

Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren I

VON KURT HEYNS und KONRAD PAVEL

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 12 b, 97—109 [1957]; eingegangen am 27. November 1956)

Die thermische Behandlung von Glycin (bei 260—280°) führt in der Hauptsache zur Bildung einer schwarzen Substanz, die als „Thermo-melanoid“ bezeichnet wird. An niedermolekularen Umwandlungsprodukten konnten folgende Verbindungen nachgewiesen werden:

DL-Alanin, Glycylglycin, Asparaginsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure. Die Bildung von α -Aminobuttersäure wurde wahrscheinlich gemacht.

An flüchtigen Verbindungen wurden Wasser, Ammoniak, Blausäure und Kohlendioxyd nachgewiesen.

Das Verhalten anderer Aminosäuren bei der thermischen Behandlung wird mit dem des Glycins verglichen.

Mit den nachstehend beschriebenen Untersuchungen über die bei der thermischen Behandlung von Aminosäuren, insbesondere von Glycin, entstehenden Umwandlungsprodukte stehen folgende allgemeine Beobachtungen in Zusammenhang:

1. In der Natur verbreitet kommen große Mengen braunschwarzer Substanzen organischen Ursprungs vor (Humusstoffe, Steinkohlen, Braunkohlen, Asphalt, Melanine u. a.).

2. Chemische Reaktionen an organischen Substanzen führen nicht selten zur Bildung von braunschwarz gefärbten Produkten bzw. Nebenprodukten (saure Hydrolyse von Eiweißstoffen, die sogen. Bräunung, Maillard-Reaktion, Oxydation von Polyphenolen und Aminophenolen u. a.).

3. Überhitzung vieler organischer Substanzen führt zu braunschwarzen Produkten („Verkohlung“, Brat- und Röstvorgänge bei Nahrungsmitteln, Melasse u. a.).

Über die Struktur und den Bildungsmechanismus derartiger „dunkler“ Stoffe ist bisher wenig bekannt. Eine Einteilung nach den vorstehenden Gesichtspunkten ergäbe drei Stoffgruppen. Zur ersten Gruppe gehörten dann hauptsächlich die sogenannten „natürlichen“ Huminstoffe, zur zweiten die Melanoidine, gewisse „Humine“ und die „synthetischen“ Huminsäuren; die dritte Gruppe umfaßte alle durch thermische Einflüsse gebildeten „dunklen

Stoffe“. Eine klare Unterscheidung ist bisher kaum möglich, so daß sich die Bereiche überschneiden. Gemeinsame Merkmale dieser Stoffgruppen sind u. a.: Löslichkeit in verdünnten Alkalihydroxyden mit tief braunschwarzer Farbe, Fällbarkeit durch Mineralsäuren aus diesen Lösungen, ein Gehalt an löslichen gelb bis rotbraun gefärbten Begleitstoffen, die in Lösung oft eine lebhafte blaue Fluoreszenz zeigen, schließlich das Aussehen im festen trockenen Zustand. Äußerlich läßt sich kaum unterscheiden zwischen einer Huminsäure, einem Melanoidin, „verkohlten“ Kohlenhydrat, Polyphenol-Oxydationsprodukt und so weiter.

Über die Huminstoffe und die Melanoidine folgen noch einige Angaben, soweit sie im Zusammenhang mit der vorliegenden Untersuchung von Belang erscheinen.

Huminstoffe

Als Huminstoffe im weitesten Sinne bezeichnet man alle durch Zersetzung organischer Materie entstandenen braunschwarz bis gelbbraun gefärbten Stoffe bisher unbekannter Art. (Humus ist dagegen eine Bezeichnung für die Gesamtheit aller organischen Stoffe des Bodens, die keine aktiven Lebensvorgänge zeigen. Bisweilen werden in diesem Begriff auch mineralische Komponenten einbezogen.) Untersuchungen über die Huminstoffe als Bestandteile von Kohle, Braunkohle und Torf gehen bis in die Anfänge der klassischen Chemie zurück, ohne daß bisher befriedigende Erkenntnisse über ihren Aufbau vorliegen. Im Zusammenhang mit den Theorien

¹ W. ELLER u. Mitarbb., Brennstoff-Chem. 2, 129 [1921]; 3, 49, 55 [1922]; 6, 55 [1925]; 7, 17 [1926]; Liebigs Ann. Chem. 431, 133, 162, 177 [1923]; 442, 160 [1925]; F. FISCHER u. H. SCHRADER, Brennstoff-Chem. 2, 37, 216 [1921]; 3, 65 [1922]; 5, 132 [1924]; 7, 155 [1926]; Ges. Abh. z. K. d. Kohlen Bd. VI, S. 523, 1923 sowie Bde. VII bis IX; W. FUCHS u. Mitarbb., Brennstoff-Chem. 8, 73, 101, 173, 187 [1927]; 9, 153 [1928]; 10, 303 [1929]; 12, 251, 266 [1931]; 32, 18 [1951]; Angew. Chem. 41, 852 [1928]; 44, 111 [1931]; Kolloid. Z. 49, 47 [1929]; Liebigs Ann.

Chem. 478, 267 [1930]; Chemiker-Ztg. 76, 61 [1952]; Naturwissenschaften 42, 29 [1955]; K. G. JONAS, Angew. Chem. 34, 289, 373, 374 [1921]; Brennstoff-Chem. 3, 52 [1922]; J. MARCUSSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 542 [1921]; 58, 869 [1925]; Angew. Chem. 35, 165 [1922]; 37, 917 [1924]; 38, 339 [1925]; 39, 898 [1926]; 40, 48 [1927]; H. TROPSCH, Naturwissenschaften 15, 474 [1927]; Brennstoff-Chem. 9, 6 [1928]; A. SCHELLENBERG, Brennstoff-Chem. 2, 384 [1921]; H. WEYLAND, Naturwissenschaften 15, 327, 625 [1927].

der Kohlenentstehung¹ sowie mit Fragen der Bodenforschung und Pflanzenernährung waren die Huminstoffe weiterhin Gegenstand zahlreicher Untersuchungen².

