

Dieses Schema soll die Langperiodenreflexe des α -Keratins deuten. Das Langperiodengitter ist eine Funktion von Höhe und Breite der Untereinheiten und ihrer Anordnung in der Mikrofibrille (Langperiodengitter als unvollkommenes Molekelgitter). Das Kleinperiodenröntgenogramm beruht auf der Beugung der Röntgenstrahlen an den Ketten im Innern der Einheit. Diese Ketten liegen parallel zur Fibrillenachse und verursachen entsprechend ihrer spezifischen Kurzfaltung Reflexe auf dem Meridian des Röntgenogramms. Die Abstände der Ketten werden aus der Geometrie der Äquatorröntgenreflexe abgeleitet.

Bei der Denaturierung werden Wasserstoff-Brücken gelöst (vgl.¹⁴⁹⁾). Es handelt sich um intrachenare Brücken, welche die Mikrofaltung in den Ketten stabilisieren. Es bilden sich neue Wasserstoff-Brücken zwischen den Ketten in der β -Form. Während dieser Vorgänge wird die Gestalt der globulären Protein-Molekel bzw. der sie aufbauenden Schichten deformiert. Der Übergang von α - in β -Protein verursacht eine Verlängerung der Schicht. Die Aggregation der deformierten Protein-Schichten ist unregelmäßig oder teilweise geordnet möglich und wird als sekundäre Stufe der Denaturierung angesehen¹⁴⁸⁾.

Zur Haftpunkttheorie¹⁴⁹⁾ ist zu bemerken, daß man bisher keine direkten Beweise für das Vorliegen isolierter und gestreckter Ketten in der Zelle gefunden hat. Es ist wahrscheinlicher, daß die strukturierten Zellproteine aus

¹⁴⁸⁾ H. Zahn, Vortrag Eiweißtagung Deidesheim, Sept. 1950.

¹⁴⁹⁾ A. Frey-Wyssling, Proc. 6. Int. Bot. Kongr. Amsterdam 2, 294 [1935]; vgl. Protoplasma 25, 261 [1936].

feinsten Mikrofibrillen bestehen und daß die Haftung nicht zwischen einzelnen Peptidketten, sondern zwischen feinsten Mikrofibrillen oder etwa 20 Å breiten Spiralketten erfolgt.

Im Sinne der Fransenmizelltheorie hätte man elektronenmikroskopisch in den Faserproteinen unregelmäßig verteilte dichtere Stellen finden müssen. Tatsächlich sind aber die feinsten sichtbaren Einheiten bemerkenswert konstant in ihrer Breite und häufig quergestreift. Dies zeigt, daß die Peptidketten nicht auf dichtere und lockere Bereiche unregelmäßig verteilt sind und die kristallinen, dichten Bereiche (Mizellen) durchziehen oder in ihnen enden. Man nimmt heute eine regelmäßige Parallellage von Ketten oder Kettenrosten an, wobei die Enden der Ketten in derselben Ebene liegen. Die Fransenmizelltheorie kann jedoch weiter angewendet werden, wenn man sich als Fransen an Stelle einzelner und gestreckter Ketten Mikrofibrillen oder stark gefaltete Ketten vorstellt. Viele elektronenmikroskopische Bilder zeigen das Ausfransen von Fibrillen in feinste Fädchen, welche breiter als 10 Å und daher breiter als isolierte gestreckte Ketten sind. Auch zeigen diese „Fransen“, z. B. bei Kollagen, weiterhin die Querstreuung.

Der Referent dankt auch an dieser Stelle für die Überlassung von Sonderdrucken und Bildvorlagen.

Eingeg. am 15. Januar 1952

[A 417]

Ultraschallbildwandlung mittels thermisch bewirkten Farbumschlags

Von Dr. HANS HEINRICH RUST, Hamburg

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

Es wird für Ultraschall-Durchleuchtungszwecke (zerstörungsfreie Werkstoffprüfung) eine neue Methode der Ultraschall-Bildwandlung vorgeschlagen. Die Ultraschall-Absorptionswärme im Feldmedium wird zur Bildwandlung ausgenutzt, indem Farbänderungen von Thermochromen hervorgerufen werden. Besonders geeignet ist Silbertetrajodomerkurat. Es wird zur Herstellung eines Bildwandlers in dünner Schicht auf Acetylcellulose-Folie gebracht, wodurch sich ein dem photographischen Film analoges Ultraschall-„Belichtungsmaterial“ hoher Empfindlichkeit ergibt.

