

**ÜBER DIE ANHYDRISIERUNG VON AMINOSÄUREN
UND PEPTIDEN. (EINE ANTWORT AN
HERRN ABDERHALDEN.)**

Von Keita SHIBATA.

Eingegangen am 14. Dezember 1925. Ausgegeben am 28. Januar 1926.

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz⁽¹⁾ hat Herr Abderhalden unter Bezugnahme auf meine Veröffentlichung⁽²⁾ über den Glycerin-Abbau der Eiweisskörper folgendes geschrieben: „Shibata glaubt, dass die Anwendung von Glycerin jede sekundäre Umlagerung ausschliesse.....“ und knüpfte daran die Beschreibung seiner Versuche über die Anhydridbildung aus einigen Di- und Tripeptiden durch Erhitzen mit Glycerin an. Es lag mir ganz fern eine ebensolche Behauptung aufzustellen, sodass ich genötigt bin, im folgenden einige Zeilen der Klarlegung der Sache zu widmen.

Was Herrn Abderhalden zur obigen unzutreffenden Bemerkung veranlasste ist wahrscheinlich folgender Satz⁽³⁾ in meiner Mitteilung: „Da die oben beschriebene Methode⁽⁴⁾ jede Möglichkeit der Hydrolyse ausschliesst, so ist es gar nicht an sekundäre Entstehung der Anhydride aus Aminosäuren

(1) Emil Abderhalden u. Ernst Schwab: Z. physiol. Chem., 148, 254. (Oktober 1925.)

(2) Keita Shibata: Acta Phytochimica, 2, 39. (April 1925.)

(3) Daselbst, 43.

(4) d.h., Depolymerisierung der Proteine durch Erhitzen mit wasserfreiem Glycerin.

und Peptiden zu denken.“ Wie leicht ersichtlich, wollte ich damit meinen, dass die Anhydride nicht erst aus hydrolytisch abgespaltenen Aminosäuren und Peptiden hervorgegangen sind, sondern vorgebildet in Proteinkörper existieren müssen. Derselbe Gedankengang liegt bekanntlich auch der Isolierung der Polysaccharidgrundkörper durch Glycerinabbau zu Grunde.

Die interessante Beobachtung Maillards über die Anhydridbildung aus Aminosäuren durch Erhitzen im Glycerin wurde bereits von mir bei der Darstellung von eiweissähnlichen kolloiden Polymeren benutzt, wie in meiner oben zitierten Mitteilung angegeben.⁽¹⁾ Weiterhin sind die Versuche zur Herstellung verschiedener Diketopiperazinderivate nach der Maillard-schen Methode schon lange von Dr. Teiichi Asahina in Angriff genommen, mit dem Zweck, die Identifizierung und Kennzeichnung der Proteingrundkörper zu erleichtern.

Selbstredend führen ich und meine Mitarbeiter weitere Untersuchungen in der schon angekündigten Arbeitsrichtung ungestört aus.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nochmals kurz auf die oben erwähnten eiweissähnlichen Substanzen hinweisen, die beim Erhitzen des Aminosäurengemisches mit wenig Glycerin entstehen.⁽²⁾ Die betreffende Substanz wird, wie schon angegeben,⁽³⁾ aus der alkoholischen Glycerinlösung beim Zusatz von kleinen Mengen von Oxyden, Neutralsalzen (Chloriden, Nitraten, Acetaten) sowie gewissen Komplexsalzen der Erdalkalimetalle⁽⁴⁾ in voluminösen Flöckchen niedergeschlagen, und durch Waschen mit abs. Alkohol und Trocknen im Vakuum in der Form eines hellgelben amorphen Pulvers gewonnen. Die Substanz ist im Wasser spielend leicht löslich, enthält keine freie Aminosäuren, gibt nicht nur verschiedene Farben-,

(1) Dort (S. 45) schrieb ich: „Die oben dargestellten Versuche kann man auch mit freien Aminoäuren anstellen, da die letzteren, wie Maillard nachwies, beim Erhitzen im Glycerin in Anhydride übergeführt werden und dabei aus dem Gemisch zweier Aminosäuren auch ein ‚gemischtes‘ Anhydrid entsteht.“ Dass die Peptide dabei wie Aminosäuren verhalten, ist ja von vornherein zu erwarten.

(2) Die Association (Polymerisation) und Deassociation der Anhydride im Glycerin stellen gewissermassen einen reversiblen Vorgang dar, der sich nach Konzentration, Temperatur und anderen Faktoren richten.

(3) K. Shibata: loc. cit., 45.

(4) Die Salze von Schwermetallen (Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd, Cu, Ag, Hg) und Lanthan lassen sich ebensogut wie die von Erdalkalien dazu verwenden, aber die entstehenden Produkte sind oft im Wasser schwer oder kaum löslich. Die Verbindungen von Alkalimetallen sowie Mg, Be, Al u.a. sind nicht zum Versuch brauchbar.

sondern auch Fällungsreaktionen der Proteinkörper. Die prozentische Zusammensetzung variiert freilich nach dem Mengenverhältnisse der angewandten Aminosäuren. Der Aschengehalt der Präparate lässt sich auf Anlagerungsverbindungen der Metallsalze mit den polymeren oder assoziierten Anhydriden⁽¹⁾ schliessen. Aber die Substanzen können von Metallen weitgehend befreit werden, indem man, z. B., die letzteren in ammoniakalischer Lösung als Karbonate ausfällt, und aus dem Filtrat gewinnt man durch Alkoholfällung eine beinah aschefreie Substanz zurück. Die Entstehungsbedingungen und Eigenschaften dieser künstlichen pepton- oder albumoseartigen Substanzen werden a.a.O. näher beschrieben.

Botanisches Institut,
Kaiserliche Universität, Tokyo.

(1) Oder deren tautomeren Formen.