

**Über den Mechanismus der Photolyse des Heteroauxins.**

Wird eine wäßrige Lösung von Indolylessigsäure (IES) in Gegenwart eines geeigneten Sensibilisators belichtet, so erfolgt eine Spaltung der IES-Molekel, die sich zunächst in einer Abgabe von CO<sub>2</sub> [GALSTON<sup>1</sup>] und in einem Aziditätsverlust der Lösung [BRAUNER<sup>2</sup>] äußert. Mit dem Fortschreiten der Reaktion geht die physiologische Wirksamkeit des Wuchsstoffes allmählich verloren.

Die bisherigen Erfahrungen lassen bereits vermuten, daß diese Photolyse von einem Oxydationsvorgang eingeleitet wird, bei dem Sauerstoff von einem Donator auf die Seitenkette der IES übertragen wird und hier die Abspaltung der Carboxylgruppe verursacht. Zur weiteren Aufklärung des Mechanismus dieser Photooxydation war nunmehr zu untersuchen, in welcher Weise sich der Ablauf der Reaktion durch Zusatz spezifischer Inhibitoren beeinflussen läßt.

Als Versuchslösung diente stets die folgende Standardmischung:

IES . . . . . 25 mg/Liter (= 1,43 × 10<sup>-4</sup> mol.)  
Riboflavin (Rfl) als Sensibilisator 15 mg/Liter (= 0,40 × 10<sup>-4</sup> mol.)

Als Lichtquelle wurde eine 300 W-Glühlampe verwendet. Die Lösungen befanden sich in ESMARCH-Schälchen (Schichthöhe 4 bis 6 mm) und wurden von oben her bestrahlt. Die Konzentrationsänderungen der IES wurden nach der SALKOWSKI-Methode kolorimetrisch gemessen.

Zuerst wurde geprüft, ob im belichteten Reaktionsgemisch als Zwischenstufe der Oxydation Wasserstoffsuperoxyd auftritt. Zu diesem Zweck wurden der Standardlösung Substanzen zugefügt, die etwa entstehendes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalytisch zersetzen, noch bevor es als Oxydationsmittel wirken kann: kolloidales Platin, 10<sup>-3</sup> m MnCl<sub>2</sub> in p<sub>H</sub> 6,5-Phthalsäurepuffer, bzw. gereinigte Meerrettich-Peroxydase.

	Kontrolle	MnCl <sub>2</sub>	Pt	Peroxydase
%-IES-Verlust:	91,5	92,3	92,9	89,7

(Belichtung: 4000 Lux × 10 min.)

Keiner der drei Zusätze hatte also einen signifikanten Einfluß auf die Zersetzungsrate des Heteroauxins. Daraus darf geschlossen werden, daß an der Photolyse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht beteiligt ist. — Nach diesem Befund unterscheidet sich der Mechanismus dieser Reaktion also prinzipiell von dem der enzymatischen Oxydation der IES durch Erbsen-Oxydase, deren Aktivität nach GALSTON und BAKER<sup>3</sup>) und GOLDACRE<sup>4</sup>) durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-zersetzende Substanzen weitgehend inhibiert wird.

Nunmehr wurde untersucht, ob die Photooxydation der IES durch die Gegenwart wirksamer Konkurrenten um den Sauerstoff im Reaktionsgemisch blockiert werden kann. Zunächst wurde der Standardlösung nach dem Vorgang von GOLDACRE<sup>4</sup>) Guajakol in verschiedenen Konzentrationen zugesetzt. Die folgende Zahlenreihe zeigt, daß dieser Stoff auch die Photolyse der IES erheblich inhibiert:

mol. Verhältnis: Guajakol/IES . . . . .	0	0,04	0,2	0,4	4,0
%-IES-Verlust . . . . .	92,6	92,1	69,1	49,2	20,9

(Lichtmenge: 4000 Lux × 10 min.)

Schließlich wurde in analoger Weise der Effekt von Ascorbinsäure geprüft, die als wichtiger natürlicher Redoxkörper besonderes physiologisches Interesse beansprucht:

mol. Verhältnis: Ascorbinsäure/IES	0	0,268	0,67	1,34	2,68
%-IES-Verlust . . . . .	92,7	91,5	53,7	19,8	0,93

(Lichtmenge: 4000 Lux × 10 min.)

In der höchsten Ascorbinsäurekonzentration beträgt die Hemmung der Photolyse also bereits 99%. Der auffällige Abfall der Wirksamkeit bei abnehmender Konzentration, der hier viel steiler ist als beim Guajakol, läßt sich auf die unzureichende Azidität der ungepufferten Gemische zurückführen. Wurden die Lösungen durch Citrat/Phosphatpuffer auf p<sub>H</sub> 4,0 stabilisiert, so verursachte bereits 1,14 × 10<sup>-4</sup> mol. Ascorbinsäure (mol. Verhältnis: 0,8) eine Hemmung der Photolyse um 81,8%. — Dieser Schutzeffekt erklärt vermutlich einen wesentlichen Teil der Befunde SCHEUERMANN<sup>5</sup>), nach denen Ascorbinsäure in der Haferkoleoptile „das Wuchsstoff-Ferment system aktiviert“.

