

est mise en évidence par la pesée des ovaires. Le tableau suivant donne les résultats obtenus:

Tableau II

| Formule du composé                                     | Lots | Poids des 2 ovaires |                   | Poids du corps (en g) |       |
|--|------|---------------------|-------------------|-----------------------|-------|
|  |      | mg                  | mg/100 g d'animal | avant                 | après |
| II . . . . .   | T    | 11,6                | 19,3              | 42                    | 59    |
|  | G    | 20,5                | 33,7              | 42                    | 60    |
|  | S    | 19,2                | 31,9              | 42                    | 59    |
| I; R = <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> . . .   | T    | 11,6                | 19,3              | 42                    | 59    |
|  | G    | 20,5                | 33,7              | 42                    | 60    |
|  | S    | 12,3                | 21,1              | 42                    | 59    |
| I; R = <i>iso</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> . . . | T    | 12,0                | 19,5              | 43                    | 62    |
|  | G    | 19,3                | 35,1              | 43                    | 56    |
|  | S    | 13,9                | 26,2              | 41                    | 52    |
| I; R = <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> . . .   | T    | 12,0                | 19,5              | 43                    | 62    |
|  | G    | 19,3                | 35,1              | 43                    | 56    |
|  | S    | 13,2                | 23,6              | 43                    | 56    |

Ainsi, chez le rat, les composés (I; R = *n*-C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>), (I; R = *iso*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), et (I; R = *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) possèdent une forte activité inhibitrice vis-à-vis de l'hormone gonadotrope au niveau des ovaires, le composé (II) étant peu actif de ce point de vue.

N. P. BUU-HOÏ, N. D. XUONG  
et A. BEAUVILLAIN

Département de Chimie organique de l'Institut du Radium de l'Université de Paris, le 10 août 1956.

#### Summary

An investigation has been made of the inhibitory effects on the secretions of the anterior pituitary of four  $\alpha, \beta, \beta$ -triarylethylenes with weak oestrogenic activity. These substances have been found to vary in the degree to which they inhibit each of the secretions investigated.

#### Kolorimetrische Bestimmung des Arginins mit Diazetylmonoxim\*

Beim Nachweis von Carbamidoverbindungen mit Diazetyl arbeitete WHEATLEY<sup>1</sup> eine kolorimetrische Methode für die Bestimmung des Harnstoffs im Blut aus, in welcher der Harnstoff mit Diazetylmonoxim eine Farbreaktion gibt. Um die Intensität der Farbe zu vertiefen und von Gelb zu Magentarot zu bringen, fügt man zur Lösung N-Phenylanthranilsäure.

Um sicher zu sein, dass man diese kolorimetrische Reaktion auch in biologischen Flüssigkeiten anwenden kann, habe ich versucht, diese auf verschiedene Stoffe, die die Guanidinogruppe enthalten (Guanidin, Methylguanidin, Dimethylguanidin, Arcain, Agmatin, Arginin, Guanidoessigsäure), und andere Stoffe mit ähnlicher Struktur (Citrullin, Ornithin, Kreatin, Kreatinin) anzuwenden, indem ich allen Beschreibungen von WHEATLEY folgte.

\* Vorgelegt am XV. Internationalen Kongress für Analytische Chemie (Lissabon 1956).

<sup>1</sup> V. R. WHEATLEY, Biochem. J. 43, 420 (1948).

Alle von mir untersuchten Stoffe, die die Guanidinogruppe enthalten, geben eine sehr starke Reaktion.

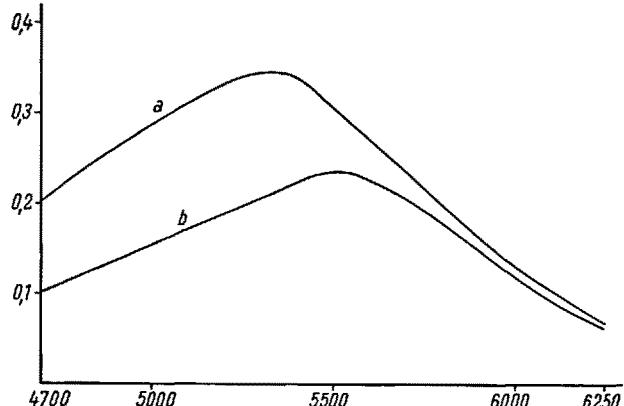


Abb. 1. Absorptionsspektra der Magentarot-Farbe: *a* Harnstoff; *b* Arginin. Abszisse: Wellenlänge; Ordinate: Extinktion.

Beim Analysieren des Absorptionsspektrums der entwickelten Farbe mit Harnstoff oder Arginin (Abb. 1) findet man, dass die Absorptionsmaxima verschieden sind. Für Harnstoff liegt das Maximum bei 5350, für Arginin bei 5500 Å.