Mit Hilfe eines von Rust, Haul und Studt¹⁾ angegebenen Verfahrens ist es möglich, auf Grund chemischer Wirkungen des Ultraschalls eine Bildwandlung herbeizuführen. Es werden hierbei Ultraschall-Intensitätsunterschiede dadurch in optische umgesetzt, daß Jod-Ausscheidung und Anlagerung des Jods an Stärkemolekeln die Blaufärbung einer Jodkaliumstärke-Lösung hervorrufen. Bei Beschallung flächiger Jodkaliumstärke-Lösung enthaltender Behälter als Bildwandler tritt aber sehr bald durch Diffusion und durch Strömungseffekte eine Vermischung der mehr oder minder stark eingefärbten Substanz und damit eine Verwischung der Bildkonturen ein. Deshalb haben Rust, Haul und Studt kleine, nebeneinander angeordnete und voneinander unabhängige Flüssigkeitssäulen zu einem Bildpunktraster zusammengestellt. Damit ist eine Vermischung unterschiedlich gefärbter Volumenelemente nur noch innerhalb einer Flüssigkeitssäule des Kammer-systems möglich. Die unterschiedlichen Extinktionen der einzelnen Flüssigkeitssäulen ergeben, sowohl im auf-

fallenden wie im durchtretenden Licht, ein kontrastreiches Bild der Ultraschall-Intensitätsverteilung, die am Bildwandler herrscht.

An Stelle der chemischen Wirkung des Ultraschalls kann auch die thermische ausgenutzt werden, wenn man als Indikatoren für die Bildwandlung Stoffe verwendet, deren Farben Temperaturabhängigkeit zeigen. Derartige Substanzen sind seit langem bekannt²⁾ und werden Thermochrome oder Thermocolore genannt. Es sind sowohl reversible wie auch irreversible Thermochrome gefunden worden; beide haben Vor- und Nachteile bei der Ultraschall-Bildwandlung. Die reversiblen sind mehrfach zu verwenden, ergeben jedoch nicht haltbare Bilder; die irreversiblen sind dagegen nur einmal zu benutzen, dafür aber längere Zeit haltbar. Für Zwecke der Bildwandlung können feste, pastenförmige oder flüssige (gelöste oder dispergierte) Thermochrome verwendet werden, letztere z. B. unter Benutzung des vorbeschriebenen Bildwandlers. Wie gezeigt wird, ist jedoch hierfür ein viel einfacherer Weg möglich.

¹⁾ Naturwiss. 36, 374 [1949]; diese Ztschr. 62, 186 [1950].

²⁾ E. Meusel, Ber. dtsch. chem. Ges. 3, 313 [1870].

Die für die Farbwandlung erforderliche Temperaturerhöhung entsteht durch die Wärme der Ultraschall-Absorption³⁾ im Feldmedium. Sie ist bei gegebener Energie eine Funktion der spezifischen Wärme vom Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, in dem sich die Thermochrom-Substanz gelöst oder dispergiert befindet. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist demnach um so größer, je geringer die spezifische Wärme der benutzten Wandlungssubstanz ist, so daß man zweckmäßig das bei der Ultraschall-Durchleuchtung verwendete Feld-, Koppel- und Thermochrommedium nach diesem Gesichtspunkt auswählt, um die größtmögliche Temperaturerhöhung zu erzielen. Weiter ist eine Empfindlichkeitssteigerung durch Wahl von Lösungs- oder Dispersionsmitteln hoher Ultraschallabsorption zu erreichen, z. B. Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff bei flüssiger Phase. Durch Einbringen von Teilchen, die in der Thermochrom-Substanz eine große Grenzfläche schaffen, ist eine zusätzliche Steigerung der Ultraschall-Absorption des Systems zu erzielen⁴⁾. So ist es möglich, mit dem dreiphasigen System Tetrachlorkohlenstoff als Dispersionsmittel, Silber-tetraiodomercurat²⁾ $\text{Ag}_2[\text{HgJ}_4]$ (nur dispergiert zu verwenden, da die Farbwandlung vermutlich auf Polymorphie des Kristalls beruht; es ist aber auch Diffusion innerhalb der Elementarzelle vorstellbar, wobei Platzwechselvorgänge, Besetzung von Zwischengitterplätzen und damit Entstehung von Leerstellen im Gitter den geordneten Aufbau des Kristalls aufheben) und Glaskugeln von 2 mm \varnothing in kürzerer Zeit den Farbumschlag zu erreichen, als dies ohne Kugeln der Fall ist.

