

EIN KAFFEESÄURE ENTHALTENDES PROTEID AUS UMBELLIFERENFRÜCHTEN.

C. H. Brieskorn und A. Mosandl

**Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Würzburg**

(Received in Germany 1 December 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

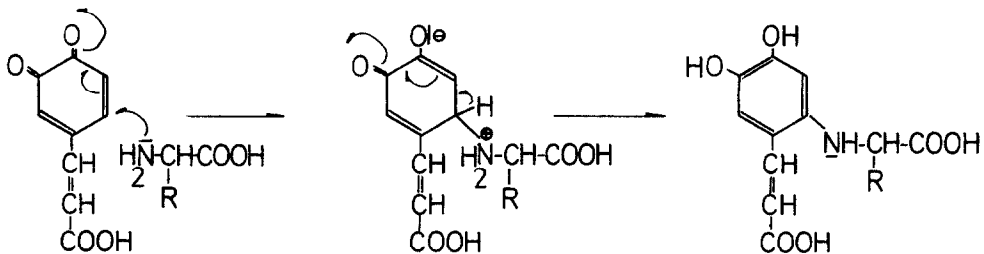
Aus den Früchten von Anis und Kümmel haben wir ein wasserlösliches, hellbraunes Proteid isoliert. Es ist sowohl in frischen als auch in gelagerten Früchten enthalten. Sein Molekulargewicht beträgt, über die Ultrazentrifuge bestimmt, 30 000. Der isoelektrische Punkt liegt bei pH = 4,2. Am Aufbau der elektrophoretisch einheitlichen Substanz sind 16 Aminosäuren beteiligt. Sowohl saure als auch alkalische Hydrolyse des Eiweißstoffes führt zu schwarzbraunen, unlöslichen Polymerisationsprodukten. Dieses Verhalten deutet auf eine phenolische Natur des Nicht-Protein-Anteils hin. In Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen (1) können wir diesem Bestandteil Kaffeesäurestruktur zuschreiben.

Unser Interesse ist seitdem auf die Art der chemischen Bindung zwischen Proteid und Phenol gerichtet:

Der enzymatische Abbau des Proteids (2) mit Pronase und Subtilisin A bietet keinen Weg, den phenolischen Bestandteil zu isolieren; es tritt ein braunes Restpeptid auf, das wasserlöslich bleibt. Danach ist der Nicht-Protein-Anteil offensichtlich nicht säureamidartig am N-terminalen Ende des Peptids fixiert,

Der Abbau mit methanol. Hydroxylamin, methanol. und wasserfreiem Hydrazin (3) wirkt reduktiv hydrolysierend auf das Proteid. Nach Methylierung dieser Hydrolyserückstände ist weder die Hydroxamsäure noch das Hydrazid der 3,4-Dimethoxyzimtsäure nachweisbar. Damit kann die Möglichkeit einer säureamidartigen Bindung zwischen Phenolcarbonsäure und N-terminaler Aminosäure ausgeschlossen werden.

Reduktive Spaltung des Proteids mit Na-Amalgam bzw. NaBH_4 unter O_2 -freiem Stickstoff liefern nach Abtrennung der Aminosäuren ein phenolisches Substanzgemisch. Es liegen Substanzen vor, die neben einer o-Diphenolgruppierung eine aromatische Aminogruppe tragen. Diese dürfte aus einer Aminosäure des Proteinanteils stammen, der damit direkt an den aromatischen Kern gebunden sein muß. Um diese Annahme zu beweisen, sind wir mit Modellversuchen beschäftigt, auf präparativem Wege das Chinon der Kaffeesäure in einer nucleophilen 1,4-Addition (4) (5) mit Aminosäuren zur Reaktion zu bringen:



Auf diese Untersuchungen möchten wir hinweisen, nachdem W. S. Pierpoint (6) kürzlich über Reaktionen von Aminosäuren mit den enzymatisch erzeugten Chinonen der Chlorogen- und Kaffeesäure berichtet hat. Definierte Verbindungen sind bei diesen Versuchen nicht isoliert worden.

Literatur:

- 1) P. Hagen, "Eigenschaften und Zusammensetzung eines Proteids der Anisfrucht" Dissertation Univ. Würzburg 1968
- 2) H. U. Bergmeyer, "Methoden der enzymatischen Analyse" Verlag Chemie Weinheim 1962
- 3) S. Akabori, Bull. Chem. Soc. Japan 25, (3), 214 (1952)
- 4) H.W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler, S. Mohrmann, R. Gritzky, H. Heidepriem, B. Pankow, Angew. Chem. 76, 313 (1964)
- 5) L. Horner, K.H. Teichmann, K.-H. Weber, E. Geyer, Chem. Ber. 98, 1233 (1965)
- 6) W. S. Pierpoint, Biochem. J. (1969) 112, 609

Wir danken: Herrn Professor Dr. G. Hartmann, Biochem. Inst. der Universität Würzburg, für die Ausführung der UZ-Läufe.

Herrn Professor Dr. H. Fasold, Physiolog. Chem. Inst. der Universität Frankfurt/Main, für die Ausführung der Aminosäureanalysen.