

wasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 170—180° gehalten, wobei nur das gefüllte Ende des Rohres ins Ölbad tauchte. Die Entmethylierung war vollständig, das Produkt in Natronlauge klar löslich und mit Essigsäure daraus wieder in Nadelchen fällbar. Aus Benzol wurde die Verbindung in farblosen Nadeln erhalten, die bei 211° unter schon vorher einsetzender Sublimation schmolzen.

0,295 mg Subst. gaben 0,2424 cm³ N₂ (19°, 739 mm)

C₇H₄ONSCl Ber. N 9,33 Gef. N 9,54%

4-Oxy-5-jod-7-chlor-benzthiazol (XI). 1,7 g 4-Oxy-7-chlor-benzthiazol wurden, in 20 cm³ 1,5-n. Natronlauge bei 40° gelöst, mit 2,6 g Jod in Kaliumjodidlösung versetzt, wobei sofort eine Fällung entstand. Das Gemisch wurde über Nacht in Bewegung gehalten, abfiltriert und der Rückstand mit verdünnter Essigsäure gewaschen und die Waschflüssigkeit zum Neutralisieren und schwachen Ansäuern des ersten Filtrates benützt, wobei eine weitere Menge Jodierungsprodukt gewonnen wird. Aus Eisessig umkrystallisiert, wurden gelbliche Nadeln erhalten, die unscharf unter Zersetzung bei 195° schmolzen.

5,920 mg Subst. gaben 0,243 cm³ N₂ (21°, 740 mm)

C₇H₃ONSClJ Ber. N 4,49 Gef. N 4,65%

Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

55. Bildung von Carbonylverbindungen bei der enzymatischen Oxydation ungesättigter Fettsäuren

von H. Süllmann.

(24. III. 42.)

Die aerobe Oxydation ungesättigter Fettsäuren durch die „Lipoxydase“ aus Leguminosensamen¹⁾ führt zur Aufnahme von etwa 1 Mol Sauerstoff pro Mol Linolsäure und von etwa 2 Molen Sauerstoff pro Mol Linolensäure²⁾. Als Reaktionsprodukte dieser enzymatischen Oxydation sind bisher — neben der wahrscheinlich sekundär und durch andere Enzyme mitbedingten Änderung einiger Kennzahlen von natürlichen Fetten³⁾ — Peroxydverbindungen nach-

¹⁾ Das Vorkommen von „Lipoxydasen“ im Pflanzenreich ist wahrscheinlich nicht auf Leguminosen beschränkt. In Pressäften aus Kartoffeln fanden wir ebenfalls eine bedeutende oxydatische Wirkung gegenüber ungesättigten Fettsäuren. Ob hierbei das in Kartoffeln vorhandene System der Polyphenoloxydase eine Rolle spielt, bleibt zu untersuchen.

²⁾ H. Süllmann, *Helv.* **24**, 1360 (1941).

³⁾ E. André und K. Hou, *C. r.* **194**, 645 (1932); **195**, 172 (1932).

gewiesen worden¹⁾. Die Bildung peroxydartiger Verbindungen mit reaktionsfähigem Sauerstoff entspricht auch den Befunden, nach denen in dem „lipoxydatischen System“ (Enzym + O₂ + ungesättigte Fettsäure) in sekundärer oder gekoppelter Reaktion eine Oxydation anderer Stoffe (wie Carotinoide¹⁾²⁾³⁾, Guajakharz³⁾, p-Phenylendiamin, Dioxyphenyl-alanin, Adrenalin⁴⁾) erfolgen kann.

Weitere Versuche (mit Guajakharz als Akzeptor) deuten darauf hin, dass diese gekoppelte Oxydation an die Anfangsphase der Enzymwirkung gebunden ist. Über die hier vorliegenden Verhältnisse soll folgendes Versuchsbeispiel vorläufig orientieren:

In 4 cm³ der Versuchslösung befinden sich 0,5 cm³ Phosphatpuffer (p_H = 6,5), 1 cm³ 0,1-m. Leinölsäure, 1 cm³ Enzymlösung (= 0,05 g entfettetes Sojabohnenpulver). Unmittelbar nach dem Enzymzusatz wird mit 1 cm³ 2-proz. alkoholischer Guajakharzlösung tiefe Blaufärbung erzielt. Diese Probe ist in einem Parallelansatz nach 10 Minuten langem Schütteln bei 37°, wobei 293 mm³ O₂ = 1/10 des zur Gesamtoxydation der Leinölsäure in diesem System notwendigen Sauerstoffs aufgenommen worden sind, negativ. Erneuter Enzymzusatz zu dieser erst teilweise oxydierten Versuchslösung bewirkt eine Blaufärbung des Guajakharzes.