Unter den Huminstoffen sind es die Humin-Säuren³, denen eine erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet wird. Es sind die durch verdünnte Alkalihydroxyd-Lösungen oder Salzlösungen (NaF, Alkaliphosphate u. a.) extrahierbaren Anteile der Huminstoffe. In getrocknetem Zustand bilden sie braunschwarze Pulver oder schwarze, anthrazitähnlich glänzende, spröde Massen, für die eine kristalline Struktur bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Für den sauren Charakter sind Carboxyl- und phenolische Hydroxyl-Gruppen verantwortlich. Sie bilden in Wasser leicht lösliche Alkali- und Ammoniumsalze, dagegen schwerlösliche Salze mit mehrwertigen und den Schwermetallen. Mol.-Gew.-Bestimmungen führten zu Werten um 1000 bis 1500, die zwischen denen von niedermolekularen und ausgesprochen makromolekularen Substanzen liegen. Oberhalb 80° C beginnen sie, Wasser und CO₂ abzuspalten und verlieren bei höheren Temperaturen ihre Alkalilöslichkeit teilweise oder ganz. Alkalische Lösungen von Huminsäuren sind gegen oxydative Einflüsse empfindlich. Abbauversuche führten nur zu kleinen Bruchstücken wie CO₂, Oxalsäure, Maleinsäure, Benzolpolycarbonsäuren u. a., die keine Rückschlüsse auf den Bau der Gesamtmolekeln zuließen. Die Elementaranalyse liefert etwa folgende Werte:

C 57–64%; H 4–5%; O 27–30%;
N 1–9% (meistens 1–3%).

Stickstoff wurde beim Abbau nur als Ammoniak gefunden, weswegen behauptet worden ist, daß der Stick-

stoff kein echter Bestandteil der Huminsäuren sei, sondern als adsorptiv gebundenes Ammoniak vorliegt [s. jedoch l. c.⁴].

Bräunungsreaktionen/Melanoidine

Unter „Bräunung“ (browning reaction) versteht man Verfärbungen, die bei Lagerung, Trocknung, Röstung, Fermentierung und Konservierung biologischer Materialien mehr oder weniger erwünscht in Erscheinung treten und wobei es sich vorwiegend um folgende Reaktionstypen handelt:

1. eine Carbonyl-Amino-Reaktion,
2. eine Caramelisierung und
3. eine oxydative Bräunung.

Als erstgenannter Reaktionstyp ist die Maillard-Reaktion, ursprünglich nur die Reaktion zwischen Aminosäuren und reduzierenden Zuckern, allgemeiner bekannt⁵. Unter Auswertung einer umfangreichen Literatur hat 1953 HODGE⁶ versucht, den Ablauf des komplizierten Reaktionsgeschehens zu deuten. Die Endprodukte der Reaktion bezeichnet man als Melanoidine, die in vieler Hinsicht Ähnlichkeiten mit den Huminsäuren aufweisen. Sie wurden deshalb von einigen Autoren als Vorstufen der Huminsäuren in der Natur angesehen⁷. Im Gegensatz zu den meisten Huminsäuren sind die Melanoidine stets stickstoffhaltig. Als Modell für die Maillard-Reaktion und die Melanoidinbildung dient neben zahlreichen anderen Kombinationen häufig die Reaktion zwischen Glycin und Glucose in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur. Aus Aminosäuren und ihren Derivaten entstehen gleichfalls farbige Umwandlungsprodukte von Melanoidincharakter⁸.

² W. FLAIG u. Mitarbb., *Angew. Chem.* **62**, 453 [1950]; *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **51**, 193 [1950]; **52**, 1 [1951]; **57**, 42, 57 [1952]; *Liebigs. Ann. Chem.* **575**, 231 [1952]; C. R. KINNEY u. Mitarbb., *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* **39**, 925 [1947]; **42**, 2525 [1950]; *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 284 [1947]; **72**, 556, 559 [1950]; **74**, 57 [1952]; *Fuel* **27**, 168 [1948]; M. M. KONONOVA u. Mitarbb., *C. A.* **43**, 7085 [1949]; *C. 1950 II*, 2725, 1951 I, 1516; T. A. KUCHARENKO, *C. A.* **41**, 404 [1947]; **43**, 660 [1949]; **47**, 7757, 8037 [1953]; *C. 1951 I*, 2599, 1952, 1017; W. LAATSCH u. Mitarbb., *Forsch. u. Fortsch.* **21/23**, 84 [1947]; *Beitr. Agrarwiss.* **3**, 3 [1948]; *Z. Acker- u. Pflanzenbau* **91**, 419 [1950]; *Landwirtsch. Forsch.* **2**, 38 [1950]; *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **53**, 20 [1952]; *Dynamik d. mitteleurop. Mineralböden*, 3. Aufl., Dresden u. Leipzig 1954; F. SCHEFFER, E. WELTE u. O. V. PLOTHO, *Naturwissenschaften* **37**, 321 [1950]; *Landwirtsch. Forsch.* **1**, 81, 190 [1950]; *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **48**, 250 [1950]; **51**, 212 [1950].

³ R. JODL, *Brennstoff-Chem.* **23**, 259 [1942]; *Braunkohle* **41**, 545 [1942]; S. ODÉN, *Kolloidchem. Beih.* **11**, 75 [1919]; E. WELTE, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **56**, 105 [1952]; **57**, 142 [1952]; *Naturwissenschaften* **41**, 213, 334 [1954]; *Angew. Chem.* **67**, 153 [1955]; S. W. SOUCI u. Mitarbb., *Brennstoff-Chem.* **18**, 21 [1937]; **22**, 25 [1941]; G. STADNIKOFF u. Mitarbb., *Kolloid-Z.* **47**, 136 [1929]; **71**, 206 [1935]; **80**, 60 [1937]; J. UBALDINI, *Brennstoff-Chem.* **18**, 237 [1937]; **19**, 286 [1938]; *Kolloid-Z.* **81**, 188 [1937].

