

weitgehend analoger Fall wurde seinerzeit von *Marquardt*⁶ berichtet; nach Angaben dieses Autors übt ein wäßriger Extrakt aus gealterten Samen von *Oenothera* gegenüber den Meiosechromosomen von *Paeonia tenuifolia* eine starke mutagene Wirkung aus, während derselbe Extrakt die Meiose in *Oenothera*, seiner Ursprungspflanze, völlig unbeeinflusst läßt.

Eine ausführliche Diskussion über die mögliche Bedeutung mutagener Substanzen in Pflanzen wird demnächst in der Form eines Übersichtsreferats erscheinen⁷.

Über die Umwandlungen von Nucleosiden in Hefeextrakten

(Kurze Mitteilung)

Von

O. Gabriel und O. Hoffmann-Ostenhof

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingelangt am 28. Dezember 1955)

Obwohl es bisher noch niemals gelungen ist, Enzyme nachzuweisen, welche Guanosin, Cytidin und Uridin unter Verwendung von Adenosin-triphosphat (ATP) als Phosphatdonor zu den entsprechenden Nucleotiden phosphorylieren, und auch in den letzten Jahren verschiedene Mechanismen gefunden wurden, welche die Biosynthese der Nucleotide über Wege erklären, welche nicht über die Nucleoside verlaufen¹, stellten wir uns die Aufgabe, mit feineren analytischen Mitteln festzustellen, ob in der Hefe nicht doch — vielleicht als Nebenweg — eine Phosphorylierung von Guanosin, Cytidin und Uridin auf Kosten von ATP stattfindet.

Als Fermentpräparate benützten wir *Lebedev*-Saft, sowohl undialysiert als auch dialysiert, sowie Gefriersaft nach *Lynen*²; sämtliche Präparationen wurden aus Oberhefe der Ottakringer Brauerei, Wien XVI, gewonnen. Zur Verhinderung der Phosphatasewirkung, durch welche etwa entstehende Nucleotide der Beobachtung entzogen werden könnten, wurden den Präparationen größere Mengen anorganisches Phosphat zugesetzt.

Zum Nachweis der entstandenen Substanzen wurden einerseits die Papierchromatographie mit dem Photoprintverfahren nach *Markham* und *Smith*³ und andererseits die Trennung an Ionenaustauschersäulen nach

⁶ *H. Marquardt*, Proc. 7th internat. Congr. Botany, Stockholm 1950, S. 219.

⁷ *F. D'Amato* und *O. Hoffmann-Ostenhof*, Adv. Genetics (im Druck).

¹ *W. J. Williams* und *J. M. Buchanan*, J. Biol. Chem. **203**, 583 (1953). — *E. D. Korn* und *J. M. Buchanan*, Federation Proc. **12**, 233 (1953). — *E. Goldwasser*, Biochim. Biophys. Acta **13**, 341 (1954). — *A. Kornberg*, *I. Lieberman* und *E. S. Simms*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2027 (1954); J. Biol. Chem. **215**, 389 (1955).

² *F. Lynen*, Ann. Chem. **539**, 1 (1939).

³ *R. Markham* und *J. D. Smith*, Biochemic. J. **45**, 294 (1949).

*Cohn*⁴ in der „gradient elution“-Modifikation von *Potter* und Mitarbeitern⁵ verwendet.

Während, wie bereits seit langem bekannt ist⁶, derartige Extrakte bei Zusatz von ATP Adenosin zu Adenosinmonophosphat phosphorylieren, was wir auch bestätigen konnten, waren wir in keinem Versuch imstande, eine Bildung von Guanosinmonophosphat, Cytidinmonophosphat oder Uridinmonophosphat nachzuweisen. Dies bedeutet, daß unter unseren Bedingungen und in Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchern des Problems⁷ in der Hefe wohl eine ATP → Adenosintransphosphatase (Adenosinkinase), aber keine entsprechenden Transphosphatasen („Kinasen“) für Guanosin, Cytidin und Uridin nachweisbar sind. Diese Feststellung ist aus zwei Gründen bemerkenswert: Erstens deutet sie auf eine gewisse Sonderstellung des Adenosins und damit des Adenylsäuresystems bei der Biosynthese der Nucleinsäuren und zweitens erscheint es außergewöhnlich, daß die energiereich gebundenen Phosphatreste des ATP enzymatisch nicht direkt auf die drei genannten Nucleoside übertragen werden, während eine derartige Übertragung energiearm gebundener Phosphatreste auf diese Akzeptoren wohl bekannt ist⁸.

Ergänzend soll hier erwähnt werden, daß in gleichartigen Versuchen mit Homogenaten aus Meerschweinchenleber ganz analoge Ergebnisse erhalten wurden; auch hier ist Adenosin das einzige Nucleosid, das phosphoryliert wird.

