

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 Thermo-chromsubstanz zu verwenden, das extreme Ultraschallab-sorption und niedrige spezifische Wärme aufweist.

2) Zwecks Erhöhung der Absorption eines Thermo-chromsystems eine möglichst große Grenzfläche durch

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

3) Die Bildwandlertemperatur auf einen Wert einzu-stellen, 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 Pyridoxal-phosphates in weiteren Fermentsystemen.

Zu 1). Das Ca-Salz des von M. Viscontini, C. Ebnöther und P. Karrer<sup>1)</sup> 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 Amino-säure-Decarboxylasen ist daher Pyridoxal-5'-phosphat“<sup>1)</sup>. Zum gleichen Ergebnis kamen A. N. Wilson und St. A. Harris<sup>2)</sup>. Nach van Thoai und L. Chevillard<sup>3)</sup> 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 beteiligt<sup>4)</sup>.

Zu 2). Die Umkehrbarkeit der Decarboxylierungs-reaktion wurde von M. E. Hanke und M. S. H. Siddigs<sup>5)</sup> auf folgende Weise gesichert: Es wurde Lysin in <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> Atmosphäre mit Lysin-Apo-Decarboxylase aus *Bact. Cadaveris* und Pyridoxal-phosphat inkubiert. Nach etwa 50proz. Decarboxylierung des Lysins wurde die Aminosäure isoliert. Sie erwies sich als radio-aktiv und ebenso die Kohlensäure, die bei der enzymatischen Decarboxylierung dieses Lysins erhalten wurde. Ähnliches wurde für die Tyrosin-Decarboxylase gezeigt. Das Molverhältnis von radio-aktivem Lysin zu inaktivem Lysin war im günstigsten Fall 1:200.

Zu 3). Pyridoxalphosphat ist Co-Faktor eines Fermentes, welches aus Cystein Schwefelwasserstoff abspaltet, einer Cystein desul-furase<sup>6)</sup>, ferner von Fermenten, welche Thioäther von  $\alpha$ -Amino- $\beta$  oder  $\gamma$ -Thioäthern zerlegen, wobei z. B. der Schwefel des Homo-cysteins auf Serin übertragen wird unter Bildung von Cystein<sup>4, 7)</sup>.

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

Nach W. A. Wood und I. C. Gunsalus<sup>10)</sup> enthalten viele Bak-terien-Arten (bes. *Bact. fluoreszens*, *Bact. subtilis* und *Strept. faecalis*), nicht aber Hefen und Schimmelpilze eine Alanin-Race miasse mit Pyridoxalphosphat als Wirkgruppe. Das Ferment ist spezifisch auf Alanin eingestellt und fehlt in tierischen Geweben.

<sup>1)</sup> Helv. Chim. Acta 34, 1834 [1951].

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

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

<sup>4)</sup> 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].

<sup>5)</sup> Fed. Proc. 9, Nr. 1, März 1950.

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

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

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

<sup>9)</sup> A. E. Braunstein, E. V. Goryachenkova u. T. S. Paskhina, Biochimya 14, 163 [1949]; C. E. Dalgliesh, W. E. Knox u. Neu-berger, Nature [London] 168, 20 [1951].

<sup>9a)</sup> J. biol. Chemistry 179, 1183, 1199 [1949].

<sup>10)</sup> J. biol. Chemistry 190, 403 [1951].

Nach F. Chatagner und B. Bergeret<sup>11)</sup> wird Cystein-schweflige Säure durch Kaninchenleber-Extrakte zu Hypotaurin (CH<sub>2</sub>-(NH<sub>2</sub>)-CH<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>H) decarboxyliert. Hypotaurin findet sich in Lebern normaler Ratten und ist stark vermehrt nach i. v. Verab-reichung 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  $\alpha$ -Amino-Gruppe der Aminosäuren beruht, deren Aufspaltung je nach der Beschaffenheit des Apo-fermentes bzw. des Substrates an verschiedener Stelle eintritt. So kommt es z. B. zur Decarboxylierung, Umaminierung oder Abspaltung einer gelockerten Seitenkette<sup>8)</sup>.

Anmerkung b. d. Korrektur:  $\alpha, \epsilon$ -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. Pech-mann, Liebigs Ann. Chem. 562, 44 [1949]).

Berichtigung: Bei den ersten beiden Formeln der Original-arbeit (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. AWE

Aus dem Institut für Angewandte Pharmazie der TH. Braunschweig

Seit Jahren untersuchen wir Dehydrierungsreaktionen mit Jod- und mit Quecksilberacetat bei getrennter und gemeinsamer Ver-wendung<sup>1)</sup>. 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 kataly-siert würde und weit schneller als z. B. bei der Bestimmung der Jodzahl nach v. Hübl verlief. Daher bestimmten wir verglei-chende 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 Anla-gerung von Cl-I an die Doppelbindung. Die vorgeschriebenen Reaktionszeiten (2 h oder länger) reichen bei der Analyse hoch-ungesättigter 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 Warte-zeit 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.

<sup>1)</sup> C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 448 [1951].

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