⁴ W. ELLER u. K. KOCH, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 1469 [1920]; W. ELLER, *Liebigs Ann. Chem.* **442**, 160 [1925]; W. FLAIG, *Angew. Chem.* **62**, 453 [1950]; W. FUCHS u. H. LEOPOLD, *Brennstoff-Chem.* **8**, 73 [1927]; W. LAATSCH, *Forsch. u. Fortsch.* **21/23**, 84 [1947]; W. LAATSCH, J. BAUER u. O. BIENECK, *Landwirtsch. Forsch.* **2**, 38 [1950]; W. LAATSCH, L. HOOPS u. J. BAUER, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **53**, 20 [1951]; G. MICHAEL u. E. WILLBERG, *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* **51**, 105 [1950]; E. TERRES, *Chemiker-Z.* **39**, 73 [1915]; *Angew. Chem.* **48**, 160 [1935].

⁵ L. C. MAILLARD, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **154**, 66 [1912].

⁶ J. E. HODGE, *Agriculture and Food Chem.* **1**, 928 [1953].

⁷ E. DONATH u. A. LISSNER, *Brennstoff-Chem.* **3**, 231 [1922]; C. ENDERS u. K. THEIS, *Brennstoff-Chem.* **19**, 360, 402, 439 [1938]; *Biochem. Z.* **312**, 339 [1942]; L. C. MAILLARD, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* **155**, 1554 [1912]; *Ann. Chimie (9)* **5**, 258 [1915]; **(9)** **7**, 113 [1917]; J. MARCUSON, *Angew. Chem.* **31**, 237 [1918]; W. FRANCIS u. R. V. WHEELER, *J. chem. Soc. [London]* **127**, 2236 [1925].

⁸ K. HEYNS, W. KOCH u. CH. M. KOCH, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **296**, 121 [1954]; K. HEYNS, R. EICHTEDT u. K.-H. MEINECKE, *Chem. Ber.* **88**, 188, 1551 [1955]; K. HEYNS, H. PAULSEN u. H. BREUER, *Angew. Chem.* **9**, 334 [1956].

Reduzierende Zucker, Triosen, Aldehyde, Ketone und Reduktone, die als Carbonyl-Komponenten an Bräunungsreaktionen teilnehmen sollen, sind als Stoffe bekannt, die schon für sich allein unter milden Bedingungen und erst recht bei höheren Temperaturen polymerisieren oder andere tiefgreifende Veränderungen erleiden, wobei nicht selten dunkel gefärbte Produkte auftreten (Caramelisierung). Im Vergleich dazu erweisen sich die Aminoverbindungen im allgemeinen als stabiler, und erst nach Reaktion mit den Carbonyl-Komponenten (Bildung Schiffischer Basen, Amadori-Umlagerung usw.) werden sie in das Geschehen einbezogen⁹.

Bei Aminosäuren findet man allgemein statt eines charakteristischen Schmelzpunktes eine „Zersetzung unter Dunkelfärbung“ bei Temperaturen über 200 bis 300°, zusammenhängend mit dem zwitterionischen Zustand der Moleküle im Gitter, der den Zersetzungspunkt noch vor der Schmelze erreichen läßt. Welche Reaktionsprodukte hierbei entstehen, ist so gut wie völlig unbekannt.

Untersuchungen über das thermische Verhalten der Aminosäuren, im einfachsten Fall des Glycins, sind nicht nur aus dem vorstehend erörterten chemischen Zusammenhang heraus von Bedeutung. Es sei hier vielmehr auf die Beziehungen derartiger Umsetzungen zur Frage einer Veränderung der biologischen Wertigkeit von Nahrungsstoffen sowie auf die bei Verbrennungen auftretenden toxischen Umwandlungsprodukte von Proteinstrukturen hingewiesen. Welche Zusammenhänge sich weiterhin aus den

Ergebnissen unserer Untersuchungen etwa aus dem Gesichtspunkt einer Umkehrung zu den unter den Bedingungen der „Ursynthese“ aus CH_4 , NH_3 , H_2O u. a. entstehenden Aminosäuren aufweisen lassen, wird gesondert zu erörtern sein.

Die thermische Umsetzung und ihre Ergebnisse

Zur Ausführung von Versuchen über das thermische Verhalten von Aminosäuren gingen wir – zunächst unter Einsatz von Glycin – folgendermaßen vor: Die mit Quarzsand vermischte Aminosäure wurde in einer hierzu entwickelten Apparatur (Abb. 1) im Stickstoffstrom über den Schmelzpunkt (260–280°) erhitzt. Die gebildeten Reaktionsprodukte wurden zunächst in einen Rückstand (A) und flüchtige Anteile (B) gemäß Schema I aufgeteilt. Die Umsetzung erwies sich als gut reproduzierbar. Fraktionen, deren Inhaltsstoffe auf andere Weise nicht zu ermitteln waren, wurden papierchromatographisch auf ninhydrin-positive Stoffe und nicht-flüchtige Säuren getestet.

Nichtflüchtige Anteile (Fraktion A)

Das feste „Brenzprodukt“, das im Reaktionsgefäß zurückblieb, wurde entsprechend Schema II für den Standardansatz aufgearbeitet. Es besteht in der Hauptsache aus einer Substanz (A 41), die – intern

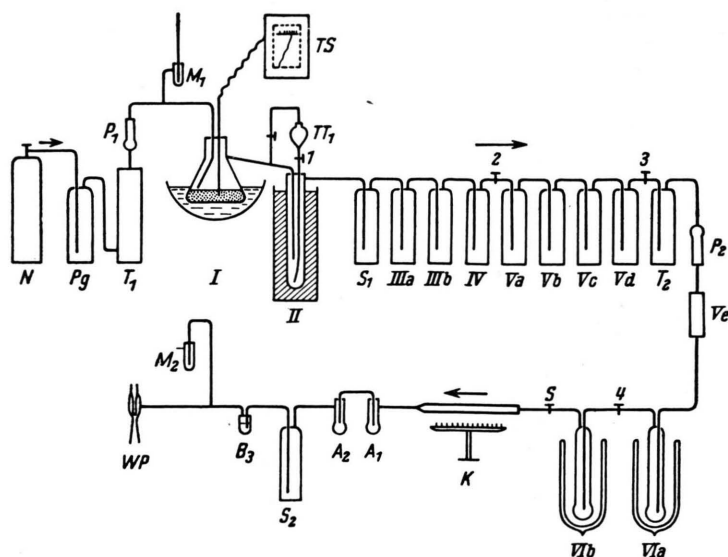


Abb. 1.

