der Kohlensäure-Komplex durch die
Anlagerung an die Chlorophyll-Molekel eine derartige Beeinflussung
der Elektrovalenzfelder erfährt, daß er jene spezifische Lichtwirkung
erleiden kann.

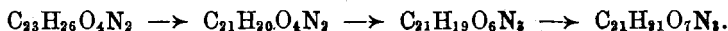
Gießen, Physikalisch-chemisches Institut, Mai 1918.

141. Hermann Leuchs: Über die Ursache der violetten Farbreaktion bei Kakothelin und damit verwandten Nitro- körpern der Brucin-Reihe. (Über Strychnos-Alkaloide, XXIV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Mai 1918.)

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin tritt
zunächst die bekannte rote Brucin-Reaktion ein, die auf der Verände-
rung der beiden Methoxygruppen und ihrem Übergang in ein Chinon³⁾
beruht:



¹⁾ Vergl. die Lichtpolymerisation von Aldehyden, die Lichtempfindlich-
keit von CO-Farbstoffen u. a.

²⁾ Vergl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III, 354.

³⁾ H. Leuchs und R. Anderson, B. 44, 2186 [1911].