Durch Vorwärmen des Systems gelingt es, den Ultraschall-Energieaufwand, der zur Herstellung eines Ultraschallbildes erforderlich ist, noch weiter zu reduzieren. Es ist somit infolge Temperatureinstellung des Thermochrom-Systems wenig unterhalb des Umschlagwertes nur ein sehr kleiner Zuwachs an durch Ultraschall erzeugter Wärme notwendig, um die Farbwandlung herbeizuführen. Die Überlegungen zeigen, daß es für Bildwandlungszwecke wichtig ist, eine Substanz zu wählen, die neben niedrigem Absolutwert des Farbumschlages (Nähe Zimmertemperatur) eine kleine Umschlagbreite bei starkem Kontrast zwischen Ausgangs- und Umschlagfarbe aufweist. Von den möglichen Substanzen, wie z. B. Silber-tetraiodomercurat²⁾, Kupfer-tetraiodomercurat²⁾, oxydierte Jodkaliumstärke-Lösung⁵⁾, Thermocolor I^{6,9)}, Triphenylmethyl \leftrightarrow Hexaphenyläthan⁷⁾, Chromalaun⁸⁾, Kupferchlorid⁸⁾ wurde Silber-tetraiodomercurat für erste orientierende Versuche gewählt, da es den erwähnten Bedingungen weitgehend zu genügen scheint. Nebenher wurde auch durch Jod-Abscheidung blaufarbte Jodkalium-Lösung⁵⁾, die bisher nicht als Thermochromsubstanz bekannt war, sowie die von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen⁹⁾ hergestellte Substanz Thermocolor I⁶⁾ geprüft. Die tiefblaue Jodkaliumstärke-Lösung wird bei 92° C hellgrün und bei 94° C wasserhell; der Vorgang ist irreversibel. Bei Thermocolor I tritt in Methanol dispergiert eine reversible Farbwandlung (rosa-blau) bei Temperaturen zwischen 35° C und 64° C ein, je nach Wassergehalt des Alkohols.

³⁾ Die Absorption setzt sich aus drei Termen zusammen, dem der Stokeschen infolge innerer Reibung, dem der Kirchhoffschen infolge Wärmeleitung während der Kompressionsphase zum Dilatationsgebiet und feldfreien Medium sowie dem der Wärmestrahlung des Kompressionsraumes. Der letzte Term trägt nur bedingt (je nach Extinktion des Mediums für thermische Wellen) zur Temperatur-Erhöhung bei. Da er außerdem im Verhältnis zum ersten Term vernachlässigbar klein ist, ist er ohne Belang.

⁴⁾ R. J. Urlick, J. acoust. Soc. Amer. 20, 225 [1948].

⁵⁾ H. H. Rust, diese Ztschr. 64, 162 [1952].

⁶⁾ K. Guthmann, Stahl u. Eisen 70, 116 [1950].

⁷⁾ L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. W. de Gruyter, Berlin 1947, S. 320.

⁸⁾ W. Ostwald: Lehrbuch der allgemeinen Chemie I. 1891, S. 793.

⁹⁾ Für die freundlicherweise zur Verfügung gestellte Substanz Thermocolor I danke ich an dieser Stelle der BASF vielmals.

Silbertetraiodomercurat zeichnet sich in Form eines dispersen Systems mit Tetrachlorkohlenstoff (hohe Ultraschall-Absorption) als Dispersionsmittel durch den besonders niedrigen Absolutwert der Umschlagtemperatur von 39,5° C (Beginn der Farbwandlung von zitronengelb über orange auf ziegelrot im dispergierten Zustand) aus, so daß es für Bildwandlungszwecke besonders geeignet erscheint. Der Farbumschlag ist reversibel.

Eingangs wurde die Wirkungsweise des von Rust, Haul und Studt¹⁾ angegebenen Bildwandlers unter Ausnutzung chemischer Reaktionen mitgeteilt. Die Wahl dieses Verfahrens ist deswegen erforderlich, weil in z. B. Gelen, die Jodkaliumstärke-Lösung enthalten, eine Jod-Ausscheidung bei Einwirkung von Ultraschall nicht eintritt. Wie Rust⁵⁾ gezeigt hat, ist der Prozeß der Jod-Ausscheidung bei Gegenwart von Ultraschall an in Resonanz schwingende Gaskugeln gebunden. Somit ist ohne weiteres verständlich, daß diese Art der Bildwandlung nur mit gashaltigen¹⁰⁾ Flüssigkeiten, in denen sich eine stehende Welle ausbilden kann und die freigesetzten Gasblasen beliebige Bewegungsmöglichkeit haben (Drift in die Wechseldruckgebiete), anwendbar ist. Aus diesem Grunde findet auch bei Anwendung von Ultraschall-Impulsen an Stelle kontinuierlicher Wellen keine Jod-Ausscheidung statt.

