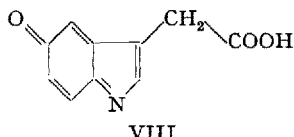


Decarboxylation (a facile process for indole-3-acetic acid itself); migration of the remaining double bond in ring D; and, if necessary, conversion of $-X$ to $-OH$ and R to $-CH_3$ complete the biosynthesis of lysergic acid.

Obviously the order of steps is not rigid, and several plausible variations of the above scheme can be easily visualized. For example, VIII is a possible parent molecule; it might be expected to condense with IV such that an essentially simultaneous formation of the bonds necessary for



ring C would take place. Thus the 4-position, rather than the 6-position, on the indole portion would be the expected point of juncture of the A and D rings.

Finally it is revealing to note in this connection that nicotinic acid has definitely been shown to arise in biological systems from tryptophan (the latter can also be isolated from ergots¹). This observation supplies, in view of all the foregoing, the last link in a hypothetical reaction chain starting with tyrosine *only* and leading ultimately to lysergic acid.

E. E. VAN TAMELEN

Department of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., July 11, 1953.

Zusammenfassung

Es wird ein biogenetischer Weg vorgeschlagen, der zu Lysergsäure, dem gemeinsamen Teilstück aller Mutterkornalkaloide, führt. Der grundlegende Schritt der Biogenese besteht nach unserem Vorschlag in der Kondensation von Dihydro-Nikotinsäure (oder einem Derivat derselben) mit dem Chinon III, das aus 5-Oxytryptophan (oder einer gleichwertigen Verbindung) sich bilden sollte.

¹ S. FRÄNKEL and J. RAINER, *Biochem. Z.* **74**, 167 (1916).

Darstellung von Polyasparaginsäuren (Polyaspartsäuren) aus dem thermischen Autokondensationsprodukt der Asparaginsäure

Mit dem Sammelnamen «Polyaspartsäuren» wurden von SCHIFF¹ die kristalline «Tetraaspartsäure» und die

¹ H. SCHIFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2449 (1897).

amorphe «Oktaaspartsäure» bezeichnet, die durch eine verhältnismässig schonende Hydrolyse aus ihren anhydridartigen Muttersubstanzen (Tetraaspartid bzw. Oktaaspartid) zugänglich waren. Das Gemisch der Aspartide entstand beim andauernden Erhitzen (180°) von Asparagin bzw. Asparaginsäure-Hydrochlorid in einem Strom von Salzsäuregas bzw. Kohlendioxyd¹, weiterhin noch besser aus freier Asparaginsäure durch unmittelbares Erhitzen (180–200°).

Wir haben die Untersuchungen von SCHIFF und anderen² wieder aufgenommen, mit dem Ziel, eine Polyaspartsäure möglichst hoher Gliederzahl zu gewinnen und ihre Struktur zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde das thermische Autokondensationsprodukt der DL-Asparaginsäure in 0,1 n Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Gemisch der freien Polyaspartsäuren über ihre schwerlöslichen Cu-II-Salze herausgewonnen. Ihre wässrige Lösung wurde nun solange dialysiert, bis mit Hilfe der papierchromatographischen Kontrolle in der rückständigen Lösung keine leicht beweglichen, ninhydrinpositiven Bestandteile mehr nachweisbar waren. Durch Lyophilisierung dieser Lösung wurde eine fast farblose Substanz gewonnen, die in Wasser äusserst leicht löslich ist. Ihre positive Biuret- und Ninhydrinreaktion, weiterhin ihre Analysendaten deuten an, dass es sich um eine *Polyasparaginsäure* handelt, die ein typisches, monotonen Polypeptid darstellt. Auf Grund von Aminostickstoff-Bestimmungen (VAN SLYKE) lässt sich ein durchschnittliches Molgewicht von rund 8200 berechnen; dies würde einer Gliederzahl von 71 entsprechen.

