

gehören<sup>17</sup>. Diese Serie ist eine gut charakterisierte Gruppe, die sich von den anderen Aspidospermaarten deutlich abhebt<sup>18,19</sup>.

**Summary.** From the root-bark of *Aspidosperma discolor* A. DC., reserpiline, isoreserpiline and isoreserpiline- $\psi$ -indoxyl have been isolated as well as two new methoxy-indole alkaloids (AD IV and AD VI), which have been partially characterised.

N. DASTOOR und H. SCHMID

Organisch-chemisches Institut der Universität, Zürich  
(Schweiz), 25. März 1963.

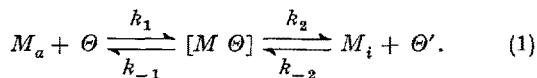
<sup>17</sup> L. D. ANTONACCIO, N. A. PEREIRA, B. GILBERT, H. VORBRUEGGEN, H. BUDZIKIEWICZ, J. M. WILSON, L. J. DURHAM und C. DJERASSI (J. Amer. chem. Soc. 84, 2161 (1962) und Fussnote 11 in<sup>18</sup>) haben aus einer noch unidentifizierten Aspidospermaart  $\beta$ -Yohimbin isoliert; die Vermutung liegt nahe, dass diese auch der Nitida-Serie angehört.

<sup>18</sup> Den Herren Prof. F. MARKGRAF (Zürich) und Dr. J. SCHMUTZ (Bern) danken wir für wertvolle Diskussionen; N.D. dankt der Firma Ciba AG (Basel) für ein Stipendium. Die Arbeit wurde durch den Schweiz. Nationalfonds unterstützt.

<sup>19</sup> Nachtrag bei der Korrektur (17. 5. 63): Aus *A. discolor* wurde inzwischen auch Yohimbin isoliert. AD-IV und AD-VI sind bis auf die Stereochemie als 11-Methoxy-dihydrocorynantheol bzw. sein  $\Delta^{19,20}$ -Dehydroderivat identifiziert worden.

### Die thermodynamischen Größen der Aktivierung der Phosphationenaufnahme durch Gerstenwurzeln

Die aktive Komponente der Ionenaufnahme durch Pflanzenwurzeln kann im Sinne der Trägerhypothese<sup>1-6</sup> durch folgende, für die Beschreibung von Enzymsystemen übliche Gleichung dargestellt werden:



$M_a$ ,  $M_i$  molare Konzentration des Ions in der Aussenlösung bzw. im Zellinneren

$\Theta$ ,  $\Theta'$  molare Konzentration des Trägers vor bzw. nach der Beförderung des Ions ins Zellinnere

$[M\Theta]$  molare Konzentration des Träger-Ion-Komplexes

$k_1, k_{-1}$  Geschwindigkeitskonstanten  
 $k_2, k_{-2}$

Im stationären Gleichgewicht ( $d[M\Theta]/dt = 0$ ) stellt der durch  $k_2$  geregelte, die Ionen im Zellinneren freisetzende, irreversible Zerfall des Komplexes wegen der aus Gleichgewichtsüberlegungen folgenden Beziehungen  $k_1 \gg k_{-1}$  und  $k_1 \gg k_2$  den geschwindigkeitsbegrenzenden, leicht messbaren Schritt des Gesamtvorganges dar, bei dem die folgende Gleichung gilt:

$$M_i = k_2[M\Theta] t + [M\Theta]. \quad (2)$$

$t$  = Zeit

Da  $[M\Theta] = \text{const.}$  ist, entspricht das erste Glied in (2) einer Reaktion quasi-nullter Ordnung, während das zweite Glied anzeigt, dass ihr die durch  $k_1$  gelenkte, unmessbar rasche Bildung des Träger-Ion-Komplexes vor ausgeht. In der graphischen Darstellung von (2) ermittelt man  $[M\Theta]$  durch Extrapolation der Geraden nach  $t = 0$  als Abschnitt auf der Ordinatenachse und berechnet  $k_2$  aus dem Anstieg  $k_2[M\Theta]$  der Geraden (vgl. Figur 1).

Zur Berechnung der Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  und der Aktivierungsentropie  $\Delta S^*$  aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  bedient man sich mit Vorteil der von EYRING<sup>7</sup> formulierten Fassung der ARRHENIUS'schen Gleichung:

$$k_2 = \frac{\kappa T}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (3)$$

$\kappa$  = Boltzmannsche Konstante

$h$  = Plancksches Wirkungsquantum

$R$  = Gaskonstante

$T$  = absolute Temperatur ( $^{\circ}\text{K}$ ).