Anders liegen die Dinge bei der Bildwandlung auf thermischer Basis. Sie ergeben sich zwanglos aus den bereits angestellten Überlegungen. So könnte man daran denken, einen der photographischen Platte ähnlichen Wandler zu schaffen, in dem man eine Schicht aus einer Thermochromsubstanz als Dispersum und einem festen Dispersionsmittel mit hoher Ultraschallabsorption (Lack, Wachs) herstellt. Der Träger dieser Schicht wird hierbei zweckmäßig nach den gleichen Gesichtspunkten ausgewählt (hohe Ultraschallabsorption), wobei jedoch von Wichtigkeit ist, daß er einen guten Wärmeisulator darstellt, damit nicht durch Wärmequerleitung eine Verwischung der Bildkonturen eintritt.

Ein einfacher Bildwandler wäre also ein flaches Gefäß (Bild 1) mit möglichst schalldurchlässigem Boden und

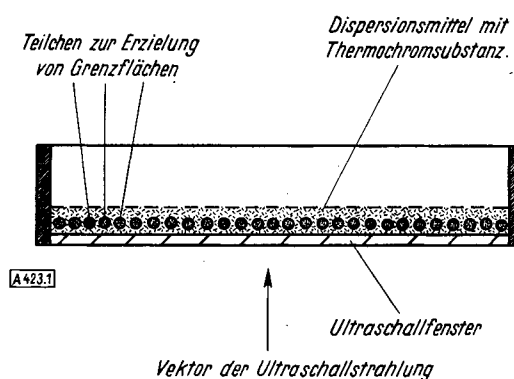


Bild 1

Prinzipielle Anordnung eines Ultraschall-Bildwandlers auf thermischer Grundlage unter Verwendung eines dreiphasigen Systems: Dispersionsmittel hoher Ultraschallabsorption, Thermochrom-Substanz und die Grenzfläche erhöhende Teilchen (Glaskugeln)

einem dreiphasigen System aus flüssigem Dispersionsmittel hoher Absorption, Thermochrom als erstem Dispersum und einem die Grenzfläche vergrößernden zweiten Dispersum. Die dritte Phase hat neben der Vergrößerung der Phasengrenze flüssig-fest noch den Vorteil, daß ein Kammer-system für das zweiphasige System Dispersionsmittel-Thermochrom geschaffen wird. Dieses Kammer-system bewirkt eine Verzögerung der thermischen Diffusion zwischen benachbarten, durch Teilchen der dritten Phase getrennte Flüssigkeitsvolumenelemente. Das bedeutet aber weitgehende Erhaltung der Bildkonturen, sofern die Teilchen geringe Wärmeleitung aufweisen.

¹⁰⁾ Mit Ausnahme von CO_2 , N_2O , SF_6 , SO_2 , CCl_4F_2 , Äther-Dampf.

Bildwandlungsversuche

Es wurden drei Bildwandlungsversuche mit unterschiedlichen Einrichtungen unter Verwendung von Silber-tetra-jodomerkurat angestellt. Die erste Anordnung war gemäß Bild 1 hergerichtet. Das Wandlungssystem bestand aus Tetrachlorkohlenstoff, Silber-tetra-jodomerkurat und 2 mm dicken Glaskugeln. Der Wandler wurde der Strahlung eines kontinuierlich erregten Quarzgebers von 30 mm Ø

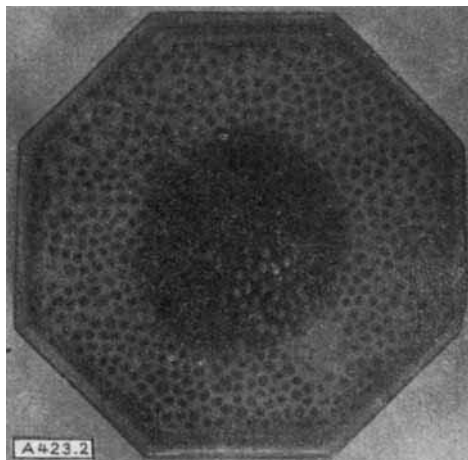


Bild 2

Ultraschall-Bildwandler entspr. Bild 1 nach 7 sec Ultraschall-Einwirkungsdauer des Nahfeldes eines 566 kHz-Gebers von 30 mm Ø; der unbeeinflusste Teil des Wandlers ist hellgelb, der beeinflusste weist energieabhängig orange bis ziegelrote Färbung auf. Zur Vermittlung des visuell sehr kräftigen Kontrastes wäre eine Farb- oder Schwarz-weißaufnahme mit einer Spezial-Halogensilberschicht erforderlich

