

Fruktose (Tabelle 2, ohne Metallzusatz), womit sich durch einen weiteren Komplexbildner die Vermutung O. WARBURGS bestätigt, daß die Autoxydation der Fruktose eine Kupferkatalyse ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung eines pH-Meters und den Firmen Joh. A. Benckiser, Ludwigshafen, CIBA AG, Basel, und der Zellstoff-Fabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof, für die Überlassung von Chemikalien.

Pharmakologisches Institut der Medizinischen Akademie, Düsseldorf (Direktor: Prof. Dr. F. HAHN)

K. PFLEGER und W. RUMMEL

Eingegangen am 11. Januar 1957

¹⁾ WARBURG, O.: Über die katalytischen Wirkungen der lebenden Substanz. Berlin: Springer 1928. — MEYERHOF, O., u. K. MATSUOKA: Biochem. Z. 150, 1 (1924).

²⁾ JACOBI, H., K. PFLEGER u. W. RUMMEL: Arch. exp. Path. u. Pharm. 229, 198 (1956).

³⁾ SPÖHR, H.A.: J. Amer. Chem. Soc. 46, 6 (1924). — WIND, F.: Biochem. Z. 159, 58 (1925).

⁴⁾ S. GREEN, A. MAZUR u. E. SHORR fanden bei der Adrenalin-oxidation einen ähnlichen Effekt und zitieren weitere [J. Biol. Chem. 220, 237 (1956)].

Elektrochemische Synthese von 1.10-Dibromdecan

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden¹⁾, daß anders als bei Bromessigsäure und β -Brompropionsäure die KOLBESCHE Synthese für langkettige ω -Bromsäuren im normalen Sinne verläuft. Es war nun interessant, zu wissen, von welcher Kettenlänge der Bromsäure an die Verbindung der Säureradikale möglich war.

γ -Brombuttersäure und δ -Bromvaleriansäure wurden versucht und gaben noch starke Braunfärbung des Elektrolyten durch Bromentwicklung und keine Abscheidung von Dibromiden. Erst bei der Elektrolyse von ϵ -Bromcapronsäure gelang die Synthese. Kein Brom wurde frei, und an der Anode schieden sich ölige Tröpfchen ab, die auf den Boden des Elektrolysergefäßes fielen. Hierbei wurde mit Diaphragma gearbeitet und in alkoholisch-wässriger Lösung mit 75 mA/cm². Das Rohprodukt wurde der Destillation im Vakuum unterworfen und aus Methanol umkristallisiert. Es wurden so 1,8 g reines 1.10-Dibromdecan aus 33 g ϵ -Bromcapronsäure gewonnen. Schmp. 27,3 bis 27,9°; Bromgehalt: gef. 54,0%, theor. 53,3%.

Eine röntgenographische Untersuchung nach dem Verfahren von A. MÜLLER und SHEARER mit der Drehkristallmethode ergab einen Netzebenenabstand von 10,6 Å. Stellt man die bei anderen ω, ω' -substituierten Paraffinen gemessenen Neigungswinkel in Betracht, so ergibt sich eine Länge der Molekel von 14,5 Å. Mit dem bekannten Abstand zweier aliphatischer Kohlenstoffatome von 1,26 Å und von 1,63 Å für Kohlenstoff-Brom (in Richtung der langen Achse der Molekel), errechnet man 14,6 Å für die Molekellänge von Br(CH₂)₁₀Br.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik

H. KORSCHING

Eingegangen am 10. Januar 1957

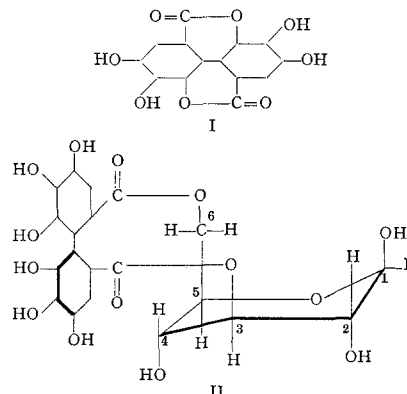
¹⁾ KORSCHING, H.: Chem. Ber. 86, 943 (1953).