Die enzymatische Oxydation ungesättigter Fettsäuren ist äusserlich an der Abnahme der durch die Fettsäurenemulsion bewirkten Trübung, an einer Braunfärbung der Versuchslösung, sowie an dem Auftreten flüchtiger, intensiv riechender Produkte zu erkennen. Im Verlaufe dieser Untersuchungen ergaben sich Anhaltspunkte dafür, dass neben peroxydartigen Verbindungen noch andere Reaktionsprodukte auftreten. Wir haben zunächst untersucht, ob hierbei Carbonylverbindungen entstehen, die vor allem als Umwandlungsprodukte der primär gebildeten Anlagerungsverbindungen in Betracht kommen.

20 cm³ Enzymlösung aus Sojabohnen (entsprechend 1 g entfettetem Sojabohnenpulver) + 10 cm³ 0,2-m. Phosphatpuffer (p_H = 6,5) + 4 cm³ 0,1-m. Linolensäure (als wässrige Emulsion) werden etwa 5 Stunden unter Luftzutritt bei 37° belassen und mit Trichloressigsäure enteieisst. Der Rückstand auf dem Filter ist, offenbar infolge noch anhaftender Oxydationsprodukte, braun gefärbt. Das Filtrat, das Kaliumhexacyanoferrat(III)-reduzierende Stoffe enthält, wird mit einer salzsauren Lösung von 2,4-Dinitro-phenylhydrazin versetzt. Es entsteht sofort eine dichte Trübung, die sich nach einigen Stunden als vorwiegend rot gefärbter Niederschlag absetzt. Die Fäl-

¹⁾ J. B. Sumner und A. L. Dounce, *Enzymologia* **7**, 130 (1939).

²⁾ J. B. Sumner und R. J. Sumner, *J. Biol. Chem.* **134**, 531 (1940); H. Tauber, *Am. Soc.* **67**, 2251 (1940).

³⁾ H. Süllmann, *Helv.* **24**, 465, 646 (1941).

⁴⁾ H. Süllmann, *Verh. Schweiz. Physiol.*, Juli 1941.

lung wird nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Trocknen im Vakuum fast vollständig in absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit dem mehrfachen Volumen Petroläther versetzt. Es entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der mit alkoholischer Kalilauge die für Osazonderivate des Dinitro-phenylhydrazins charakteristische Violettfärbung gibt. Der gelbe Rückstand der alkoholisch-petrolätherischen Lösung gibt mit alkoholischer Kalilauge Rotfärbung, wie sie mit Hydrazonderivaten erhalten wird. Das eiweissfreie Filtrat eines entsprechenden Ansatzes mit erhitzter Enzymlösung gibt mit dem Reagenz nur eine ganz geringe Trübung, die auf Oxydationsprodukte infolge einer Autoxydation der Linolensäure zurückzuführen sein dürfte.

Bei der Oxydation der Linolensäure durch die Lipoxydase entstehen somit Carbonylverbindungen, die zur Bildung von Hydrazon- und Bishydrazon- bzw. Osazonderivaten führen.

Aldehyde und Ketone treten bekanntlich auch bei dem durch Autoxydation und Mikroorganismen verursachten Fettverderben auf.

Es ist wahrscheinlich, dass nach dem beschriebenen Vorgehen nicht die gesamten entstehenden Carbonylverbindungen erfasst werden, auch deshalb nicht, weil sie weiteren Umwandlungen unterliegen können. Die Frage nach der chemischen Natur dieser Stoffe und ihrer Bildungsweise soll weiter untersucht werden.

Basel, Augenklinik der Universität.

56. Über die inhibitorische Wirkung der Sulfonamide

von Emil Baur und H. Rütz.

(26. III. 42.)

In einer Abhandlung von A. Ercoli¹⁾ „Sul meccanismo d'azione dei Chemioterapici solforati“ wird die Vermutung ausgesprochen, dass die therapeutische Wirkung der Sulfonamide auf inhibitorischer Beeinflussung des Stoffwechsels der bakteriellen Krankheitserreger beruhen möchte. Nach C. Arnaudi und A. Ercoli²⁾ ist in der Tat hemmende Wirkung von Sulfanilamid auf Hefen beobachtet worden; desgleichen berichten A. Ercoli und Ravazzoni³⁾ von hemmender Wirkung von Sulfanilamid auf Amylase von *Asparagillus oryzae* und auf Saccharase aus Hefe.

¹⁾ Giorn. Batteriologia e Immunologia, **26**, Nr. 2 (1940).

²⁾ Boll. Sec. Ital. Soc. Int. Microbiol. **12**, 5 (1940).

³⁾ Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett., Adunanza, **20**, VI (1940).