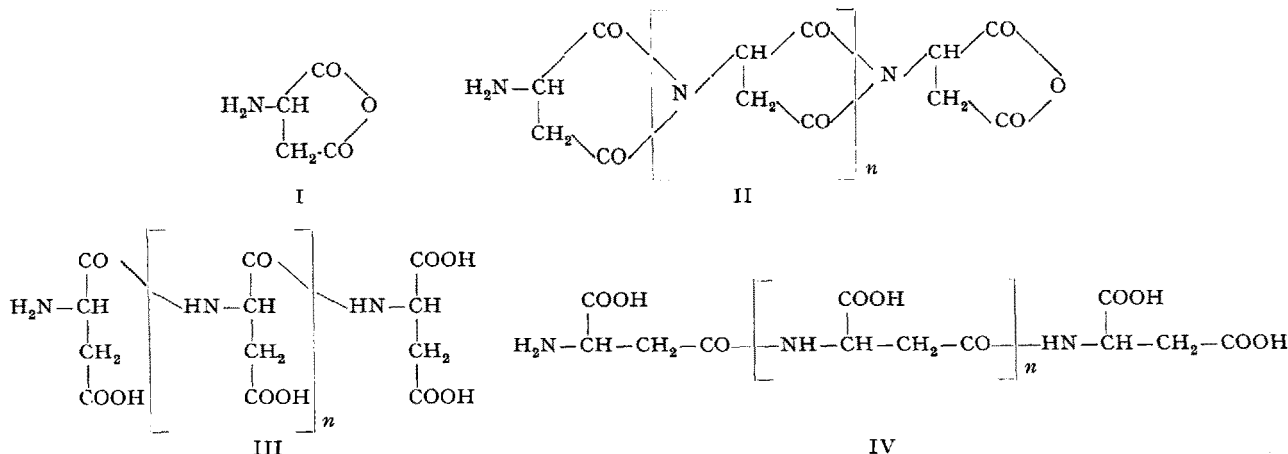
Wir glauben annehmen zu dürfen, dass das thermische Autokondensationsprodukt der Asparaginsäure aus ihrem primär entstandenen Anhydrid (I) gebildet wird und die Struktur II besitzt (I–IV).

So wird es leicht verständlich, dass eine schonende Hydrolyse des Produktes II zu Polyasparaginsäure führt. Es lässt sich im voraus nicht sagen, ob dabei α -Polyasparaginsäure (III), β -Polyasparaginsäure (IV), eine aus α - und β -Asparagylresten in regelmässiger oder unregelmässiger Reihenfolge aufgebaute Polyasparaginsäure oder sogar ein Gemisch entsteht, das sämtliche Vertreter dieser möglichen Typen enthält.

Da die gewonnene Polyasparaginsäure in kaltem Wasser äusserst leicht löslich ist, kann die Struktur III

¹ E. SCHAAL, *Ann. Chem.* **157**, 24 (1871).

² H. SCHIFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2449 (1897). – E. SCHAAL, *Ann. Chem.* **157**, 24 (1871). – E. GRIMAU, *Bull. Soc. Chim.* **38**, 64 (1882). – J. GUARESCHI, *Gazz. Chim.* **6**, 390 (1876). – H. SCHIFF, *Ann. Chem.* **303**, 183 (1898); **307**, 231 (1899); **310**, 301 (1900).



ausgeschlossen werden, da sich die auf anderem Wege bereits dargestellte¹ α -Polyasparaginsäure annähernd gleichen Molgewichtes in Wasser nur spärlich löst. Wir glauben, dass die leichte Wasserlöslichkeit das Vorherrschen oder sogar die Ausschliesslichkeit der β -Asparagylbindungen andeutet. Sollte dies der Fall sein, so stünde dieses Polypeptid (abgesehen von seinem razemischen Charakter) der nativen D-Polyglutaminsäure² konstitutionell nahe und wäre eben deshalb auch in biologischer Hinsicht besonders interessant.

J. KOVÁCS, I. KÖNYVES
und Á. PUSZTAI

Organisch-Chemisches Institut der Universität Budapest, den 2. April 1953.

Summary

Aspartic acid changes on being heated without solvents to a not completely uniform substance of anhydride character. This appears to have a structure II different from that assigned to it by earlier investigators. Mild hydrolysis produces a mixture of polyaspartic acids which has been freed by dialysis from constituents of low molecular weight leaving a polypeptide with the approximate molecular weight of 8,200. It is presumed that this polyaspartic acid, differing from the known synthetic α -polyaspartic acid, closely approximates to the β -polyaspartic acid of structure IV.

¹ M. FRANKEL und A. BERGER, J. Org. Chem. 16, 1513 (1951).

² J. KOVÁCS und V. BRUCKNER, Research 5, 194 (1952); Chem. Soc. 1952, 4255. – J. KOVÁCS, V. BRUCKNER und K. KOVÁCS, Chem. Soc. 1953, 145. – V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und H. NAGY, Chem. Soc. 1953, 148. – V. BRUCKNER, J. KOVÁCS, K. KOVÁCS und H. NAGY, Exper. 9, 63 (1953). – V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS, Chem. Soc. 1953, 1512.

L'utilisation des monosaccharides, des polysaccharides et des substances ligneuses par une souche de micro-organisme cellulolytique

Les monosaccharides, les polysaccharides et les substances ligneuses du sol sont transformées par une flore spécifique qui utilise probablement ces corps chimiques comme substances nutritives.

