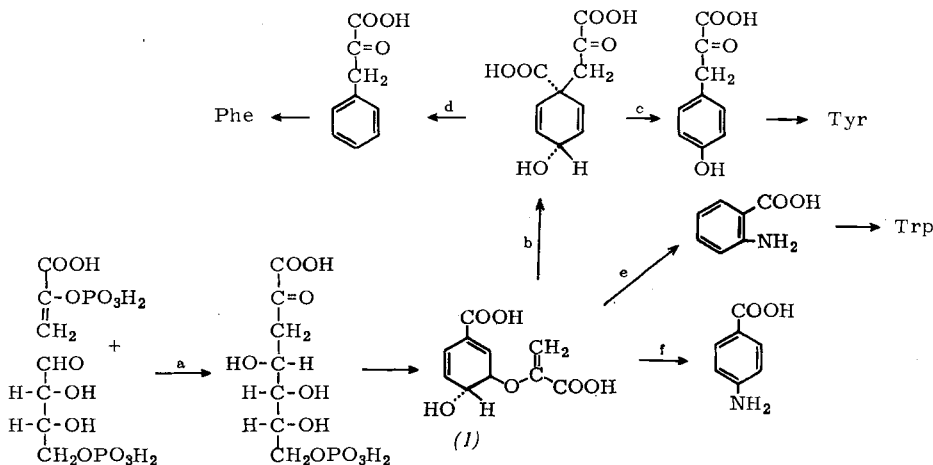


# Die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren und ihre Regulation

Von F. Lingens<sup>[\*]</sup>

Die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren verzweigt sich auf der Stufe der Chorisminsäure (1). Für die Untersuchung der Regulation dieser Biosynthese in Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*) wurden folgende Enzyme nachgewiesen und angereichert: 2-Keto-3-desoxy-*arabo*-heptonsäure-7-phosphat-Synthetase (DAHP-Synthetase) (a), Chorismat-



Mutase (b), Prephenat-Dehydrogenase (c), Prephenat-Dehydratase (d), Anthranilat-Synthetase (e) und *p*-Aminobenzoat-Synthetase (f).

Die DAHP-Synthetase konnte chromatographisch in drei Isoenzyme zerlegt werden, von denen eines durch Phenylalanin (Phe) und das zweite durch Tyrosin (Tyr) allosterisch gehemmt wird. Das dritte wird durch Phenylalanin, Tyrosin oder Tryptophan (Trp) nicht gehemmt. Chorismat-Mutase besteht aus zwei Isoenzymen, die beide durch Tyrosin gehemmt werden. Tryptophan induziert und aktiviert dieses Enzym. Prephenat-Dehydrogenase läßt sich mit Tyrosin hemmen. Mit Phenylalanin tritt sowohl Induktion als auch Aktivierung ein. Die Prephenat-Dehydratase wird durch Phenylalanin allosterisch gehemmt und in ihrer Biosynthese reprimiert. Anthranilat-Synthetase wird durch Tryptophan allosterisch gehemmt und reprimiert. *p*-Aminobenzoat-Synthetase kann durch gleichzeitige Gabe von Phenylalanin, Tyrosin und Tryptophan induziert werden (multivalente Induktion)<sup>[1]</sup>.

Entsprechende Untersuchungen an einem Alkaloid produzierenden Stamm von *Claviceps paspali* hatten folgende Ergebnisse: Die DAHP-Synthetase läßt sich in drei Isoenzyme spalten, die durch Phenylalanin, Tyrosin bzw. Tryptophan gehemmt werden. Das mit Tryptophan hemmbare Isoenzym entspricht 60 % der Gesamtaktivität. Chorismat-Mutase wird erst nach Anreicherung durch Phenylalanin oder Tyrosin gehemmt. Tryptophan bewirkt eine Aktivierung. Prephenat-Dehydrogenase und -Dehydratase unterliegen einer allosterischen Hemmung durch Tyrosin bzw. Phenylalanin. Anthranilat-Synthetase wird durch Tryptophan nicht gehemmt<sup>[2]</sup>.

[GDCh-Ortsverband Hannover, am 11. Mai 1967] [VB 82]

[\*] Prof. Dr. F. Lingens  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] F. Lingens, W. Goebel u. H. Uesseler, Biochem. Z. 346, 357 (1966); Europ. J. Biochem. 1, 363 (1967).

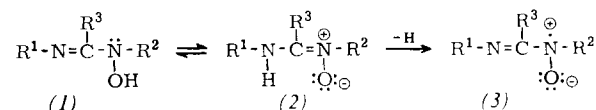
[2] F. Lingens, W. Goebel u. H. Uesseler, Naturwissenschaften 54, 141 (1967); Europ. J. Biochem. 1, im Druck.

# ESR-spektroskopische Untersuchungen mesomeriefähiger Nitroxid-Radikale

Von H. G. Aurich<sup>[\*]</sup>

Nach verschiedenen Verfahren sind *N,N'*-substituierte *N*-Hydroxy-amidine dargestellt worden, für die auf Grund spektroskopischer Befunde angenommen wird, daß sie in der tautomeren  $\alpha$ -Aminonitron-Form vorliegen. Ihre Oxidation führt zu Nitroxid-Radikalen, bei denen eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Azomethingruppe möglich

ist. Über das Ausmaß dieser Delokalisierung geben die ESR-Spektren Auskunft.



- (a):  $R^1=R^2=R^3 = \text{Aryl}$   
(b):  $R^1=R^2 = \text{Aryl}, R^3 = \text{tert. Butyl}$   
(c):  $R^1=R^2 = \text{Aryl}, R^3 = \text{H}$   
(d):  $R^1 = \text{tert. Butyl}, R^2 = \text{Aryl}, R^3 = \text{H}$   
(e):  $R^1 = \text{Aryl}, R^2 = \text{tert. Butyl}, R^3 = \text{H}$   
(f):  $R^1=R^2 = \text{tert. Butyl}, R^3 = \text{H}$

Eine genaue Analyse der komplizierten ESR-Spektren der Nitroxid-Radikale (3a) bis (3e) wird erst möglich, nachdem man Wasserstoffatome ihrer Phenylreste durch tert.-Butylgruppen ersetzt hat. Die ermittelten Kopplungskonstanten für den Nitroxid- und den Azomethin-Stickstoff können als ungefähres Maß für die Spindichte an der Nitroxidgruppe und am Azomethin-Stickstoff dienen.

|      | Kopplungskonstanten (in Gauß) |                           |
|------|-------------------------------|---------------------------|
|      | <sup>a</sup> N(Nitroxid)      | <sup>a</sup> N(Azomethin) |
| (3a) | 9,8 – 10,1                    | 0,87                      |
| (3b) | 10,1 – 10,3                   | 0,86 – 0,88               |
| (3c) | 7,40 – 7,46                   | 2,94 – 3,02               |
| (3d) | 8,21 – 8,30                   | 2,61 – 2,70               |
| (3e) | 8,24                          | 3,49                      |
| (3f) | 9,25                          | 3,20                      |

Wie ein Vergleich der Kopplungskonstanten zeigt, ist bei den Radikalen (3a) und (3b) mit  $R^3 = \text{Aryl}$  bzw. tert. Butyl die Spindichte am Azomethin-Stickstoff bedeutend kleiner als bei den Radikalen (3c) bis (3f) mit  $R^3 = \text{H}$ . Daraus wird geschlossen, daß bei (3a) und (3b) die Nitroxidgruppe gegen die Azomethingruppe verdrängt ist, die Delokalisierung des