genform gegenüber um 3,9 kcal energieärmer, was vermutlich auf Polarisierungseffekten beruht.

Aus Abb. 2 entnimmt man, daß unterhalb von 11°C der Einfluß auf das Energieglied überwiegt, d. h. daß das Gleichgewicht nach links verschoben und die Differenz von ΔF° positiv wird. Oberhalb von 11°C überwiegt der Einfluß auf das Entropieglied, was vermutlich so zu deuten ist, daß die Polypeptidkette die Umwandlung der aus der Umgebung entnommenen Wärme in Arbeit begünstigt.

Die Untersuchungen werden fortgeführt an auf Grund von IR- und Röntgenspektroskopie eindeutig als α -strukturiert ausgewiesenen Fermentmodellen, um mit Hilfe der Entropien Aussagen machen zu können auch über den Einfluß des Ordnungsgrades und über dessen Bedeutung für das Aktivierungsproblem.

Versuche

Das verwendete Fermentmodell Mesohämin-IX-poly-DL-phenylalanin-L-glutaminsäure wurde nach dem bereits früher beschriebenen Verfahren² dargestellt und besaß nach spektrophotometrischen Messungen ein Mol.-Gew. von 62 600.

Die zur Untersuchung gelangenden Lösungen wurden wie folgt hergestellt:

- Fermentmodell: 78,25 mg Fermentmodell in 12,5 ml Boratpuffer p_H 10,3 gelöst, mit 20 ml Pyridin versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt.
- Mesohämin: 16,44 mg Mesohämin-IX in 50 ml Boratpuffer p_H 10,3 gelöst; 5 ml dieser Lösung werden mit 24 ml Boratpuffer p_H 10,3 auf 100 ml aufgefüllt.

Im übrigen wurde die Versuchsdurchführung bereits weiter oben ausführlich beschrieben.

Herrn Prof. I. N. STRANSKI sind wir für die Diskussion der Meßergebnisse zu Dank verpflichtet.

NOTIZEN

Vereinfachte Darstellung von *N*-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-L-äthylester

VON FRIEDRICH WEYGAND UND KLAUS HUNGER

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Berlin, Berlin-Charlottenburg 2

(Z. Naturforschg. **13 b**, 50—51 [1958]; eingeg. am 29. November 1957)

Bei der Aufspaltung von *N*-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid mit Äthanol entstehen der 1- und der 5-Äthylester nebeneinander^{1,2}. Die Trennung geschah bisher durch fraktionierte Extraktion aus ätherischer Lösung mit Soda, in die zunächst der 5-Äthylester geht. Die Ausbeuten an dem für die Synthese von γ -Glutamylpeptiden so wertvollen *N*-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-L-äthylester betragen bis zu 40% (d. Th.).

Analog der Darstellung von *N*-Trifluoracetyl-L-glutaminsäure-L-äthylester³ haben wir nun das Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid mit Äthanol in der Siedehitze aufgespalten und dann den 1-Äthylester direkt als krist. Dicyclohexylammoniumsalz isoliert. Dieses läßt sich leicht aus heißem Wasser umkristallisieren. Mit einem saueren Ionenaustauscher kann daraus der freie *N*-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-L-äthylester praktisch quantitativ erhalten werden. Die Ausbeute, berechnet auf das eingesetzte Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid, beträgt etwa 50% (d. Th.).

Daß der Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-L-äthylester vorliegt, ergibt sich aus folgenden Beobachtungen: 1. Der nach GOLDSCHMIDT² dargestellte Ester gibt mit Dicyclohexylamin ein Salz vom gleichen Schmp. und Mischschmp. 2. Mit Ammoniak wird das bekannte Carbobenzoxyl-L-isoglutamin¹ erhalten.

Beschreibung der Versuche

N-Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-L-äthylester-5-dicyclohexylaminsalz: 13,15 g (0,05 Mol) frisch hergestelltes Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid, Schmp. 93 bis 94°, wurden 1 Stde. lang mit 75 cm³ abs. Äthanol unter Rückfluß (CaCl₂-Rohr) gekocht. Nach Einengen i. Vak. auf etwa das halbe Volumen wurde unter Eiskühlung mit 9,05 g (0,055 Mol) Dicyclohexylamin in wenig Äthanol versetzt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Das ausgefallene Salz wurde abgesaugt und zweimal mit kaltem Petroläther gewaschen. Nach Umkristallisation aus heißem Wasser lagen 13,65 g (56% d. Th.) in Form feiner Nadelchen vor, Schmp. 160—161° [α]_D²¹: $-7,84^\circ$ ($c=1,0$ in abs. Methanol). C₂₇H₄₂O₆N₂ (490,6) Ber. C 66,08 H 8,63 N 5,72. Gef. C 65,78 H 8,54 N 5,95.

Das Salz vom gleichen Mischschmp. und Schmp. erhielt man aus den beiden letzten nach dem Verfahren von GOLDSCHMIDT² anfallenden Fraktionen von Carbo-

¹ E. J. LE QUESNE u. G. T. YOUNG, J. chem. Soc. London **1950**, 1954.