Auf Grund dieses Unterschieds bestimmte ich die Absorptionsspektren von einigen biologischen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel eiweißfreiem Blut und *Liquor cerebrospinalis* (Abb. 2).

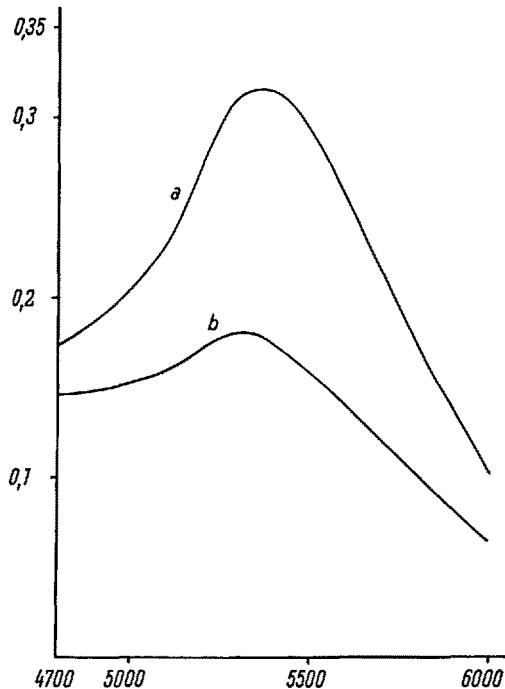


Abb. 2. Absorptionsspektra der Magentarot-Farbe: *a* eiweißfreies Blut, *b* *Liquor cerebrospinalis*. Abszisse: Wellenlänge; Ordinate: Extinktion.

Das Auftreten eines Absorptionsmaximums bei 5300 Å in beiden Spektren zeigt, dass in diesen Flüssigkeiten die bezüglichen Konzentrationen von Harnstoff und Substanzen mit einer Guanidinogruppe derartig sind, dass man mit Sicherheit den Harnstoff quantitativ bestimmen kann, ohne vorher die Substanzen mit der Guanidinogruppe entfernen zu müssen.

Weil diese Reaktion bei hoher Schwefelsäurekonzentration (zum Schluss 53%) ausgeführt wird und alle geprüften Aminosäuren außer Arginin nicht mit Diazetylmonoxim reagieren, untersuchte ich, ob sich diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des Arginins in Eiweißkörpern eignet. Sie erwies sich für alle Eiweißstoffe in Lösung oder in Substanz brauchbar.

Die gefundenen Werte sind, zusammen mit Angaben der Literatur, in der Tabelle aufgeführt.

Konzentration des Arginins in verschiedenen Eiweißstoffen

|                     | Arginin g%                     |         |
|---------------------|--------------------------------|---------|
| Gefunden            | Aus der Literatur <sup>2</sup> |         |
| Casein . . . . .    | 4,7                            | 4,1     |
| Edestin . . . . .   | 16,0                           | 16,7    |
| Ovalbumin . . . . . | 5,5                            | 5,7     |
| Glutenin . . . . .  | 3,5                            | 3,9-4,3 |
| Gliadin . . . . .   | 3,2                            | 2,7     |

Nukleinsäuren und Polysaccharide, welche sich bei der Ausfällung der Proteine mit diesen abscheiden können, beeinträchtigen das Verfahren nicht. Es eignet sich dagegen nicht zur Bestimmung von freiem Arginin in harnstoffhaltigen Organflüssigkeiten.

R. RENDI

*Institut für Allgemeine Physiologie, Rom, den 6. September 1956.*

#### Summary

The colorimetric reaction with diacetilmonoxim, used for urea determination, is also positive for all those substances which have a guanidin group.

This reaction can be used also for the quantitative determination of arginin in the non-hydrolyzed proteins, both in solutions or on precipitates.

<sup>2</sup> H. NEURATH und K. BAILEY, *The Proteins*, vol. I, A (Academic Press, New York 1953). — R. J. BLOCK und D. BOLLING, *The Aminoacid Composition of Proteins and Foods* (C. C. Thomas, Springfield, Ill., 1951).

#### Zur Charakterisierung der Siebröhren-Kallose

Unter Kallose versteht der Histologe eine Gruppe von Membranstoffen pflanzlicher Zellwände, die Triphenylmethanfarbstoffe (zum Beispiel Anilinblau) selektiv speichern. Den Prototyp dieser Substanz bilden die Kalluspropfen der Siebröhren, welche die Siebplatten verschließen, wenn diese Leitbahnen außer Funktion gesetzt werden. Außerdem ist Kallose in den sogenannten Zystolithen sowie in Pollenschlauch- und Pilzmembranen gefunden worden<sup>1</sup>. Sowohl in Pilzkallose<sup>2</sup> als auch in Zystolithenkallose<sup>3</sup> kann nur Glukose als Hydrolyseprodukt nachgewiesen werden. Trotzdem unterscheiden sich die Eigenschaften der Kallose wesentlich von jenen der Zellulose, der Stärke oder des Glykogens. Besonders gross ist der Unterschied gegenüber Zellulose, denn die Kallose ist isotrop, mit Jod nicht färbar und in Schweizer-Reagens unlöslich; dagegen löst sie sich in Eau de Javelle und verquillt sofort in konzentriertem Kalium-

oder Kalium-Quecksilber-Jodid. Die Unlöslichkeit in Kupfertetramin und Kupferäthylendiamin spricht gegen die Existenz von Wasserstoffbindungen zwischen den Molekülen dieses Wandstoffes.