Aus den geschilderten Versuchen geht zunächst hervor, daß der im belichteten Gemisch entstehende aktive Sauerstoff durch wirksame H-Donatoren von der IES abgelenkt werden kann. Nun bedarf aber noch die Frage nach der Herkunft dieses Sauerstoffs der Aufklärung. GALSTON<sup>1</sup>) fand, daß Rfl bei Ausschluß des Luft-O<sub>2</sub> nur etwa 12% der IES-Menge photolytisiert, die unter den Bedingungen seiner Ver-

suche bei O<sub>2</sub>-Gegenwart umgesetzt wird. Dieser Befund muß in einem wichtigen Punkt ergänzt werden. In GALSTONS Versuchen betrug das molekulare Verhältnis Rfl/IES etwa 1:54. Wird diese Proportion zugunsten des Rfl verändert, so lassen sich auch bei völligem O<sub>2</sub>-Ausschluß (H<sub>2</sub>-Atmosphäre) erheblich größere Umsetzungen erzielen:

mol. Verhältnis Rfl/IES . . . . .	1:100	1:25	1:5	2:1
%-IES-Verlust in Luft . . . . .	28,2	71,6	92,2	91,0
%-IES-Verlust in H <sub>2</sub> . . . . .	2,3	6,5	30,1	77,0

(IES-Anfangskonzentration stets 1,43 × 10<sup>-4</sup> mol. 7000 Lux × 15 min.)

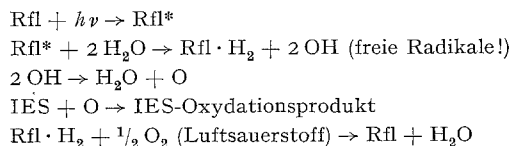
Da hier molekularer O<sub>2</sub> als Reaktionspartner ausscheidet, andererseits aber aktiver Sauerstoff für die Dekarboxylierung der IES unerlässlich ist (intermediäre Bildung von Indolylglykolsäure?), kommt als einzige Sauerstoffquelle für die Reaktion nur das Wasser selbst in Frage. Diese Annahme läßt sich durch die folgenden beiden Beobachtungen begründen: 1. Wird als Medium der Reaktion an Stelle von Wasser Alkohol verschiedener Konzentrationsstufen gewählt, so sinkt das Ausmaß der Photolyse mit fallendem Wassergehalt der Mischungen rapide ab:

Alkoholkonzentration	0	25	50	75	96,6	99,5%
%-IES-Zerstörung . . . . .	91,9	90,7	78,7	50,0	28,9	18,1

(Lichtmenge: 2000 Lux × 15 min.)

2. Setzt man zu unserem Standardgemisch, in dem Belichtung mit 6000 Lux × 20 min in H<sub>2</sub>-Atmosphäre noch eine Zersetzung von 36% der vorhandenen IES-Menge verursacht, 5,7 × 10<sup>-4</sup> mol Ascorbinsäure zu, so erniedrigt sich dieser Verlust auf 5%. Da Vitamin C unter den Bedingungen des Versuchs nur oxydationshemmend wirken konnte, und da andererseits der einzige direkt oxydierbare Körper im System das Wasser war, beweist auch dieses Ergebnis die Rolle des Wassers als Sauerstoffquelle der Reaktion.

Auf Grund dieser Erfahrungen ist das GALSTONSche Schema des normalen Verlaufs der Photooxydation<sup>6</sup>) (S. 620), folgendermaßen zu ergänzen:



Über das Endprodukt der Oxydation besteht noch keine völlige Klarheit. Da sich unterdessen herausgestellt hat, daß mit dem Fortschreiten der Zersetzung nicht nur der SALKOWSKI-, sondern auch der HOPKINS-COLE-Test allmählich negativ wird, kann der Abbau nicht, wie ursprünglich vermutet<sup>2</sup>), auf die Seitenkette beschränkt bleiben. In den späteren Phasen der Reaktion wird offenbar auch der Indolkern selbst aufgespalten<sup>6</sup>).

Eine ausführliche Darstellung dieser Untersuchung wird an anderer Stelle folgen.

Institut für allgemeine Botanik der Universität Istanbul.

L. BRAUNER.

Eingegangen am 10. Dezember 1952.

<sup>1</sup>) GALSTON, A. W.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA 35, 10 (1949).

<sup>2</sup>) BRAUNER, L.: Naturwiss. 39, 282 (1952).

<sup>3</sup>) GALSTON, A. W., u. R. S. BAKER: Amer. J. Bot. 38, 190 (1951).

<sup>4</sup>) GOLDACRE, P. L.: Austral. J. Sci. Res. B 4, 293 (1951).

<sup>5</sup>) SCHEUERMANN, R.: Planta 40, 265 (1952).

<sup>6</sup>) GALSTON, A. W.: Science [Lancaster, Pa.] 111, 619 (1950).

**Zur Wirkung der 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure auf den Stoffwechsel bzw. Fermentgehalt der Pflanzen.**

Die 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure findet wegen ihrer starken Wuchsstoffwirkung weitgehende Verwendung zur Unkrautbekämpfung. Es zeigen dikotyle Pflanzen eine größere Empfindlichkeit als monokotyle, die erst bei Behandlung mit größeren Mengen des Wuchsstoffes nennenswert beeinflusst werden.

Es wurde schon von anderer Seite wie auch von uns festgestellt, daß in den betroffenen Stengeln und Blättern eine Vermehrung der einfachen Zucker, Verringerung der hochmolekularen Kohlenhydrate, Erhöhung der Atmungsintensität und Steigerung der Wasseraufnahme auftritt, so daß die Pflanze infolge vollkommen anomaler Zustände des Gesamtstoffwechsels schließlich zugrunde geht.

Man hat vermutet, daß diese Vorgänge im Stoffwechsel auf Änderungen der Enzymwirksamkeit zurückzuführen seien<sup>1</sup>).