Bei den besprochenen Experimenten mit Hefeextrakten wurden aber andere Umwandlungen der Nucleoside beobachtet, welche allerdings sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von ATP erfolgen. Unter unseren Versuchsbedingungen (pH 7,0) erfolgt ein teilweise Abbau von Guanosin zu Xanthin, welcher dem Zusammenwirken einer Desaminase und einer Transribosidase (Phosphorylase) zuzuschreiben sein dürfte, weiters ein kompletter Abbau von Cytidin zu Uracil, wobei Uridin als Zwischenprodukt nachgewiesen werden konnte; der Mechanismus dürfte hier demjenigen des Guanosinabbaus analog sein. Entsprechend wird Uridin zu Uracil abgebaut. Eine Desaminierung oder Aufspaltung des Adenosins konnte niemals beobachtet werden; in An-

⁴ *W. E. Cohn*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1471 (1949).

⁵ *R. B. Hurlbert*, *H. Schmitz*, *A. F. Brumm* und *V. R. Potter*, J. Biol. Chem. **209**, 23 (1954).

⁶ *P. Ostern*, *T. Baranowski* und *J. Terszakovec*, Z. physiol. Chem. **251**, 258 (1938). — *P. Ostern*, *T. Baranowski* und *S. Hubl*, Z. physiol. Chem. **255**, 104 (1938).

⁷ *R. Caputto*, J. Biol. Chem. **189**, 801 (1951). — *A. Kornberg* und *W. E. Pricer Jr.*, J. Biol. Chem. **193**, 481 (1951).

⁸ *G. Brawerman* und *E. Chargaff*, Biochim. Biophys. Acta **15**, 549 (1954).

⁹ Vgl. dazu z. *B. G. Schmidt*, in „The Nucleic Acids“, herausgegeben von *E. Chargaff* und *J. N. Davidson*, Bd. I, S. 555. New York. 1955.

wesenheit von ATP wird ein größerer Anteil des Adenosins zu Adenosinmonophosphat phosphoryliert, während ohne ATP die gesamte eingesetzte Menge Adenosin unverändert wieder gefunden wird.

Da die zuletzt beschriebenen Reaktionen und die dafür verantwortlichen Fermente bereits zum größten Teil bekannt sind⁹, wurde auf eine eingehendere Untersuchung der Verhältnisse verzichtet.

Zum System H_2O_2 , Fe^{2+} -, Fe^{3+} -Ion

(Kurze Mitteilung)

Von

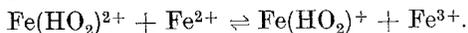
E. Abel*

(Eingelangt am 14. Dezember 1955)

Trotz der reichen Literatur zu dem im Titel genannten System ist die Frage nicht gelöst, wieso es kommt, daß die beiden Wasserstoffperoxyd-Reaktionen der Ferri-Reduktion und der Ferro-Oxydation in gemeinsamer Lösung an der Ferro-Seite zu konkurrieren vermögen, obwohl das Verhältnis der numerischen Beträge der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten — $2 \cdot 10^{-5}$ (25°C) — innerhalb weiter Bereiche eine solche Konkurrenz auszuschließen scheint. Eine kürzlich¹ von mir angegebene Möglichkeit der Lösung dieser Frage ging dahin, daß die Ferri-Verbindung, die der Reduktion durch Wasserstoffperoxyd anheimfällt, an der Ferro-Seite im Tempo der schnellen Ferro-Oxydation entsteht, an der Ferri-Seite hingegen im Tempo eines sich langsam einstellenden Gleichgewichtes nachgebildet wird.

Eine jüngst erschienene Publikation *J. A. Christiansens*² gibt nun vielleicht einen Fingerzeig für eine andere Lösung des Problems: Geht man von der Sachlage aus, wie diese die Ferri-Seite darbietet, so läge an der Ferro-Seite bruttogemäß Ferroion-Katalyse der $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ -Reaktion vor. Diese Katalyse müßte, um mit den experimentellen Daten in Einklang zu stehen, so beschaffen sein, daß ihre Abhängigkeit vom Ferriion-Gehalt sich praktisch auf einen Bereich beschränkt, in welchem Ferro- und Ferriionen in Konzentrationen ungefähr gleicher Größenordnung vorliegen, nicht aber Bereiche umfaßt in denen Ferriion in großem Überschuß zugegen ist.

Nun erörtert *J. A. Christiansen* in Diskussion einer Studie von *J. Koefoed*³ das Gleichgewicht zwischen Ferro-, Ferriion und ihren H_2O_2 -Verbindungen:



* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem. **86**, 326 (1955).

² Acta Chem. Scand. **9**, 272 (1955).

³ Acta Chem. Scand. **9**, 283 (1955).