und 566 kHz Eigenfrequenz ausgesetzt. Bei einer Gesamt-Ultraschalleistung von 6 Watt ergab sich nach 7 sec Einwirkungszeit ein kontrastreiches Bild (Bild 2). Der Abstand des Bildwandlers vom Geber betrug hierbei ca. 3 cm, die Ausgangstemperatur 36° C (Beginn des Farbumschlags 39,5° C). Der weiter untersuchte Wandler bestand aus einer Filterplatte aus Jenaer Geräteglas 20, Körnung GO, 90 mm Ø und 10 mm dick. Die Kapillarräume der Platte wurden mit einem dispersen System aus Tetrachlorkohlenstoff und Silber-tetra-jodomerkurat gefüllt und die Platte sodann in einer Schale mit Schallfenster und Tetrachlorkohlenstoff als akustisches Koppelmedium einem Ultraschallfeld unter gleichen Bedingungen wie vorher beschrieben ausgesetzt. Nach 10 sec ergab sich Bild 3. Zweifellos sind mit einer dünneren Platte höherer Feinheit der Filterporen noch bessere Resultate hinsichtlich der Rasterung (Bildauflösung) und Abkürzung der Einwirkungs-

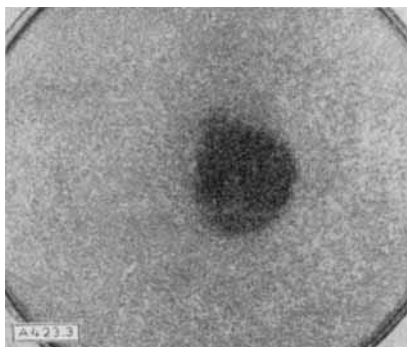


Bild 3

Ultraschall-Bildwandlung unter Verwendung einer mit Silber-tetra-jodomerkurat präparierten Filterglasplatte, die sich wegen der verhältnismäßig hohen Ultraschallabsorption besonders für Bildwandlungszwecke eignet. Ultraschall-Beeinflussung wie beim Wandler entspr. Bild 2 bei 10 sec Expositionszeit

zeit zu erzielen. Bei diesem Verfahren liegt darin ein besonderer Vorteil, daß es zu einer weitgehenden Schallabsorption in den vielen Kapillarräumen, die regellos aneinander anschließen, kommt, so daß schädliche Reflexion praktisch nicht vorhanden ist.

Der dritte Bildwandler bestand aus einem Stück Acetylcellulose, auf das ein disperses System aus farblosem Einbettungslack (Aceton als Lösungsmittel) und Silber-tetra-jodomerkurat in ca. 0,3 mm dicker Schicht aufgetragen wurde. Es ergab sich so ein Bildwandler hohen Auflösungsvermögens. Allerdings ist der Durchlässigkeitsgrad für Ultraschall beträchtlich, so daß hinter dem Wandler für Absorption gesorgt werden muß, damit an der Flüssigkeitsgrenze des Durchleuchtungsgerätes Reflexionen, die eine weitere, verfälschende Beeinflussung der Wanderschicht hervorrufen könnten, vermieden werden. Bild 4 zeigt den Ultraschallschattenwurf einer runden, sektoriell ausgeschnittenen Korkscheibe unter den gleichen Bedingungen, wie bereits angegeben und bei 8 sec Expositionszeit. Diese Aufnahme beweist besonders gut die Brauchbarkeit dieses Wandlungsverfahrens; die Konturen sind scharf abgegrenzt, was auf eine geringfügige Wärmequerleitung,

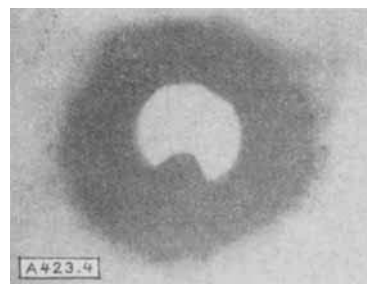


Bild 4

Ultraschall-Schattenwurf einer ausgeschnittenen Korkscheibe unter Verwendung eines Bildwandlers aus Acetylcellulose-Folie, die mit einem Überzug aus Silber-tetra-jodomerkurat enthaltenden farblosen Lack versehen wurde; Exposition 8 sec

wie auch zu erwarten, in der Folie schließen läßt. Als Absorber eignet sich, wie ermittelt wurde, recht gut Asbestpappe. Vom Standpunkt der Wärmequerleitung aus müßte noch Retortenkohle, die besonders günstig erscheint, auf Absorptionseigenschaften hin geprüft werden.