Erläuterungen zu Abb. 1 und 2.

N Stickstoffbombe, Pg alkalische Pyrogallol-lösung, T₁ Trockenturm mit Natronkalk, T₂ Waschflasche mit konz. H_2SO_4 , P₁, P₂ P_2O_5 -Röhrchen, M₁M₂ Manometer, zugleich Überdruckventile, TS Temperatur-Linienschreiber, I Reaktionskolben im Metallbad (Wood'sche Legierung), II Destillatvorlage in Eis-Kochsalz, S₁, S₂ Sicherheitsflaschen (leer), III, IIIb Waschflaschen mit je 100 ml 2-n. H_2SO_4 , IV Waschflasche mit 40 ml $n/10\text{-AgNO}_3 + 10\text{ ml } n/1\text{-HNO}_3$, Va–Vd Waschflaschen mit je 100 ml gesätt. Ba(OH)_2 -Lös., Ve Natronasbestrohr, VIa Kühlfalle in Trockeneis-Aceton, VIb Kühlfalle in flüssigem Stickstoff, K Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd, A 1 Absorptionsgefäß mit P_2O_5 , A 2 Absorptionsgefäß mit Natronasbest, Bz Blasen-zähler, WP Wasserstrahlpumpe, TT 1, TT 2 Tropftrichter, 1, 2, 3, 4, 5, 6 u. 7 Hähne, A 1-l-Rundkolben, DN Drucknutsche mit Glasfritte G 3, SF Saugflasche.

⁹ R. R. BALDWIN, J. R. LOWRY u. R. THIESSEN, Food Res. **1**, 107 [1951]; L. E. FRAZIER u. Mitarbb., Food Res. **18**, 91 [1953]; D. K. MECHAM u. H. S. OLCOTT, Ind. Engng. Chem.

39, 1023 [1947]; E. E. RICE u. J. F. FENK, Advances in Food Res. **IV**, **XIII**, 233; P. RIZZO, R. M. DAVIS u. A. M. SMITH, Arch. Pathology **47**, 464 [1949].

als „schwarze Substanz“ bezeichnet — starke Ähnlichkeit mit den Huminsäuren aufweist. Dieses mengenmäßig sich hervorhebende Produkt der „Brenzreaktion“ wird in der folgenden Mitteilung gesondert behandelt. Um diese bisher unbekannten, auf thermischem Wege entstehenden, dunkelfarbenen Produkte weiterhin ansprechen zu können, schlagen wir dafür die Bezeichnung „*Thermo-melanoid*“ vor, mit der Maßgabe, daß das Ausgangsprodukt in den Namen für das jeweils erhältliche Endprodukt durch Zwischenschiebung eingeht, so daß Bezeichnungen wie z. B. „*Thermo-glycin-melanoid*“, „*Thermo-tyrosin-melanoid*“, „*Thermo-gelatine-melanoid*“ entstehen. Während das saure *Thermo-glycin-melanoid* (A 41) nur in konzentrierten Säuren und in wäßrigen Alkalien oder Ammoniak oberhalb eines p_H -Wertes von 6,5 löslich ist, sind alle anderen Fraktionen entweder wasserlöslich, amphoter oder säurelöslich. Im Zuge der im Schema II skizzierten Aufarbeitung fielen mehrere Fraktionen an, die amphotere *Thermo-glycin-melanoid*e enthielten (vor allem A 51 und A 71). Sie bildeten im getrockneten Zustand braune Pulver, die sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in verdünnten Alkalien löslich sind und die bei p_H 4,5 ausflocken. Frisch bereitete ammoniakalische Lösungen enthalten papierchromatographisch keine ninhydrin-positiven Stoffe, aber sehr langsam wandernde Bestandteile schwach saurer Natur. Nach Behandlung mit einem Überschuß von konz. Salzsäure im Bombenrohr bei 110° sind in den wasserlöslichen Anteilen des Hydrolysats neben Glycin noch mindestens zwei weitere, zunächst mit „A“ und „B“ bezeichnete ninhydrin-positive Substanzen papierchromatographisch nachzuweisen, von denen „B“ in späteren Untersuchungen als DL-Alanin identifiziert werden konnte.

Durch vielfach wiederholte Fällungen mit Äthanol und nach Abtrennen der Hauptmenge anorganischer Salze wurde aus der Mutterlauge eines der amphoteren *Thermo-melanoid*e (A 72) eine kristallisierte Substanz erhalten, die sich als Glycin erwies, das mit Spuren DL-Alanin verunreinigt war. Außerdem wurde ein tief braunrot gefärbter Sirup gewonnen (Fraktion a). Dieser wurde durch Ionenaustauscher von den restlichen Salzen befreit und weiter aufgetrennt (s. Schema III).

Nach Absorption basischer Anteile durch Lewatit S 100 wurde ein saures Effluat (a 11) erhalten, aus dem mit Äther Oxalsäure und Bernsteinsäure abgetrennt und isoliert wurden. Eine weitere Säure „N“

erwies sich papierchromatographisch als Fumarsäure. Bei der wäßrigen Phase (a 22) blieben neben Spuren Oxalsäure weitere saure Substanzen zurück, die im Papierchromatogramm in der Nähe des Startpunktes bleiben und bisher nicht identifiziert werden konnten (mit „L“ bezeichnet auf Abb. 3).

