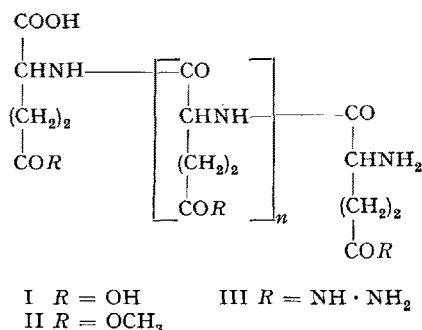


Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Eine vereinfachte Synthese optisch reiner α -Polyglutaminsäure der L- und der D-Reihe

Nachdem NYILASI und KOVÁTS¹ vor kurzem gefunden haben, dass die partielle Racemisierung der Gelatine und des Edestins in alkalischer Lösung durch Zusatz von Kupfer(II)-sulfat gänzlich aufgehoben werden kann und diesen Befund mit der Konstitution der Eiweiss-Biuret-Komplexe annehmbar begründen konnten, zeigte sich die Möglichkeit einer vereinfachten Synthese optisch reiner α -Polyglutaminsäuren (I) durch Hydrolyse der aus den γ -Estern der Glutaminsäure über das Leuchssche Anhydrid leicht zugänglichen² Polyester (zum Beispiel II).



Erwartungsgemäss wurde nun gefunden, dass der Methylester (II) der L- bzw. D- α -Polyglutaminsäure ohne Racemisierung verseift werden kann, wenn man ihn bei Raumtemperatur einige Stunden mit einem Überschuss von 0,5N-Natronlauge schüttelt, die frisch gefälltes Kupfer(II)-hydroxyd enthält. Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Ansäuern die in Wasser sehr schwer lösliche α -Polyglutaminsäure aus. Ihre optische Reinheit liess sich durch hydrolytischen Abbau mit 44%iger Bromwasserstoffsäure zur L- bzw. D-Glutaminsäure beweisen. - Aus dem Wert des Aminostickstoffes, ferner durch kolorimetrische Untersuchungen des Säurehydrolysats der mittels 2,4-Dinitrofluorbenzol dinitrophenylierten α -Polyglutaminsäuren liess sich ein durchschnittliches Molekulargewicht von rund 13 000 berechnen. Die neue Darstellungsart hat somit ausser ihrer Einfachheit auch noch den Vorteil, dass sie α -Polyglutaminsäuren bedeutend höheren Molekulargewichtes liefert als das frühere Verfahren der Verseifung des Polyhydrazids (III)³. Es ist naheliegend, anzunehmen, dass das geringere Molekulargewicht der über das Polyhydrazid

bereiteten α -Polyglutaminsäure auf eine partielle Hydrolyse¹ der Peptidbindungen des Polyesters während seiner Umsetzung zum Polyhydrazid zurückzuführen ist. Ausserdem besteht noch die Möglichkeit, dass bei der Säurehydrolyse des Polyhydrazids auch schon einige Peptidbindungen aufgespalten werden.

Eine ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in den Acta Chim. Hung.

V. BRUCKNER, K. KOVÁCS,
J. KOVÁCS und A. KÓTAI

Organisch-Chemisches Institut der Universität Budapest, den 30. Oktober 1953.

Summary

Methyl poly- α -glutamate, either of the L or D series, can be saponified with 0.5N sodium hydroxide in the presence of freshly precipitated copper-II-hydroxide. It was observed that in this procedure not even partial racemisation takes place, while the average molecular weight of the optically pure acids is of the order 13,000.

¹ S. AKABORI, K. OHNO und K. NARITA, Bull. Chem. Soc. Japan 25, 214 (1952).

Hydrogenolysis Reactions with Lithium Aluminium Hydride

CONOVER and TARBELL have shown that an aromatic acid or carbonyl compound containing an amino group ortho or para to the carbon-oxygen grouping undergoes hydrogenolysis to a methyl or methylene group, when treated with excess lithium aluminum hydride (LAH)¹.

The reduction of amides with LAH results in the conversion of the amide carbonyl to a methylene group². N-Formyl derivatives³ and carbamates⁴ are reduced to N-methyl compounds. If the o- and p-amino acids and carbonyl compounds are considered as vinylogs of amides the hydrogenolysis reactions are consistent with amide behaviour on LAH reduction. It has been shown that β -amino- α , β -unsaturated ketones behave chemically more like amides, of which they are vinylogs, than like ketones or vinyl amines, and the infrared spectra of such compounds indicate a lowering of the carbonyl band⁵.

It has been suggested that the LAH reduction proceeds with rapid formation of the benzyl alcohol which then undergoes hydrogenolysis¹. o-Aminobenzyl alcohol is converted to o-toluidine¹. The reduction of amides

¹ J. NYILASI und Z. KOVÁTS, Acta Chim. Hung. 2, 451 (1952); Magyar Kémiai Folyóirat 59, 129 (1953).

² V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS, Naturwissenschaften 39, 380 (1952); 40, 243 (1953); Acta Chim. Hung. 3, 361 (1953). - A. C. FARTHING, J. Chem. Soc. 1950, 3213. - D. COLEMAN, J. Chem. Soc. 1950, 3222. - W. E. HANBY, S. G. WALEY und J. WATSON, J. Chem. Soc. 1950, 3239. - J. KOVÁCS, V. BRUCKNER und K. KOVÁCS, J. Chem. Soc. 1953, 145. - M. GREEN und M. A. STAHHANN, J. biol. Chem. 197, 771 (1952).

³ V. BRUCKNER, J. KOVÁCS und K. KOVÁCS, Naturwissenschaften 39, 380 (1952); 40, 243 (1953); Acta Chim. Hung. 3, 361 (1953).

¹ L. H. CONOVER und D. S. TARBELL, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3586 (1950).

² A. UFFER und E. SCHLITTLER, Helv. chim. Acta 31, 1397 (1948).

³ F. WESSELY und W. SWOBODA, Mh. Chemie 82, 621 (1951). - F. F. BLICKE und CHI-JUNG LU, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3933 (1952).

⁴ F. WESSELY und W. SWOBODA, Mh. Chemie 82, 621 (1951).

⁵ N. F. ALBERTSON, J. Amer. Chem. Soc. 74, 249 (1952). - N. H. CROMWELL, F. A. MILLER, A. R. JOHNSON, R. L. FRANK, and D. J. WALLACE, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3337 (1949).