Die Siebröhrenkallose ist bisher noch keiner näheren Prüfung unterzogen worden, weil ihre Reindarstellung auf grosse Schwierigkeiten stösst. Es ist indessen cand. rer. nat. G. KESSLER in seiner Diplomarbeit gelungen, 140 mg Kallose von befriedigendem Reinheitsgrad aus dem Phloem der Weinrebe zu isolieren. Die gewonnenen Kallosepropfen sind einzelne oder miteinander verbundene Kugelchen von etwa 10  $\mu$  Durchmesser. Ihre Dichte beträgt etwa 1,62; sie entspricht also jener von Stärkekörnern (unter Wasser 1,60-1,63) und ist höher als die der Zellulose (1,55). Man darf daher annehmen, dass in der Kallose, wie bei der Stärke, kristallwasserartig gebundenes Hydratationswasser am Aufbau beteiligt ist.

Der Brechungsindex der Kallosepropfen beträgt  $1,532 \pm 0,002$ . Er stimmt mit dem kleinen Brechungsindex der anisotropen Zellulose ( $\alpha - 1,532$ ,  $\gamma - 1,599$ ) überein und liegt wenig unter dem grossen Brechungsindex der Kartoffelstärkekörner ( $\alpha - 1,523$ ,  $\gamma - 1,535$ ).

Die hydrolysierte Siebröhrenkallose liefert auf dem Papierchromatogramm nur Glukose, in Übereinstimmung mit den Befunden bei Pilz- und Zystolithenkallose.

Bei der Vakuumtrocknung sintern die mikroskopischen Kalluskugelchen zu einer durchsichtigen, glasigen Masse zusammen, die an Pflanzengummi erinnert. Im Gegensatz zu den weissen, imbibibaren Aerogelen der Stärkekörner und der Zellulosefasern liefert die Kallose wie verkleisterte Stärke ein verhorntes durchscheinendes Xerogel. Es ist daher zu untersuchen, ob, ähnlich wie im Amylopektin und im Glykogen, verzweigte Glukosanketten vorliegen, welche die Einordnung der Kallosemoleküle in ein Gitter und die Bildung von submikroskopischen Fibrillen erschweren oder verunmöglichen. Kleine Xerogelstückchen wurden daher der Röntgenanalyse unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass sich die als Sediment gewonnene Kallose nicht quantitativ von den im *Vitis*-Phloem reichlich vorkommenden Kalziumoxalatkristallchen hatte abtrennen lassen. Indessen ist zu bemerken, dass die oben erwähnten Bestimmungen der Dichte und des Brechungsvermögens der Kallose nicht mit diesem Gel, sondern an den mikroskopischen Kalluskugelchen aus reiner Kallose gewonnen worden sind.

In der Röntgenkammer wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen auf ebene Filme mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Ni-Filter) hergestellt, wobei der Film/Präparat-Abstand 100 bzw. 30 mm betrug. Dabei ergaben sich einige breite Ringe neben wenigen feinen, scharfgezeichneten Punkten. Vermittels einer normalen Debye-Scherrer-Aufnahme auf zylindrischem Film konnte nachgewiesen werden, dass die Punktinterferenzen von Kalziumoxalat-Monohydrat stammen. Die Ausmessung der breiten Ringe ergab die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte:

| Intensität              | Ringbreite Å | Intensitätsmaximum Å |
|-------------------------|--------------|----------------------|
| stark . . . . .         | 16,3-14,2    | etwa 15,5            |
| s. schwach. . . . .     |              | etwa 12,3            |
| mittel . . . . .        | 5,3- 3,9     | 4,8                  |
| mittel-schwach. . . . . |              | 4,2                  |
| s. schwach. . . . .     |              | 2,84                 |

Die Abbildung zeigt die bei 100 mm Filmabstand gewonnene Aufnahme mit dem 15-Å-Ring sowie mit gegen

<sup>1</sup> L. MANGIN, C. r. Acad. Sci. Paris 110, 644 (1890).

<sup>2</sup> L. MANGIN, C. r. Acad. Sci. Paris 151, 279 (1910).

<sup>3</sup> W. ESCHRICH, Planta 44, 532 (1954).