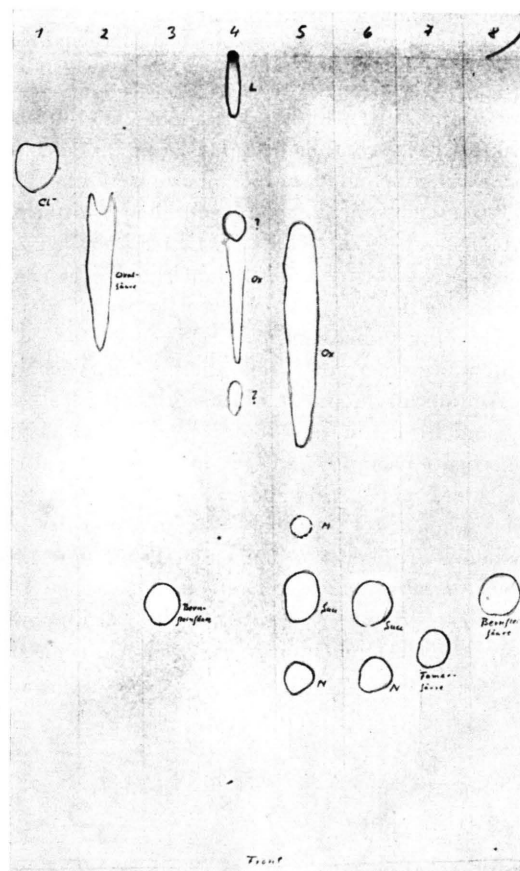


Abb. 3. Papierchromatogramm der Säurefraktionen a 21, a 22 und II 32 (Schemata III und IV). 2043 b; „BE“; 19 h; Bromkresolgrün. 1. NH_4Cl , 2. Oxalsäure, 3. Bernsteinsäure, 4. a 22 wäßr. Lösung, 5. a 21 wäßr. Lösung, 6. II/32 wäßr. Lösung, 7. Fumarsäure, 8. Bernsteinsäure.

Das Eluat der am Austausch adsorbierten basischen Anteile mit 2-n. Ammoniak (a 12) wurde über den schwach basischen Austauscher Lewatit M I weiter aufgetrennt. Das basische Effluat (a 23) wurde durch Einstellen auf p_H 4 mittels 2-n. Salzsäure von einem Gehalt an braun gefärbten amphoteren Stoffen befreit (a 31). Die blanke Lösung a 32 ergab nach wiederholter Behandlung mit dem schwach sauren Austauscher Lewatit CNO unter anderem kristallisiertes Glycin (a 51), in dessen Mutterlauge (a 52)

papierchromatographisch neben Glycin als Hauptbestandteil die mit „A₁“, „A₂“, „B“, „C“, „6 a“ und „6 b“ bezeichneten ninhydrin-positiven Stoffe aufgefunden wurden (vgl. Abb. 4 und 5).

Durch Elution aus dem Papier wurden die Substanzen z. T. getrennt isoliert. „A₁“ wurde kristalli-

zusprechen. Die R_f -Werte der Stoffe 6 a, 6 b = 7? und 8 entsprechen etwa denen von Valin, Norvalin und Leucin (vgl. Abb. 5).

Das saure Eluat von a 12, die Fraktion a 33, liefert einen rotbraunen, zähen Sirup, bei dessen Gewinnung durch Einengen und Wiederaufnehmen mit

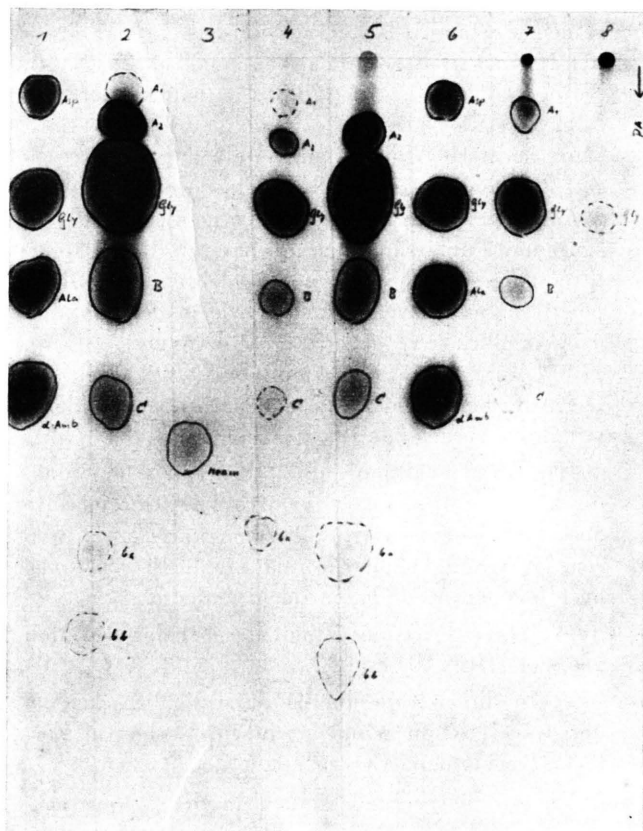


Abb. 4. Papierchromatogramm einiger ninhydrin-positiver Fraktionen. 2043 b; „PA“; 65 h; Ninhydrin. 1. Kontrolle, 2. a 52 wäbr. Lösung, 3. Methylamin-HCl, 4. II/34-Kristallisat, 5. II/34-Mutterlauge, 6. Kontrolle, 7. A 41 HCl-Hydrolysat, 8. A 41 in NH₃-Lösung.

siert erhalten und als Asparaginsäure identifiziert. „A₂“ erwies sich als Glycylglycin und „B“ als DL-Alanin, das ebenfalls kristallisiert erhalten und als Phenylhydantoin identifiziert werden konnte. Die übrigen Substanzen sowie zwei weitere mit „7“ und „8“ bezeichnete (vgl. Abb. 5), die in einem zehnfach größeren Ansatz aufgefunden wurden, konnten bisher wegen der geringen Mengen und der sirupartigen Begleitstoffe nicht einwandfrei isoliert werden. Substanz „C“ ist nach ihrem papierchromatographischen Verhalten als α -Aminobuttersäure an-