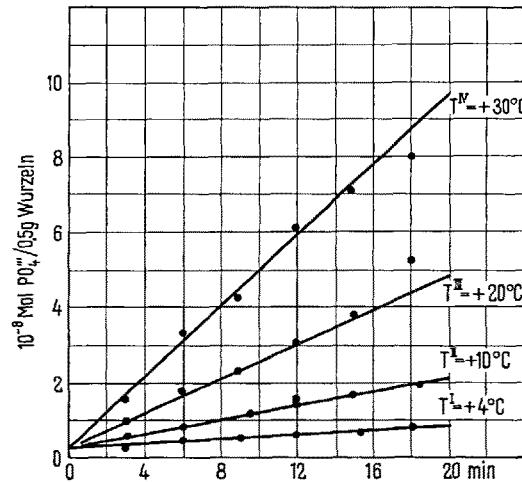


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf der Phosphationenaufnahme durch abgetrennte Gerstenwurzeln

Zur numerischen Auswertung setzt man in die logarithmische Form

$$\ln k_2 = \ln \frac{\kappa}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R T} \quad (4)$$

zwei  $k_2$ - $T$ -Wertepaare ein und erhält nach Auflösung des Gleichungssystems mit den Unbekannten  $\Delta H^*$  und  $\Delta S^*$ :

$$\Delta H^* = R \frac{T^I T^{II}}{T^I - T^{II}} \ln \frac{k_2^I T^{II}}{k_2^{II} T^I}. \quad (5)$$

$\Delta S^*$  ergibt sich aus (4). Die graphische Darstellung von (4) in der Form  $\ln k_2 = \varphi(1/T)$  ergibt eine Gerade mit dem Anstieg  $-\Delta H^*/R$ ; das Glied  $\ln T$  wird wegen  $\ln T \ll T$  in den Abschnitt der Ordinatenachse einbezogen.

Um die Temperaturabhängigkeit von  $k_2$  zu ermitteln (Figur 1), wurden die Wurzeln 7 Tage alter Gerstenpflanzen abgetrennt (in Anlehnung an HOAGLAND und

<sup>1</sup> H. LUNDEGÅRDH, Kgl. Lantbruks-Högskol. Ann. 8, 234 (1940).

<sup>2</sup> R. N. ROBERTSON, Ann. Rev. Plant Physiol. 2, 1 (1951).

<sup>3</sup> E. EPSTEIN und C. E. HAGEN, Plant Physiol. 27, 457 (1952).

<sup>4</sup> E. J. CONWAY, Int. Rev. Cytol. 4, 377 (1955).

<sup>5</sup> J. C. NOGGLE und M. FRIED, Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24, 33 (1960).

<sup>6</sup> M. FRIED, H. E. OBERLÄNDER und J. C. NOGGLE, Plant Physiol. 36, 183 (1961).

<sup>7</sup> H. EYRING, J. chem. Physics 3, 107 (1935).

BROYER<sup>8</sup>), in Portionen von 0,5 g für Zeiten von 3–18 min einem Volumen von 200 cm<sup>3</sup> einer auf pH 4,5 eingestellten, mit <sup>32</sup>P markierten, durchlüfteten m/1000-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung ausgesetzt, gewaschen (Verfahrensdetails bei NOGGLE und FRIED<sup>6</sup>) und verascht. Durch Messung ihrer Radioaktivität wurde die aufgenommene Phosphatmenge ermittelt. In fünf unabhängigen Versuchsreihen wurden im wesentlichen dieselben Resultate erhalten. Die hier dargestellten Kurven sind derjenigen Versuchsreihe entnommen worden, deren Werte in der Mitte der fünf Reihen liegen. Nach dem eingangs erwähnten Verfahren wurden aus Figur 1 die folgenden  $k_2$ -Werte berechnet:

$$\begin{aligned} k_2^I &= 1,7 \cdot 10^{-3} [\text{sec}^{-1}]; \quad k_2^{II} = 5 \cdot 10^{-3} [\text{sec}^{-1}]; \\ k_2^{III} &= 12,7 \cdot 10^{-3} [\text{sec}^{-1}]; \quad k_2^{IV} = 25,5 \cdot 10^{-3} [\text{sec}^{-1}]. \end{aligned}$$

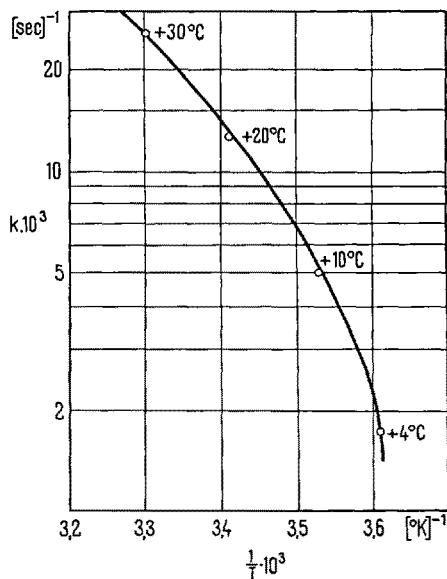


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Aufnahmgeschwindigkeit von Phosphationen in abgetrennten Gerstenwurzeln

Es sei erwähnt, dass NOGGLE und FRIED<sup>6</sup> für  $k_2^{IV}$  die Werte 12,6 bzw.  $16,6 \cdot 10^{-3} [\text{sec}^{-1}]$  für die beiden sich überlagernden Teilmechanismen fanden.

