

Die *Van Urk*-Reaktion mit den Alkaloiden auf dem Papier. Der getrocknete Bogen wird mit einer wegen der geringen Löslichkeit des Reagens erwärmten 0,5-proz. Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in Cyclohexan getränkt und durch Verdunstenlassen an der Luft vom Lösungsmittel befreit. Die Alkaloide sind in Cyclohexan vollständig unlöslich. Nun bringt man den locker zusammengerollten Bogen in einen Exsikkator, der in seinem Unterteil konzentrierte Salzsäure enthält. In der Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas werden die mit Alkaloid beladenen Stellen nach kurzer Zeit als blauviolette Flecken sichtbar.

Zusammenfassung.

Es wird eine papierchromatographische Methode beschrieben, die innerhalb der natürlichen Gruppen von Mutterkornalkaloiden alle Komponenten, einschliesslich ihrer stereomeren Umlagerungsprodukte, sowie die hydrierten Komponenten des Ergotoxins zu trennen gestattet. Das Prinzip des Verfahrens besteht in der Anwendung von Phtalsäure-dimethylester als stationärer Phase und eines Gemisches von Formamid und Wasser mit einem geringen Gehalt an Ameisensäure als mobiler Flüssigkeit, wobei das Mengenverhältnis von Formamid und Wasser sowie das durch den Ameisensäuregehalt bedingte pH der Mischung für die einzelnen Alkaloidgruppen verschieden sind.

Pharmazeutisch-Chemisches Laboratorium *Sandoz*, Basel.

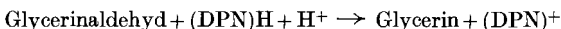
202. Über die Glycerindehydrase der Leber. II¹).

Kurze Mitteilung

von F. Leuthardt und H. P. Wolf.

(19. VIII. 54.)

Wir haben kürzlich ein Ferment aus Rattenleberextrakten beschrieben, das den Wasserstoff von hydrierter Cozymase auf DL-Glycerinaldehyd überträgt:



Wir haben das Ferment „Glycerindehydrase“ genannt¹). Wir möchten im folgenden einige ergänzende Angaben zu unserer früheren Arbeit mitteilen.

1. Es war uns in unserer ersten Arbeit nie gelungen, die Reaktion umzukehren, also eine Reduktion der Cozymase durch Glycerin bei Anwesenheit des Ferments nachzuweisen. Dies ist aber möglich bei Verwendung eines Semicarbazid-Glykokoll-NaOH-Puffers vom pH 10. Man kann auf diese Weise im optischen Test Cozymase mit Glycerin hydrieren.

¹) 1. Mitteilung, H. P. Wolf & F. Leuthardt, *Helv.* **36**, 1463 (1953).

2. Wir haben in der 1. Mitteilung die Frage offengelassen, ob das Enzym spezifisch auf eine der beiden enantiomorphen Formen des Glycerinaldehyds eingestellt ist. Vergleichende Versuche an DL- und D-Glycerinaldehyd haben nun gezeigt, dass beide Formen des Aldehyds zu Glycerin reduziert werden. (Den D-Glycerinaldehyd haben wir aus β -Diacetonmannit¹⁾ durch Spaltung mit Bleitetraacetat und nachheriger Verseifung des so erhaltenen Acetonglycerinaldehyds hergestellt²⁾). DL-Glycerinaldehyd wird etwa doppelt so schnell reduziert wie D-Glycerinaldehyd allein in gleicher Konzentration. Die L-Form dürfte also bevorzugt sein. Immerhin ist die Reduktion der D-Form noch ein sehr rasch verlaufender Prozess.

3. Die *Michaelis*-Konstante des Fermentes gegenüber D-Glycerinaldehyd beträgt:

$$K = 1,1 \times 10^{-2} \text{ Mol/l bei } 18^{\circ} \text{ } ^3).$$

4. Wir möchten hier noch auf die Möglichkeit hinweisen, dass die Glycerindehydrase der Leber eine Rolle bei der Alkoholdetoxikation durch Fructose spielt. Die bisherige Theorie stützt sich auf die Tatsache, dass aus Fructose sehr schnell Brenztraubensäure entstehen kann, die als Wasserstoffakzeptor für die Oxydation des Alkohols dient, wobei der Wasserstoff vom Alkohol durch die Alkoholdehydrase auf die Cozymase und von dort durch die Milchsäuredehydrase auf die Brenztraubensäure übertragen wird⁴⁾. Die Geschwindigkeit des Alkoholabbaues wird durch die Menge an reduzierbarem Substrat bestimmt, das bei der Dehydrierung des Alkohols zu Acetaldehyd als Wasserstoffakzeptor dient.

D-Glycerinaldehyd entsteht in der Leber unmittelbar bei der Spaltung des Fructose-1-Phosphats durch die Leberaldolase⁵⁾. Für die Bildung von Brenztraubensäure sind dagegen mehrere Reaktionsstufen nötig. Die Annahme liegt daher nahe, dass vor allem der Glycerinaldehyd bei der Oxydation des Alkohols als Wasserstoffakzeptor dient, indem er durch die DPN-abhängige Glycerindehydrase zu Glycerin reduziert wird.

Man kann daher diesem Ferment wahrscheinlich eine wesentliche Rolle bei der von verschiedenen Autoren beobachteten Beschleunigung des Alkoholabbaues durch Fructose zuschreiben.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁾ E. Fischer & Ch. Rund, B. **49**, 91 (1916).

²⁾ H. O. L. Fischer & E. Baer, Helv. **17**, 622 (1934).

³⁾ Diese Bestimmung wurde von Herrn Dr. J. Raaflaub durchgeführt, dem wir hierfür bestens danken.

⁴⁾ E. Helmreich, St. Goldschmidt, W. Lamprecht & F. Ritzl, Z. physiol. Ch. **292**, 184 (1953).

⁵⁾ F. Leuthardt, E. Testa & H. P. Wolf, Helv. **36**, 227 (1953).