Nous avons isolé et purifié une souche de micro-organisme à thalle cloisonné dont la position systématique n'est pas exactement délimitée (thalle T1). Cet organisme présente un polymorphisme intéressant, qui sera décrit; les milieux offerts sont à base de glucose, d'amidon, de cellulose ou de matières ligneuses. Après 10 jours nous constatons la présence générale du thalle floconneux dans un milieu de conservation à base de glucose, de sels minéraux, de moût de bière et d'agar.

Après 10 jours également, la croissance est positive sur un milieu contenant de la cellulose (500 mg de papier filtre par culture) et des sels minéraux (Fig. 1). Dans ce milieu nous observons la production de formation du type sclérotés¹. Dans un milieu contenant des substances ligneuses² la croissance se produit, mais il ne se forme que rarement des sclérotés.

¹ Nous remercions les laboratoires de la Maison Sandoz à Bâle qui nous disent ne pas avoir décelé les alcaloïdes de l'ergot du seigle dans ces sclérotés, soumises à une analyse.

² Nous exprimons notre gratitude à la fabrique de cellulose vorm. Dr. B. Sieber S.A., Attisholz (So.) qui a mis à notre disposition l'attisol I 30/32° Bé et une préparation de Ca-sulfonate de lignine.

En avril 1953 nous avons assisté, dans nos cultures, à des transformations morphologiques qui permettront peut-être de classer la souche. L'une de ces transformations fut l'éclatement et la germination des sclérotés qui donnent lieu à un nouveau thalle T2 dont la couleur est brun foncé. Il est possible que les deux thalles appartiennent au même organisme. Ce thalle T2 produit des organes libérant des germes rappelant, par leur mode de formation, les phialospores de VUILLEMIN¹. En principe le thalle T2 croît sur les mêmes milieux que le thalle T1; il utilise la cellulose et les substances ligneuses (Fig. 2). L'ensemble des observations faites nous conduit à proposer un milieu «complet» qui doit suffire à la souche et permettre le développement en laboratoire.

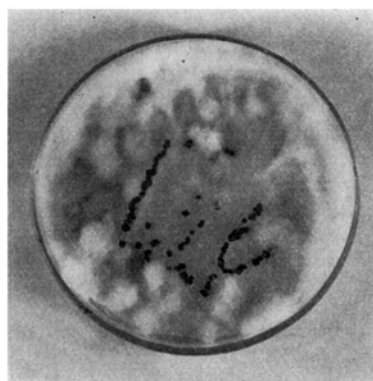


Fig. 1. Culture du thalle T1 sur milieu contenant de la cellulose. En noir les sclérotés formés.

Milieu complet pour souche lignicole: Cellulose (papier-filtre) 500 mg/culture; Amidon 15 g; Glucose 15 g; Attisol I 15 cm³; KH₂PO₄ 1,5 g; KNO₃ 3 g; MgSO₄ 0,5 g; moût de bière 100 cm³; Agar 3%; H₂O 1000 cm³; pétris 9,5 cm ø avec 25 cm³ de milieu. Pour des expériences plus précises, concernant l'action d'une cellulase dont nous présumons l'existence, nous utilisons un milieu composé comme suit: Cellulose (papier-filtre) 500 mg/culture; KNO₃ 3 g; KH₂PO₄ 1,5 g; MgSO₄ 500 mg; H₂O 1000 cm³; Agar 3%. Le papier-filtre est posé sur un support en verre.

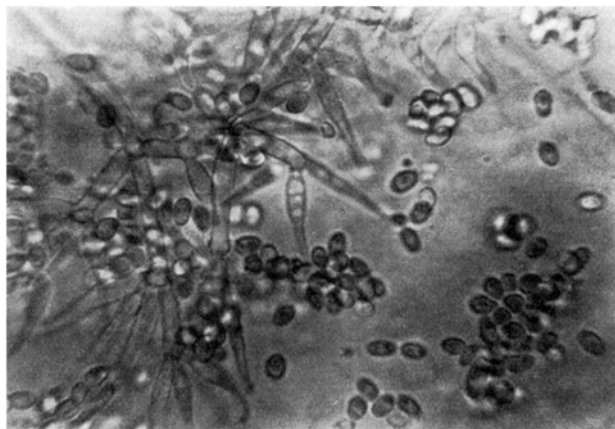


Fig. 2. Culture du thalle T2 sur milieu contenant de la cellulose. Formation des phialospores. Microphotographie im. d'huile 1/12; Oc. 10 ×.

¹ M. LANGERON, Précis de Mycologie (Masson et Cie, Paris 1945), p. 235.