² ST. GOLDSCHMIDT u. CH. JUTZ, Chem. Ber. **86**, 1116 [1953].

³ F. WEYGAND u. M. REIHER, Chem. Ber. **88**, 26 [1955]; F. WEYGAND u. R. GEIGER, Chem. Ber. **90**, 634 [1957].

benzoxyl-L-glutaminsäure-äthylester mit Dicyclohexylamin in Alkohol. Schmp. und Mischschmp. 160–161°.

Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-1-äthylester: 4,9 g (0,001 Mol) des Dicyclohexylaminsalzes wurden in 90 cm³ 50-proz. Alkohol gelöst und 15 Min. mit dem Ionenaustauscher Dowex 50 (H⁺-Form) geschüttelt. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde abfiltriert, der Austauscher mit etwas Wasser gewaschen und die Lösungen i. Vak. (Badtemp. maximal 40°) eingedampft. Zuerst fiel das Monohydrat aus (Schmp. 46°), bei weiterem Einengen zerfloß die Masse wieder und beim Trocknen im Vakuumexsikkator kristallisierte die wasserfreie Verbindung. Ausbeute 3,0 g (97% d. Th.), Schmp. 46–47°, $[\alpha]_D^{19}$: –21,4° (c = 6,8 in abs. Methanol), Lit.¹ –21,4° (c = 7,7 in abs. Äthanol).

C₁₅H₁₉O₆N (309,3) Ber. C 58,25 H 6,20 N 4,53.
Gef. C 58,44 H 6,35 N 4,66.

Gesamtausbeute, berechnet auf eingesetztes Carbobenzoxyl-L-glutaminsäureanhydrid 54% (d. Th.).

Carbobenzoxyl-L-isoglutamin: 1 g Carbobenzoxyl-L-glutaminsäure-1-äthylester wurde in 10 cm³ konz. Ammoniak 4 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ansäuern mit Salzsäure fiel die Isoglutaminverbindung aus, Schmp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser 170–171° wie Lit.¹.

C₁₃H₁₆O₅N₂ (280,3) Ber. C 55,69 H 5,76 N 10,00.
Gef. C 55,55 H 5,85 N 9,97.

Photo-Radikaldissoziation als Ursache der Phototropie bei Chinolderivaten

Von F. FEICHTMAYR und G. SCHEIBE

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **13 b**, 51–52 [1958]; eingeg. am 5. Dezember 1957)

Die am Tetrachlor-1-keto-dihydranaphthalin (β -TKN = (I)), zum ersten Male beobachtete Farbänderung (Rotfärbung) belichteter Kristalle¹, die in der Dunkelheit rückläufig ist, wird allgemein Phototropie genannt. Bei zahlreichen anderen, im Laufe der Zeit entdeckten Verbindungen, die diese Eigenschaft gleichfalls aufweisen, konnte eine chemische Änderung des Systems für die neu auftretende Absorption verantwortlich gemacht werden².

Da bei β -TKN keine chemische Umwandlung festgestellt werden konnte, wurde der Farbwechsel einer physikalischen Änderung zugeschrieben^{1, 3}, und zwar sollte

die Phototropie in diesem Fall eine Kristalleigenschaft sein.

Die Belichtung verdünnter, glasartig erstarrter Lösungen (–180° C), wo die Lichteinwirkung ebenfalls Rotfärbung hervorruft⁴, beweist aber, daß das phototrope Verhalten dieser Verbindung eine Eigenschaft der *Einzelmol.* ist. Auf Grund des paramagnetischen Verhaltens der belichteten Kristalle wurde deshalb die Besetzung des Triplett-Grundzustandes als Ursache der Phototropie zur Diskussion gestellt⁵.

Die neueren Ergebnisse blitzspektroskopischer Untersuchungen⁶ über die Lebensdauer lichterregter Moll. im Triplett-Zustand (τ = maximal etwa 10¹ sec) führten im Hinblick auf die außerordentlich lange Lebensdauer (τ = ca. 10⁴ sec) und die paramagnetischen Eigenschaften des „angeregten Zustandes“ von β -TKN zur Ansicht, daß der Lichtreaktion eine Radikalbildung in fester Phase⁷ zugrunde liegt. Die allgemeinen theoretischen Vorstellungen und experimentellen Resultate über das Auftreten von Radikalen ergaben als neue Arbeitshypothese, daß durch die Lichteinwirkung ein Cl-Atom am tetraedrischen C-Atom abgespalten wird (s. Abb.).

* 4 weitere Grenzstrukturen mit dem radikalischen Elektron an C-Atomen sind noch an der Resonanz beteiligt.

¹ W. MARCKWALD, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **30**, 140 [1899]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 381 [1918].

² H. STOBBE, Handw. Naturwiss. 2. Auflage Bd. 7, 999 (1932), Zusammenfassung.

³ F. WEIGERT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24**, 222 [1918].

⁴ A. v. DOBROGOISKI, Dissertation, TH München 1954.

⁵ F. DÖRR u. F. ENGELMANN, Naturwissenschaften **39**, 397 [1952].

⁶ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1205 [1955].

⁷ J. NORMAN u. G. PORTER, Angew. Chem. **67**, 760 [1955].