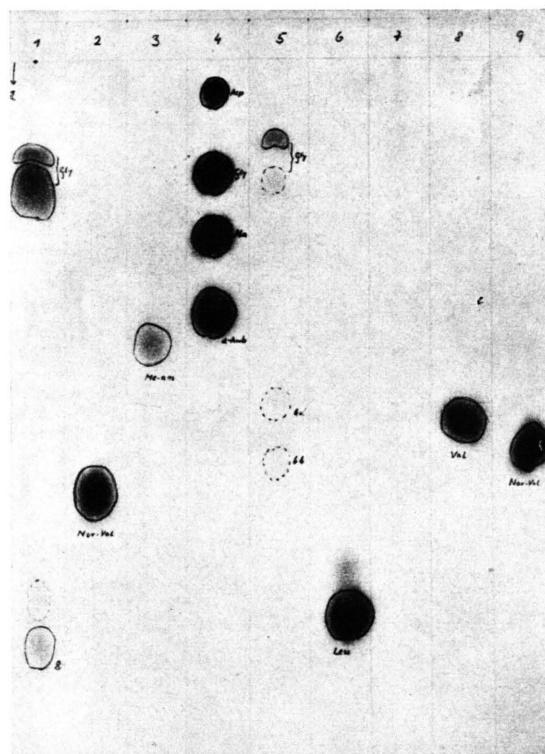


Abb. 5. Papierchromatogramme von Eluaten einiger Ausschneide-Chromatogramme. 2043 b; „PA“; 65 h; Ninhydrin. 1. Eluat Streifen 8, 2. Norvalin, 3. Methylamin-HCl, 4. Kontrolle, 5. Eluat Streifen 6, 6. Leucin, 7. ?, 8. Valin, 9. Norvalin.

Wasser eine Fällung (a 34) erhalten wird, die ebenso wie die oben bereits erwähnte Fällung a 31 ein amphoterer Thermo-melanoid darstellt. Beide Substanzen verhalten sich ähnlich wie die in der Aufarbeitung nach Schema II gewonnenen amphoterer Thermo-melanoide. Sie stellen hellbraune Pulver mit amphoterem Löslichkeitsverhalten dar, die nach Hydrolyse mit konz. Salzsäure laut Papierchromatogramm die ninhydrin-positiven Stoffe „A₁“ und „B“, also Asparaginsäure und Alanin neben Glycin enthalten.

Alle gelb bis rotbraun gefärbten Fraktionen zeigen in verdünnten Lösungen eine ziemlich lebhaft Fluoreszenz, die im Tageslicht gelbgrün, im UV-Licht einer Analysenlampe hellblau bis weißlich erscheint. Papierchromatogramme derartiger Fraktionen weisen eine erhebliche Zahl von fluoreszierenden Flecken von gelber, blauer und blauvioletter Färbung auf. Eine Isolierung einzelner fluoreszierender Substanzen gelang bisher nicht (vgl. Abb. 6).

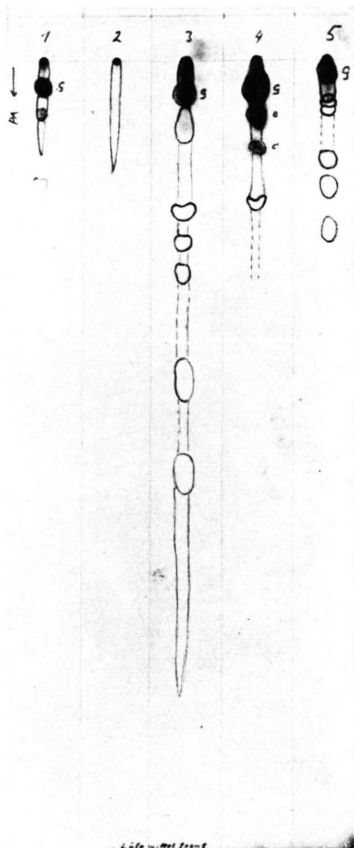


Abb. 6. Chromatogramme von Fraktionen mit fluoreszierenden Inhaltsstoffen. Die unter der UV-Lampe fluoreszierenden Bereiche sind umrahmt eingezeichnet. Die ausgefüllten bzw. schraffierten Flecke sind mit Ausnahme der Startpunkte bei dem Streifen 1 und 2 mit Ninhydrin angefärbte Stoffe. 2043 b; „PA“; 19 h; Ninhydrin UV. 1. A 41 HCl-Hydrolysat, 2. A 41 in NH_3 -Lösung, 3. a 33 wäßr. Lösung, 4. II/34-Mutterlauge, 5. a 22 wäßr. Lösung, G=Glycin.

Flüchtige Anteile (Fraktion B)

I. Das im Reaktionsgefäß abgeschiedene Sublimat, von dem nur wenige Milligramme isoliert wurden, bestand zu etwa gleichen Teilen aus Glycin und 2,5-Dihydroxopiperazin. In einer wäßrigen Lösung des Sublimats wurde papierchromatographisch nach Ry-

don und Smith¹⁰ eine unbekannte Substanz mit größerem R_f -Wert als 2,5-Dihydroxopiperazin gefunden.

II. Das „Destillat“ war ein Kondensat aus den flüchtigen Anteilen, das bei -15° in der Vorlage II (s. Abb. 1) abgeschieden worden war. Es bildet eine etwas ölig fließende, gelblich-rosa gefärbte Flüssigkeit mit starkem Geruch nach Ammoniak und unreinem Acetamid. Diese Fraktion besteht zum größten Teil aus Wasser neben Ammoniak und CO_2 . In geringer Menge ist HCN darin enthalten oder eine Substanz, die durch Einwirkung verdünnter Salzsäure leicht HCN abspaltet. Bei einem größeren Ansatz konnten Essigsäure, Bernsteinsäure und Methylamin in geringen Mengen isoliert sowie Ameisensäure und Fumarsäure nachgewiesen werden. Papierchromatographisch wurden die gleichen ninhydrinpositiven Substanzen gefunden wie in der Fraktion a 52, nämlich „A₁“ (Asp), „A₂“ (Glygly), Glycin, „B“ (Ala), „C“, „6 a“ und „6 b“ (vgl. Abb. 4). Die Aufarbeitung der Fraktion nach dem Standardverfahren veranschaulicht Schema IV.

