

glutamic acid level as shown by the production of inorganic phosphate when carbamyl glutamate reacted with ATP². It was also shown that hydroxylamine increased this inorganic phosphate liberation without a concomitant formation of a citrulline-like compound¹. These experiments have been repeated using ¹⁴CO₂ and are shown in Table I. They clearly confirmed and extended the previous observations and also show that the bacterial system unlike the mammalian system does not react with hydroxylamine. We have found further indications for an active precursor of X and/or carbamyl phosphate. As shown in Table II when ATP is preincubated with acetyl glutamic acid there is an increase in citrulline synthesis. This effect is not demonstrable with CO₂ or NH₃ and ATP or CO₂, NH₃ and ATP. Also hexokinase will not react or reacts slowly with the formed intermediate. These experiments are interpreted as indication for the formation of an active phosphoryl intermediate from ATP and acetyl glutamic acid. The chemical synthesis of such an intermediate is under investigation. This work was done during the tenure of an Established Investigatorship of the American Heart Association by the senior author. This work was supported by Grants No. H-1925, National Institutes of Health, No. 67, The Helen Hay Whitney Foundation, Life Insurance Medical Research Fund and the Kansas Heart Association.

McIlwain Laboratories, Department of Medicine,
University of Kansas Medical Center, Kansas City, Kan. (U.S.A.)

SANTIAGO GRISOLIA
JACK C. TOWNE

¹ S. GRISOLIA AND R. O. MARSHALL, in W. D. McELROY AND B. GLASS, *Symposium on Amino Acid Metabolism*, Johns Hopkins Press, Baltimore, 1955, p. 258.

² S. GRISOLIA, in W. D. McELROY AND B. GLASS, *Phosphorus Metabolism*, Vol. I, Johns Hopkins Press, Baltimore, 1951, p. 619.

³ S. GRISOLIA, H. J. GRADY AND D. P. WALLACH, *Biochim. Biophys. Acta*, 17 (1955) 277.

Received April 29th, 1957

Strahlenchemische Bildung von Aminen und Aminocarbonsäuren

Bei Bestrahlung kristallisierter Aminosäuren und ihrer wässrigen Lösungen mit Röntgenstrahlen können neben anderen Verbindungen flüchtige Spaltprodukte gefunden werden, von denen Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak mit Ionenausbeuten zwischen ca. 0.1 und 4 stets in bemerkenswerter Menge auftreten^{1,2,3,4}. Auf Grund eigener Untersuchungen, wie auch der anderer Autoren (z.B.⁵), kamen wir weiterhin zu dem Schluss, dass sich bei genügend intensiver Bestrahlung organisch chemischer Verbindungen in dem bestrahlten System zwischen ab- und aufbauenden strahlenchemischen Reaktionen ein Gleichgewicht einstellt. Daher war zu erwarten, dass es möglich sein musste, durch Einwirkung von ionisierender Strahlung auf die durch dieselbe Strahlung aus einfachen Aminosäuren abgespaltenen kleinsten Moleküle (NH₃, CO₂, H₂, CH₄ usw.) umgekehrt wieder u.a. Aminosäuren und verwandte Verbindungen zu synthetisieren. Zugleich aber war das Studium der Strahlenchemie solcher und ähnlich zusammengesetzter Atmosphären so z.B. auch eines Gasgemisches bestehend aus NH₃, H₂, CH₄ und H₂O, wie es von OPARIN⁶ und UREY⁷ für die Erdatmosphäre eines frühen Stadiums angenommen wird, von allgemeinem Interesse.

Nachdem es nunmehr MILLER^{8,9,10} geglückt ist, die Bildung von Aminosäuren durch elektrische Entladungen in einer von OPARIN und UREY vorgeschlagenen Atmosphäre zu beobachten, war daher ein ähnliches Ergebnis bei Anwendung ionisierender Strahlung nicht unwahrscheinlich.

Zur Strahlenerzeugung benutzten wir die Dermopanröntgenanlage von Siemens (45 kV, 25 mA), Dosisleistung in 1 cm Abstand vom Be-Fenster $2.4 \cdot 10^5$ r/min. Als Bestrahlungsgefäße für die Gase verwendeten wir kegelförmige Glasgefäße von 2 l Inhalt. Sie waren ähnlich wie Saugflaschen geformt, hatten jedoch zur Zu- und Ableitung der Gase zwei seitliche Ansätze; die obere Öffnung wurde durch 7 μ starke Polyäthylenfolie verschlossen. Im Mittel ergab sich so für das bestrahlte Gas eine Dosisleistung von $2 \cdot 10^4$ r/min. Bei der durchschnittlich aufrechterhaltenen Bestrahlungszeit von 180 min erhielten wir auf diese Weise eine Gesamtdosis von ca. $3.5 \cdot 10^6$ r. Die Versuchstemperatur war 20°C. Es wurden Gase folgender Zusammensetzungen bei Normaldruck bestrahlt:

Mischung	Partialdruck der Gase in cm Hg-Säule					
	NH_3	H_2O	CH_4	H_2	CO_2	N_2
A		2	20	42	2	10
B	4	2	18	40	2	10
C	4	2	16	35	10	9

Nach der Bestrahlung wurden die Kolben mit wenig dest. Wasser ausgewaschen und diese Lösungen darauf im Hochvacuum über Ätzkali und conc. Schwefelsäure getrocknet. Der geringfügige Rückstand wurde bei pH 6.0 durch Hochspannungselektrophorese^{8,9} aufgetrennt. Die Aminoverbindungen wurden nach der Auftrennung mit Ninhydrin nachgewiesen. In den Mischungen B und C kam es zur Bildung verschiedener Amine und Aminocarbonsäuren, wie durch Vergleich mit nicht bestrahlten Kontrollen bewiesen wurde. Das in Fig. 1 gezeigte Elektropherogramm gibt einen Eindruck von der Mannigfaltigkeit der bei diesen Bestrahlungen auftretenden Aminoverbindungen. Die Bildungsrate der Aminoverbindungen bei Bestrahlung der Mischung A blieb dagegen erwartungsgemäss sehr niedrig.

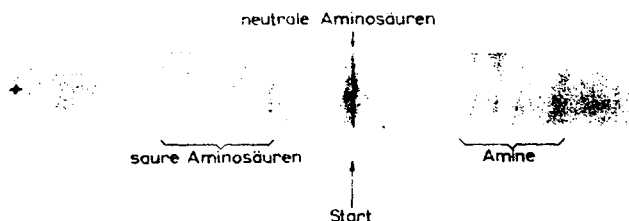


Fig. 1. Hochspannungselektrophoretische Auftrennung der bei Bestrahlung des Gasgemisches C erzeugten Aminoverbindungen. 45 Volt/cm, pH 6 (Pyridin/Eisessig/Wasser Puffergemisch), 20 min. Anfärbung mit Ninhydrin.

Auch kondensierte Systeme folgender Zusammensetzung wurden bestrahlt:

1. Feuchter flüssiger Ammoniak, der bei $-75^{\circ}C$ von getrocknetem Gasgemisch A durchströmt wurde. Wie zu erwarten, war die Bildungsrate der Aminoverbindungen hier besonders hoch.
2. Wässrige Suspension von Ammoncarbonat-Lösung in Petroläther bei $20^{\circ}C$.
3. Gemisch von 30% gesättigter wässriger Ammoncarbonatlösung, 30% Äthanol und 40% Petroläther bei $20^{\circ}C$.

Auch in den beiden zuletzt aufgeführten Fällen war die Bildungsrate der Aminoverbindungen nach Bestrahlung mit 2-5 Millionen r grösser als bei Bestrahlung der Gasgemische.

Einzelheiten über unsere Versuchsergebnisse werden wir sobald wie möglich veröffentlichen.

Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main
(West-Deutschland)

KLAUS DOSE
BORIS RAJEWSKY

¹ B. RAJEWSKY UND K. DOSE, *Z. Naturforsch.*, (1957), (im Druck).

² W. M. DALE, J. V. DAVIES UND C. W. GILBERT, *Biochem. J.*, 45 (1950) 93.

³ C. R. MAXWELL, D. C. PETERSON UND W. C. WHITE, *Radiation Research*, 2 (1955) 431.

⁴ N. E. SHARPLESS, A. E. BLAIR UND C. R. MAXWELL, *Radiation Research*, 3 (1955) 417.

⁵ W. M. DALE UND J. V. DAVIES, *Nature*, 166 (1950) 1121.

⁶ A. I. OPARIN, *The Origin of Life*, Dover Publications, New York, 1953.

⁷ H. C. UREY, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 38 (1952) 351.

⁸ S. L. MILLER, *Science*, 117 (1953) 528.

⁹ S. L. MILLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2351.

¹⁰ S. L. MILLER, *Biochim. Biophys. Acta*, 23 (1957) 480.

¹¹ TH. WIELAND UND G. PFLEIDERER, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 257.

¹² TH. WIELAND UND K. DOSE, *Physical Methods in Chemical Analysis*, Vol. III, 1956, Academic Press Inc., New York.

Eingegangen den 16. April 1957