Die Bilder 2–4 weisen nicht die für das Auge des Betrachters hohe Farbkontrastwirkung auf; sie wäre nur mit Hilfe von Farbaufnahmen zu vermitteln.

Es wurde experimentell bestätigt, daß das beschriebene Bildwandlungsverfahren auf Impuls-Ultraschall in gleicher Weise anspricht wie auf kontinuierlichen.

Herrn Prof. Dr. C. Hagen, dem früheren kommissarischen Leiter des Instituts für Angewandte Physik der Universität Hamburg, sei für die Bereitstellung von Institutsmitteln vielmals gedankt. Herrn H. Drubba spreche ich ebenfalls für manche Hilfe beim Aufbau von Versuchen meinen besonderen Dank aus. Für jederzeitige liebenswürdige Hilfe bei der Beschaffung von Chemikalien danke ich den Herren Prof. Dr. H. Bode, Dr. E. Nedophil und Dr. K. Roth vom Chemischen Staatsinstitut Hamburg*).

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe von Substanzen, deren Farbe temperaturabhängig ist (Thermochrome, Thermocole), eine Ultraschallbildwandlung für z. B. Zwecke der zerstörungsfreien Materialuntersuchung nach dem Ultraschall-Durchleuchtungsverfahren vorgenommen wer-

* Anmerk. b. d. Korr.: Soeben haben P. J. Ernst u. C. W. Hoffmann im J. Acoustical Soc. Amer. 24, 207 [1952] ein ganz ähnliches Verfahren beschrieben.

den kann. Die für den Farbumschlag erforderliche Temperaturerhöhung wird durch die Absorptionswärme des Ultraschalls bewirkt. Zur Steigerung der Empfindlichkeit des Verfahrens wird vorgeschlagen,

1) ein Lösungs- bzw. Dispersionsmittel für die Thermochromsubstanz zu verwenden, das extreme Ultraschallabsorption und niedrige spezifische Wärme aufweist.

2) Zwecks Erhöhung der Absorption eines Thermochromsystems eine möglichst große Grenzfläche durch

Einbringen von Teilchen niedriger Wärmeleitfähigkeit zu schaffen. Diese Teilchen bewirken gleichzeitig, daß die Diffusion zwischen benachbarten Volumenelementen behindert wird.

3) Die Bildwandlertemperatur auf einen Wert einzustellen, der wenig unterhalb der Farbwandlungstemperatur liegt.

Es werden drei entsprechende Bildwandlungsversuche beschrieben.

Eingeg. am 11. März 1952 [A 423]

Zuschriften

Aminosäure-Decarboxylasen

Nachtrag zum gleichlautenden Aufsatz, diese Ztschr. 63, 550 [1951]

Von Prof. Dr. Dr. E. WERLE, München

Chirurgisch-klinisches Institut der Universität München

Aus äußeren Gründen konnte die Autorkorrektur beim Druck des Aufsatzes „Aminosäure-Decarboxylasen“ nicht berücksichtigt werden. Die Redaktion hat es dankenswerter Weise ermöglicht, einige Anmerkungen hier nachzutragen. Sie betreffen:

1) Die Frage nach der Stellung der Phosphorsäure-Gruppe im Pyridoxalphosphat. 2) Die Frage nach der Reversibilität der Decarboxylierungsreaktion. 3) Das Vorkommen des Pyridoxalphosphates in weiteren Fermentsystemen.

Zu 1). Das Ca-Salz des von M. Viscontini, C. Ebnöther und P. Karrer¹⁾ synthetisierten Pyridoxal-5'-phosphats besitzt im Gegensatz zum praktisch unwirksamen Pyridoxal-3-phosphat eine Co-Fermentaktivität, die derjenigen der natürlichen Co-Decarboxylase gleicht. „Das natürliche Co-Ferment der Aminosäure-Decarboxylasen ist daher Pyridoxal-5'-phosphat“⁽¹⁾. Zum gleichen Ergebnis kamen A. N. Wilson und St. A. Harris²⁾. Nach van Thoi und L. Chevillard³⁾ vermag Hefe-Phosphokinase aus Pyridoxin in Gegenwart von Adenosintriphosphat Co-Decarboxylase zu bilden, die das Apoenzym der Tyrosin-Decarboxylase aus *Strept. faec. R.* zum Holo-Enzym ergänzt. An der Überführung des Pyridoxins ins Pyridoxal ist wahrscheinlich Folsäure oder ein Folsäure-Derivat beteiligt⁴⁾.