III. Diese Fraktion enthält fast nur Ammoniak, das aus dem Stickstoffstrom durch 2-n. Schwefelsäure absorbiert worden war. Außerdem waren noch Spuren HCN und papierchromatographisch nachweisbare Mengen Methylamin darin enthalten.

IV. Diese Fraktion enthält das bei der Reaktion gebildete HCN als AgCN .

V. In dieser Fraktion ist ausschließlich das bei der Brenzreaktion gebildete und nicht schon in Vorlage II gebundene CO_2 erfaßt.

VI. An dieser Stelle hätten in der „Brenzreaktion“ gebildete flüchtige Kohlenwasserstoffe gefunden werden müssen. Der Inhalt der zu diesem Zweck eingeschalteten Gasfallen wurde ir-spektrographisch untersucht. Außer durch Spuren Wasser und CO_2 erzeugte sehr schwache Banden konnten aber keine weiteren aufgefunden werden, die auf die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen hätten schließen lassen.

VII. In der Reaktion gebildeter Wasserstoff und Kohlenmonoxyd hätten in dieser „Fraktion“ sich durch eine Gewichtszunahme der Absorptionsgefäße bemerkbar machen müssen. Die tatsächlich gefundenen Gewichtsunterschiede waren aber so gering, daß sie nicht auf einem Vorhandensein der genannten Gase im Reaktionsprodukt beruhen konnten.

¹⁰ H. N. RYDON u. P. W. G. SMITH, Nature [London] **169**, 922 [1952].

Subst.	Temp. [°C]	Einwaage [g]	Gewichts- verlust [%]	% der Ausgangsmenge im flüchtigen Anteil N CO ₂		Wasser [mg]	HCN	Mole N Mole CO ₂	Bemerk.
1. Gly	280	2	46,3	25,6	12,8	660	ja	2,0	1
2. Ala	310	2	48,0	19,2	20,1	—	ja	0,95	2, 3
3. n-Leu	340	2	68,5	58,2	54,4	136	wenig	1,07	4
4. α -Ala	310	2	40	40,0	30,8	191	nein	1,3	5
5. Tyr	330	2	45	35,8	34,1	—	nein	1,04	6
6. Gelat	300	2	24	64,6 mg	107,9 mg	223	ja	1,88	7, 2,

Tab. 1. Verhalten verschiedener Aminosäuren bei der Brenzreaktion.

Bemerk.: 1. 0,71 g alkalilösl., säureunlösl. schwarzer Rückstand. 2. Silbercyanidniederschlag braun gefärbt, Reduktion zu Ag? 3. Rückstand nur teilweise in Alkali löslich. 4. Gelber Rückstand, unlöslich in Alkali. 5. Brauner Rückstand, unlöslich in Alkali. 6. Schwarzbrauner Rückstand, unlöslich in Alkali. 7. 0,38 g alkalilösl., säureunlösl., schwarzer Rückstand.

Das thermische Verhalten anderer Aminosäuren

Zur Orientierung, ob die beim Glycin erhaltenen Ergebnisse Rückschlüsse auf andere Aminosäuren zulassen, wurden vergleichende Untersuchungen angestellt. Der große Zeitaufwand einer vollständigen Aufarbeitung nach dem beim Glycin angewandten Schema zwang zunächst zur Beschränkung auf einige Gesichtspunkte.

Die Tab. 1 gibt eine Übersicht einiger Ergebnisse. Es geht daraus hervor, daß unter den gewählten Aminosäuren das Glycin insofern eine Sonderstellung einnimmt, als es Stickstoff (als NH₃) und CO₂ im Molverhältnis 2 : 1 abgibt, während die anderen Aminosäuren dies nur im Verhältnis 1 : 1 tun. Lediglich bei der glycinreichen Gelatine nähert sich der Quotient wieder dem Wert 2 : 1. Glycin, Alanin und Gelatine liefern bei der Zersetzung HCN, wogegen dieses bei den aromatisch substituierten Aminosäuren Phenylalanin und Tyrosin nicht festgestellt wurde. Die schwarzen huminsäure-ähnlichen Substanzen — die Thermo-melanoide — waren einander bei Glycin und Gelatine sehr ähnlich. Die anderen Aminosäuren lieferten zwar auch schwarze oder schwarzbraune Thermo-melanoide, doch waren diese in Alkali nur beschränkt oder gar nicht löslich. Hier machte sich offenbar die Sonderstellung des Glycins in der Reihe der Aminosäuren bemerkbar, insofern als es am α -C-Atom neben der Carboxyl- und der Aminogruppe noch 2 unsubstituierte Wasserstoffatome gebunden enthält.

Wird das Glycin höheren Temperaturen ausgesetzt (vgl. Tab. 2), so nimmt auch hier die Alkalilöslichkeit des Rückstandes ab. Die säurelösliche Fraktion aus dem Versuch mit Gelatine — die der Fraktion A 22 des Glycinversuches entspricht — war eben-

Nr.	Glycin [g]	Zeit [h]	Temperatur [°C]	Gewichts- verlust [%]
1	2	1	280	46,3
2	2	1	350	53
3	2	5	280	48
4	2	1	280 dann 350	54,5

Tab. 2. Verhalten von Glycin bei 280° und höheren Temperaturen. Bei 2 bis 4 ist der Rückstand nicht mehr vollständig in verd. NaOH löslich.

falls rotbraun gefärbt und zeigte lebhafte Fluoreszenz.