Über die Bildung der Ellagsäure

Gallussäureäthylester, Gallussäuremethylester, m-Digallussäuremethylester, 3-Galloyl-glucose liefern durch Photooxydation Ellagsäure (I). Die wässrigen 1%igen Lösungen der Verbindungen (pH 7,2 bis 8,0) wurden 7 bis 15 Std lang mit dem UV-Licht einer Theta-Lampe (Typ QB 4) bestrahlt. Besonders hohe Ausbeuten an Ellagsäure (64%) ergab 3-Galloyl-glucose. Bei der Bestrahlung von 3,6-Digalloyl-glucose wurde unter den verschiedensten Bedingungen keine 3,6-Hexa-oxy-diphenoyl-glucose (II), sondern nur Ellagsäure gebildet. Ferner führte die Dehydrierung von 3,6-Digalloyl-glucose mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung (pH 7,2 bis 8,0) ebenfalls nur zur Ellagsäure. Schließlich war es nicht möglich, mit Phenoloxidasen und Katalase die gewünschte 3,6-Hexa-oxy-diphenoyl-glucose zu erhalten. Zu ihrer Bildung reichen also zwei an Zucker gebundene Gallussäurereste nicht aus. Es sind deshalb Versuche mit 1,3,6-Tri-galloyl-glucose im Gange, ob hier 1-Galloyl-3,6-hexa-oxy-diphenoyl-glucose [Corilagin¹⁾] entsteht. Geprüft werden noch verschiedene andere Derivate, um die Biogenese der 3,6-Hexa-oxy-diphenoyl-glucose zu klären.

Naturwiss. 1957

Mit Luftsauerstoff im alkalischen Medium konnte aus m-Digallussäuremethylester ebenfalls Ellagsäure (m/100; pH 7,4, 10,5%; pH 8,0, 15,1%; pH 8,6, 20%) gewonnen werden. Bei Gegenwart z.B. von Kaliumcyanid unterbleibt die Ellagsäurebildung vollkommen. m-Digallussäuremethylester reagiert also mit mol. Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Schwermetall. Das Schwermetall überträgt die bei der Dehydrierung abgegebenen Elektronen an mol. Sauerstoff unter Bildung von Peroxydionen. Aus diesen entsteht mit den ebenfalls abgegebenen Protonen Wasserstoffperoxyd.



Gallussäuremethylester liefert auch bei Gegenwart von Kaliumcyanid Ellagsäure (16% pH 8,0). Hier dürfte es sich um eine Anionenkatalyse handeln, welche wir augenblicklich näher untersuchen. Über die Ergebnisse vorliegender Mitteilung wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Institut für Chemie an der Landwirtschaftlich-Gärtnerischen Fakultät der Humboldt-Universität, Berlin (Direktor: Prof. Dr. L. REICHEL)

LUDWIG REICHEL, ROLF HÄUSSLER, GERHARD PASTUSKA und MANFRED SCHULZ

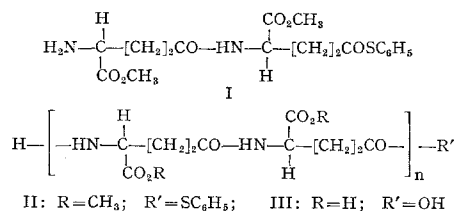
Eingegangen am 2. Januar 1957

¹⁾ SCHMIDT, O.TH., u. R. LADEMANN: Liebigs Ann. Chem. 571, 232 (1951).

Synthese der γ -Poly-(γ -L-glutamyl-D-glutaminsäure) Ein Beitrag zur Konstitutionsermittlung des Subtilis-Polypeptids

Es wurde unlängst bewiesen, daß die durch Milzbrandbazillen erzeugte Polyglutaminsäure (Anthrax-Polypeptid; APP), die mit Antianthraximmuneren eine Präzipitationsreaktion zeigt, die Konstitution einer γ -Poly-D-glutaminsäure innehat. Die serologisch ebenfalls positiv reagierende Polyglutaminsäure, die durch Mikroben der *B. subtilis*-Gruppe erzeugt wird (Subtilis-Polypeptid; SPP), stellt zwar ebenfalls eine struktureinheitliche γ -Poly-glutaminsäure dar¹⁾, doch besitzt sie keine D-konfigurative Einheitlichkeit²⁾. Es ist noch zu entscheiden, ob es sich hier um ein Gemisch von γ -Poly-D-glutaminsäure und γ -Poly-L-glutaminsäure handelt, oder ob Glutaminsäure-Bausteine entgegengesetzter Konfiguration in ein und derselben Polypeptidkette vergesellschaftet vorkommen.

Angeregt durch diese Frage, wurde jetzt die Synthese der γ -Poly-(γ -L-glutamyl-D-glutaminsäure) (III) durchgeführt. Als Startdipeptid diente das Hydrobromid des γ -L-Glutamyl-D-glutaminsäure- α, α' -dimethyl- γ' -thiophenyl-esters (I), das analog aufgebaut wurde wie sein D-D-Isomeres, welches früher zur Synthese der γ -Poly-D-glutaminsäure herangezogen wurde³⁾. Auf bereits angegebene Weise³⁾ wurde auch die intermolekulare Polyacylierung des Derivats I zum Polyester II, weiterhin die Herstellung der freien Polyglutaminsäure I aus ihrem Polyester II bewirkt.



Die in Wasser leicht lösliche γ -Poly-(γ -L-glutamyl-D-glutaminsäure) (III), die schlechthin *mesoide* γ -Poly-glutaminsäure genannt werden könnte, zeigt keine Biuretreaktion; ihre