Zu 2). Die Umkehrbarkeit der Decarboxylierungsreaktion wurde von M. E. Hanke und M. S. H. Siddiqui⁵⁾ auf folgende Weise gesichert: Es wurde Lysin in ¹⁴CO₂ Atmosphäre mit Lysin-Apo-Decarboxylase aus *Bact. Cadaveris* und Pyridoxalphosphat inkubiert. Nach etwa 50proz. Decarboxylierung des Lysins wurde die Aminosäure isoliert. Sie erwies sich als radioaktiv und ebenso die Kohlensäure, die bei der enzymatischen Decarboxylierung dieses Lysins erhalten wurde. Ähnliches wurde für die Tyrosin-Decarboxylase gezeigt. Das Molverhältnis von radioaktivem Lysin zu inaktivem Lysin war im günstigsten Fall 1:200.

Zu 3). Pyridoxalphosphat ist Co-Faktor eines Fermentes, welches aus Cystein Schwefelwasserstoff abspaltet, einer Cysteindesulfurase⁶⁾, ferner von Fermenten, welche Thioäther von α-Amino-β oder γ-Thiosäuren zerlegen, wobei z. B. der Schwefel des Homocysteins auf Serin übertragen wird unter Bildung von Cystein^{4, 7)}.

Kynureninase, die Kynurenin zu Anthranilsäure und Alanin zerlegt, benötigt nach O. Wiss^{8, 9)} Pyridoxalphosphat als Co-Ferment. Sie vermag auch aus anderen Acyl-alaninen den Alanin-Rest abzuspalten. Nach Ratner und Pappas^{9a)} ist Pyridoxalphosphat auch Wirkgruppe der Citrullin-aminopherase, welche Citrullin in Arginin umwandelt.

Nach W. A. Wood und I. C. Gunsalus¹⁰⁾ enthalten viele Bakterien-Arten (bes. *Bact. fluoreszens*, *Bact. subtilis* und *Strept. faecalis*), nicht aber Hefen und Schimmelpilze eine Alanin-Racemase mit Pyridoxalphosphat als Wirkgruppe. Das Ferment ist spezifisch auf Alanin eingestellt und fehlt in tierischen Geweben.

¹⁾ Helv. Chim. Acta 34, 1834 [1951].

²⁾ Abstracts XII. Intern. Congress of pure and appl. Chem. New York 1951, S. 76.

³⁾ C. R. hebd. Soc. Biol. (Paris) 145, 485 [1951].

⁴⁾ F. Binkley: Sitzungsber. der Amer. Chem. Ges., New York, 3. September 1951. — F. Binkley u. G. M. Christensen, J. Amer. Chem. Soc. 73, 3535 [1951]; J. Biol. Chemistry 194, 109 [1952].

⁵⁾ Fed. Proc. 9, Nr. 1, März 1950.

⁶⁾ A. E. Braunstein u. R. M. Asarch, Doklady Nauk SSSR 71, 93 [1950] (zit. Chem. Zbl. 1951, 485).

⁷⁾ A. E. Braunstein u. E. V. Goryachenkova, ebenda 74, 529 [1950] (zit. Chem. Zbl. 1951, 601).

⁸⁾ Tagung d. Ges. Physiol. Chem. Mainz 1951. Ref. diese Ztschr. 63, 571 [1951]. Z. Naturforsch. 7b, 133 [1952].

⁹⁾ A. E. Braunstein, E. V. Goryachenkova u. T. S. Pashkina, Biochimya 14, 163 [1949]; C. E. Dalgliesh, W. E. Knox u. Neuberger, Nature [London] 168, 20 [1951].

^{9a)} J. Biol. Chemistry 179, 1183, 1199 [1949].

¹⁰⁾ J. Biol. Chemistry 190, 403 [1951].

Nach F. Chatagner und B. Bergeret¹¹⁾ wird Cystein-schweflige Säure durch Kaninchenleber-Extrakte zu Hypotaurin (CH₂-(NH₂)-CH₂-SO₃H) decarboxyliert. Hypotaurin findet sich in Lebern normaler Ratten und ist stark vermehrt nach i. v. Verabreichung von Cystein-schwefliger Säure.

