

Die katalytischen Eigenschaften einiger Zucker in homogener Lösung

Die von uns in den letzten Jahren bearbeitete homogene Lösungskatalyse in Redoxsystemen hat mehrfach praktische Anwendung gefunden¹. So konnten verschiedene Penicilline² als Redoxkatalysatoren geprüft und zu ihrer Unterscheidung eine Schnellmethode auf dieser Grundlage ausgearbeitet werden. Gute Dienste leisteten dabei bestimmte Promotorionen, die die peroxydatische Entfärbung einer Indigocarminlösung wirksam förderten. Letztere Testlösung gehört zu den empfindlichsten Substraten dieser Art und wurde auch diesmal zur Prüfung der katalytischen Eigenschaften einiger Zucker verwendet. Fe³⁺ erwies sich in Spuren Mengen als ausgezeichneter Aktivator, während sich das sonst bevorzugte³ Co²⁺ hier indifferent verhielt. Man versetzt 25 mg Zucker in 25 cm³ Wasser bei 37° mit 1 cm³ Fe(NO₃)₃-Lösung bestimmter Konzentration, sodann mit 25 cm³ H₂O₂ (1,2 prozentig) und schliesslich mit 10 cm³ Indigocarminlösung (= 3,3 mg Farbstoff) und bestimmt nach gutem Durchmischen die Entfärbungszeit bei 37°.

Peroxydatische Indigocarminentfärbung bei 37° in Gegenwart einiger Zucker und bei Zusatz der nachstehenden Ionen. Angegeben ist die Entfärbungszeit in min

Zucker/ Metallion	Fe ³⁺ 0,1 mg	Fe ³⁺ 0,01 mg	Co ²⁺ 1 mg	–
Glukose	4	19	26	27
Fruktose	–	16	–	48
Laktose	–	12	–	22
Maltose	–	11	–	32
Saccharose	–	14	–	23
–	40	520	570	580

Sämtliche untersuchten Hexosen sowie auch die betr. Bisaccharide sind gute peroxydatische Katalysatoren, deren Wirkung sogar noch durch 0,01 mg Fe³⁺ bedeutend verstärkt wird (siehe Tabelle). Die beste Wirkung zeigen Laktose und Saccharose, die verhältnismässig schwächste die Fruktose. Dass die Zucker tatsächlich Katalysatoren sind, wird daraus wahrscheinlich, dass man in derselben Versuchsprobe bei gleichbleibender Zuckermenge immer neue Portionen von Indigocarmin entfärben kann, wobei nicht die Masse des Katalysators, sondern die Zahl seiner aktiven Zentren dabei ausschlaggebend ist. Man wird daher annehmen dürfen, dass gewisse OH-Gruppen der Zucker als Wirkgruppen fungieren, an welchen nach Deformierung der H₂O₂-Molekel und Bildung von HO- und HO₂-Radikalen die katalytische Reaktion ausgetragen wird. Der Mechanismus wurde bereits in anderem Zusammenhang ausführlicher besprochen⁴.

Summary. Different sugars catalyze the peroxydatic decoloration of indigocarmin. Trace amounts of Fe³⁺ ions accelerate this reaction.

A. KRAUSE,
mitbearbeitet von
P. METENIOWSKI und E. KUKIELKA

Institut für Anorganische Chemie der Universität Poznan (Polen), 6. November 1963.

¹ A. KRAUSE et al., *Z. anorg. allg. Chem.* **319**, 12 (1962); *Z. physikal. Chem. N.F.* **35**, 65 (1962).

² A. KRAUSE und C. SMARZ, *Biochem. Z.* **335**, 217 (1961).

³ A. KRAUSE et al., *Naturwissenschaften* **49**, 347 (1962); *Fundamenta baln. bioclimat.* **3**, 203 (1963).

⁴ A. KRAUSE, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 1982 (1936); *Poznanskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, prace Komisji Mat.-przyrodniczej, Ser. A.V.* **3**, 169 (1948); *Z. anorg. allg. Chem.* **307**, 229 (1961); A. KRAUSE und M. BLAWACKA, *Naturwissenschaften* **49**, 104 (1962).

The Occurrence of Arachidonic and Related Acids in Plants¹

In contrast to the accepted view that arachidonic acid is restricted to animals and unicellular photosynthetic organisms, but does not occur in higher forms of plant life²⁻⁴, we have found it as a constituent of the lipids of mosses and ferns at a significant percentage. Arachidonic acid is associated in these materials with other polyenoic acids which are characteristic for animal lipids. The discovery of this group of acids in plants warranted verification by detailed study.

Arachidonic acid was found in several ferns, including *Onclea sensibilis*, *Osmunda claytoniana*, *Adiantum pedatum* and *Matteucia struthiopteris*, when the fatty esters were prepared from lipids of these materials and subjected to gas-liquid chromatography (GLC). Besides establishing the presence of arachidonate by GLC retention times⁵, the identity as 5,8,11,14-eicosatetraenoate was verified for *Adiantum p.* after collecting 5 mg of the substance from the pertinent peak of GLC. The ester was subjected

to hydrogenation-GLC which verified the predicted chain length and to ozonization-hydrogenation-GLC which established the expected end fragments of the unsaturated ester.

The fatty acids of several individual mosses contained between 10% and 35% arachidonic acid. For a larger scale preparation, about 1 kg of mixed mosses consisting mainly of *Brachythecium* and *Mniun* were harvested,

¹ This work has been supported by a research grant from the National Institutes of Health (USPHS AM-05165) and by The Hormel Foundation.

² F. B. SHORLAND in *Comparative Biochemistry*, vol. III (Eds. M. FLORKIN and H. S. MASON, Academic Press, New York 1962), p. 1.

³ H. J. DEVEL JR., *The Lipids*, vol. III (Interscience Publishers, New York 1957), p. 828.

⁴ T. P. HILDITCH, *The Chemical Constitution of Natural Fats*, 3rd ed. (Chapman & Hall, London 1956), p. 146.

⁵ H. SCHLENK, J. L. GELLERMAN, and D. M. SAND, *Anal. Chem.* **34**, 1529 (1962).