Aus Figur 2 erhellt, dass  $\ln k_2 = \varphi(1/T)$  nur annähernd eine Gerade darstellt. Daher wurde  $\Delta H^*$  nur für das Intervall  $T^{III} \dots T^{IV}$  aus (5),  $\Delta S^*$  für  $T^{III}$  (mit  $\Delta H^{*III}, IV$ ) aus (4) und die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  aus der bekannten Beziehung errechnet:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^*. \quad (6)$$

Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta H^* &= 11700 [\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}] \\ \Delta S^* &= -28 [\text{cal} \cdot \text{Grad}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}] \\ \Delta G^* &= 19900 [\text{cal} \cdot \text{Mol}^{-1}] \end{aligned}$$

Ähnliche Werte für die thermodynamischen Größen der Aktivierung von Reaktionen sind üblicherweise beim Zerfall von Enzym-Substratkomplexen anzutreffen<sup>9, 10</sup>.

**Summary.** From experiments on the uptake of phosphorus by excised barley roots, the temperature function of the rate-constant of this uptake reaction was determined and the enthalpy, free enthalpy and entropy of activation were calculated.

H.-E. OBERLÄNDER

Landwirtschaftlich-chemische Bundesversuchsanstalt in Wien (Österreich), 14. Januar 1963.

<sup>8</sup> D. R. HOAGLAND und T. C. BROYER, Plant Physiol. 11, 471 (1936).

<sup>9</sup> J. S. FRUTON und S. SIMMONDS, *General Biochemistry*, 2nd ed. (J. Wiley & Sons, Inc., New York 1958), p. 267.

<sup>10</sup> Herrn Dr. M. FRIED (Internationale Atomenergiebehörde, Wien) bin ich für viele anregende und klärende Diskussionen zu Dank verpflichtet. – Fr. E. HOFMEISTER und Fr. I. STADLER unterstützten mich eifrig bei der Ausführung der Arbeit.

### The Amino Acid Composition of Human and Bovine Lactotransferrins

It is well known that proteins with identical function originating from different species may have some difference in amino acid composition. Thus the residues number 8, 9 and 10 of the A chain of insulin vary according to the species, whereas the rest of the molecule remains unchanged<sup>1</sup>. Serum albumins of different species consist of a continuous polypeptide chain with little substitutions at the extremities of the molecule, for example: human serumalbumin (HSA) presents one residue of alanine as N-terminal group while bovine serumalbumin (BSA) possesses at the same place a residue of threonine; at the C-terminal end an interchange between -alanyl-leucine for HSA and -leucyl-alanine for BSA was noted<sup>2</sup>. Other examples of this kind are known and show that limited variations in the amino acid sequence in specific parts of the molecule are compatible with unimpaired function and that even these minor variations occur not at random but are genetically determined.

Having isolated a salmon-coloured iron-containing glycoprotein, called lactotransferrin, from human milk<sup>3</sup>,

we were interested in comparing its amino acid composition with that of the analogous protein from cow's milk.

**Material and Methods.** Lactotransferrins: The preparation of human lactotransferrin and its principal physico-chemical and immuno-chemical properties were described elsewhere<sup>4</sup>. Bovine lactotransferrin was a sample isolated by GROVES<sup>4</sup> and kindly given to us by Dr. McMEEKIN<sup>5</sup>. The purity of both proteins used for amino acid analysis was checked by immunoelectrophoresis<sup>6</sup> and gave a

<sup>1</sup> A. P. RYLE and F. SANGER, Biochem. J. 60, 535 (1955).—A. P. RYLE, F. SANGER, L. F. SMITH, and R. KITAI, Biochem. J. 60, 541 (1955).—H. BROWN, F. SANGER, and R. KITAI, Biochem. J. 60, 556 (1955).—J. I. HARVIS, F. SANGER, and M. A. NAUGHTON, Arch. Biochem. Biophys. 65, 927 (1956).

<sup>2</sup> E. O. P. THOMPSON, J. biol. Chem. 208, 565 (1954).

<sup>3</sup> B. BLANC and H. ISLIKER, Bull. Soc. Chim. Biol. (Fr.) 43, 929 (1961).

<sup>4</sup> M. L. GROVES, J. Amer. chem. Soc. 82, 3345 (1960).

<sup>5</sup> Prof. Dr. T. L. McMEEKIN, Eastern Research Laboratory, Philadelphia (Penn., USA).

<sup>6</sup> P. GRABAR and C. A. WILLIAMS, Biochim. biophys. Acta 10, 193 (1953); 17, 67 (1955).