Es ist anzunehmen, daß die Wirkung aller Pyridoxalphosphat-Enzyme auf der Bildung einer Schiff'schen Base durch Reaktion der Aldehyd-Gruppe mit der α-Amino-Gruppe der Aminosäuren beruht, deren Aufspaltung je nach der Beschaffenheit des Apofermentes bzw. des Substrates an verschiedener Stelle eintritt. So kommt es z. B. zur Decarboxylierung, Umaminierung oder Abspaltung einer gelockerten Seitenkette⁸⁾.

Anmerkung b. d. Korrektur: α,ε-Diamino-pimellinsäure wird durch verschiedene Bakterienarten zu Lysin decarboxyliert (D. L. Dewey u. E. Work, Nature [London] 169, 534 [1952]). Pyridoxalphosphat ist Co-Ferment der Serin- und Threonin-Desaminase (J. L. Reissig, Arch. Biochemistry 36, 234 [1952]); nach H. M. Sinclair (Biochem. J. 51, PX [1952]) auch der Diaminoxidase (s. d. auch E. Werle u. E. v. Pechmann, Liebigs Ann. Chem. 562, 44 [1949]).

Berichtigung: Bei den ersten beiden Formeln der Originalarbeit (diese Ztschr. 63, 551 [1951]) fehlen in 3- bzw. 4-Stellung die Valenzstriche für die Hydroxyl-Gruppen. S. 555 ist „und Sphingomyeline“ zu streichen.

Eingeg. am 10. April 1952 [Z 28]

Über die Aktivierung des Jods durch Hg-Ionen (Quecksilber(II)-acetat) bei Dehydrierungen und bei der Anlagerung an Doppelbindungen

Eventuelle Verwendung dieser Aktivierung zur Schnellbestimmung der Jodzahl

Von Prof. Dr. W. A. WE

Aus dem Institut für Angewandte Pharmazie der TH. Braunschweig

Seit Jahren untersuchen wir Dehydrierungsreaktionen mit Jod und mit Quecksilberacetat bei getrennter und gemeinsamer Verwendung¹⁾. Die Erfahrungen ließen vermuten, daß Jod durch Quecksilber(II)-acetat in günstiger Weise aktiviert wird, und daß auch die Anlagerung des Jods an C=C-Doppelbindungen katalysiert würde und weit schneller als z. B. bei der Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl verlief. Daher bestimmten wir vergleichende Jod-Zahlen.

Einige Ergebnisse, die nach bekannten Verfahren mit Jod-Lösungen verschiedener Art erhalten wurden, seien mitgeteilt. Unter Zusatz von Hg(II)-acetat-Lösung erzielten wir in der sonst gleichen Versuchsanordnung etwa gleichwertige Ergebnisse in weit kürzeren Zeiten (s. Tabelle 1, S. 312).

Nach der Originalvorschrift, die v. Hübl für die Bestimmung der Jodzahl gegeben hat, ist das Jod durch das wenig dissoziierte Hg(II)-chlorid aktiviert. Beide Substanzen werden in Alkohol gelöst, verwendet. Die Reaktion verläuft langsam unter Anlagerung von Cl-I an die Doppelbindung. Die vorgeschriebenen Reaktionszeiten (2 h oder länger) reichen bei der Analyse hochungesättigter Öle nicht aus. Daher wird die Methode heute meist als verbindlich abgelehnt.

Das stärker dissoziierte Hg(II)-acetat mußte die Methodik sehr günstig verbessern. Es gelang der Nachweis, daß die Wartezeit auf 1 bis 2 min, bei Ölen mit hoher Jodzahl auf 5 bis 15 min herabgesetzt werden kann. Bei zweckmäßiger Einwaage können nach 2 bis 5 min bei Fetten mit mittlerer Jod-Zahl, 10 bis 15 min bei Ölen mit hoher Jod-Zahl allgemein günstige Werte erhalten werden. Wahrscheinlich sind diese Reaktionszeiten noch zu hoch angesetzt.

¹⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 448 [1951].

²⁾ W. Awe u. Mitarb. 9 Mitt. über die Chemie der Berbine, bevorzugt Hydrierungen und Dehydrierungen von Derivaten des Berbins, Arch. Pharmazie 1932—1952 sowie Ber. dtsh. Chem. Ges. 1934 und 1937; letzte Mitteilung Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 284, 352 [1951]; s. auch Diplomarbeit O. Hertel, Braunschweig 1951, Dissert. H. Ketels, Braunschweig 1951.