Diskussion der Ergebnisse

Bei der thermischen Behandlung des Glycins unter Ausschluß von Luftsauerstoff und bei einer Temperatur, die nur wenig über dem Zers.-P. liegt, tritt nach vorliegender Untersuchung eine erhebliche Zahl von Produkten auf. Als einfachste Abbauprodukte im engeren Sinne, also Stoffe kleineren Mol.-Gew. und einfacherer Bauart als der Ausgangsstoff, wurden CO₂ und Methylamin gefunden, deren Bildung durch Decarboxylierung einzelner Glycinmolekeln verständlich ist. Die Bildung von Wasser geht dagegen wohl einher mit synthetischen Vorgängen, also der Bildung höhermolekularer Stoffe, wie der Anhydridbildung und der Acylierung zu Glycylglycin und anderen. Auch die Entstehung des Ammoniaks könnte als Hinweis auf kompliziertere Vorgänge gelten wie z. B. eine reduktive Desaminierung zu Ammoniak und Essigsäure oder die Bildung von Asparaginsäure aus zwei Molekeln Glycin. Asparaginsäure kann jedoch auch aus Ammoniak und Fu-

marisäure gebildet werden, eine Reaktion, die sich schon in wäßrig-ammoniakalischer Lösung von Fumarsäure abspielt. Die Bildung von Oxalsäure und Blausäure weist auf Dehydrierungsvorgänge hin, während für die Bildung von Bernsteinsäure eine Hydrierung erfolgen muß. Cyanwasserstoff kann als Umkehr der Glycinsynthese aus Blausäure, Formaldehyd und Ammoniak entstehen. Die Ameisensäure könnte auf dem Wege einer Verseifung von vorher gebildetem Cyanwasserstoff entstanden sein.

Als Folge dieser neben- und nacheinander ablaufenden Reaktionen können im Milieu der Schmelze zahlreiche weitere höher- und hochmolekulare Verbindungen aus reaktionsfähigen Intermediärprodukten entstehen, die schließlich als stabile Endstufen die „dunklen Stoffe“ bilden, die wir als Thermomelanoide bezeichnen. Einige mögliche Reaktionsfolgen wurden an anderer Stelle¹¹ diskutiert, doch sind Aussagen darüber einstweilen rein spekulativ. Eine Beobachtung über Folgereaktionen zwischen Reaktionsprodukten sei noch erwähnt: Bei der Aufarbeitung gewisser Fraktionen aus größeren Ansätzen in Gegenwart von Äthanol wurden sehr geringe Mengen im Vakuum destillierbarer Öle erhalten. Diese waren nicht ninhydrin-positiv und hatten die Eigenschaft von Estern, in deren Verseifungsprodukten Oxalsäure, Bernsteinsäure und Glycin gefunden wurden. Es wurde daraus auf das Vorliegen von Oxalylbisglycin bzw. Succinylbisglycin geschlossen. Oxalylbisglycindiäthylester wurde in Substanz isoliert. Ähnliche Reaktionsprodukte (u. a. CO_2 , NH_3 , Methylamin, Essigsäure und Ameisensäure) wie die hier gefundenen stellten MAXWELL, PETERSON und SHARPLESS¹² fest nach der Bestrahlung von wäßriger Glycinlösung mit 50-kV-Röntgenstrahlen. Dieser Zerfall des Glycins dürfte die Folge einer Energieaufnahme sein, wie er ähnlich durch Wärme erfolgt.

Einen besonderen Hinweis verdient die eindeutig nachgewiesene Entstehung von höheren Aminosäuren aus dem Glycin. Von Bedeutung erscheint diese Feststellung im Zusammenhang mit den Arbeiten von MILLER¹³ über die Synthese organischer Verbindungen unter Bedingungen, wie sie in der Atmosphäre der Erde in einem frühen Entwicklungsstadium geherrscht haben können. Wir haben uns seit einigen Jahren mit ähnlichen Untersuchungen bei

entsprechenden Versuchsanordnungen unter wechselndem Einsatz von CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2O , H_2S , O_2 , NH_3 , N_2O befaßt und werden über die Ergebnisse gesondert berichten. In Übereinstimmung mit MILLER fanden wir als Hauptprodukt dieser „Ursynthese“ das Glycin, wie es bereits im Jahre 1913 von LOEB¹⁴ in etwas anders angelegten Versuchsreihen aus einfachen Verbindungen erhalten worden war. MILLER erwähnt die Möglichkeit (l. c. S. 2352), daß eine weitere Umsetzung einfacher organischer Verbindungen, die in der Atmosphäre unter der Einwirkung elektrischer Entladungen gebildet wurden, an heißen Stellen der Erdoberfläche (Vulkane) erfolgt sein mag und daß dabei allmählich die substantiellen Voraussetzungen für die Entstehung organischen Lebens geschaffen wurden. Wie bei den vorliegenden Untersuchungen über thermische Umwandlungsprodukte des Glycins erhielten wir bei unseren Synthesversuchen ähnlich wie auch von MILLER beschrieben neben dem Glycin weiterhin Alanin, α -Aminobuttersäure, Asparaginsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Es wäre zu ermitteln, ob bei den Versuchen zunächst Glycin entstanden ist, das in Folgereaktionen die gleichen Produkte lieferte wie die thermische Zersetzung, oder ob die höheren Aminosäuren unabhängig vom Glycin aus Primärprodukten gebildet werden. Jedenfalls können die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung wohl als Ergänzung und als ein weiterer Hinweis für einen möglichen Ablauf der „Ursynthese“ organischer Substanzen auf der Erde zu werten sein. Hier sei besonders auf das Auftreten der Bernsteinsäure und der Fumarsäure unter den thermischen Reaktionsprodukten des Glycins hingewiesen. CALVIN¹⁵ mißt diesen Verbindungen eine besondere Bedeutung bei der Bildung komplizierter organischer Verbindungen in frühen Stadien der Erdgeschichte bei.

Im Zusammenhang mit den eingangs erwähnten Huminsäure- und Bräunungsreaktionen sei festgestellt, daß huminsäure-ähnliche Substanzen mit hohem Stickstoffgehalt aus aliphatischen Aminosäuren entstehen können. Ferner lassen die vorliegenden Ergebnisse den Schluß zu, daß Aminosäuren und sicherlich auch Eiweißstoffe bei höheren Temperaturen für sich allein schon Umwandlungsprodukte zu liefern vermögen, die den Stoffgemischen

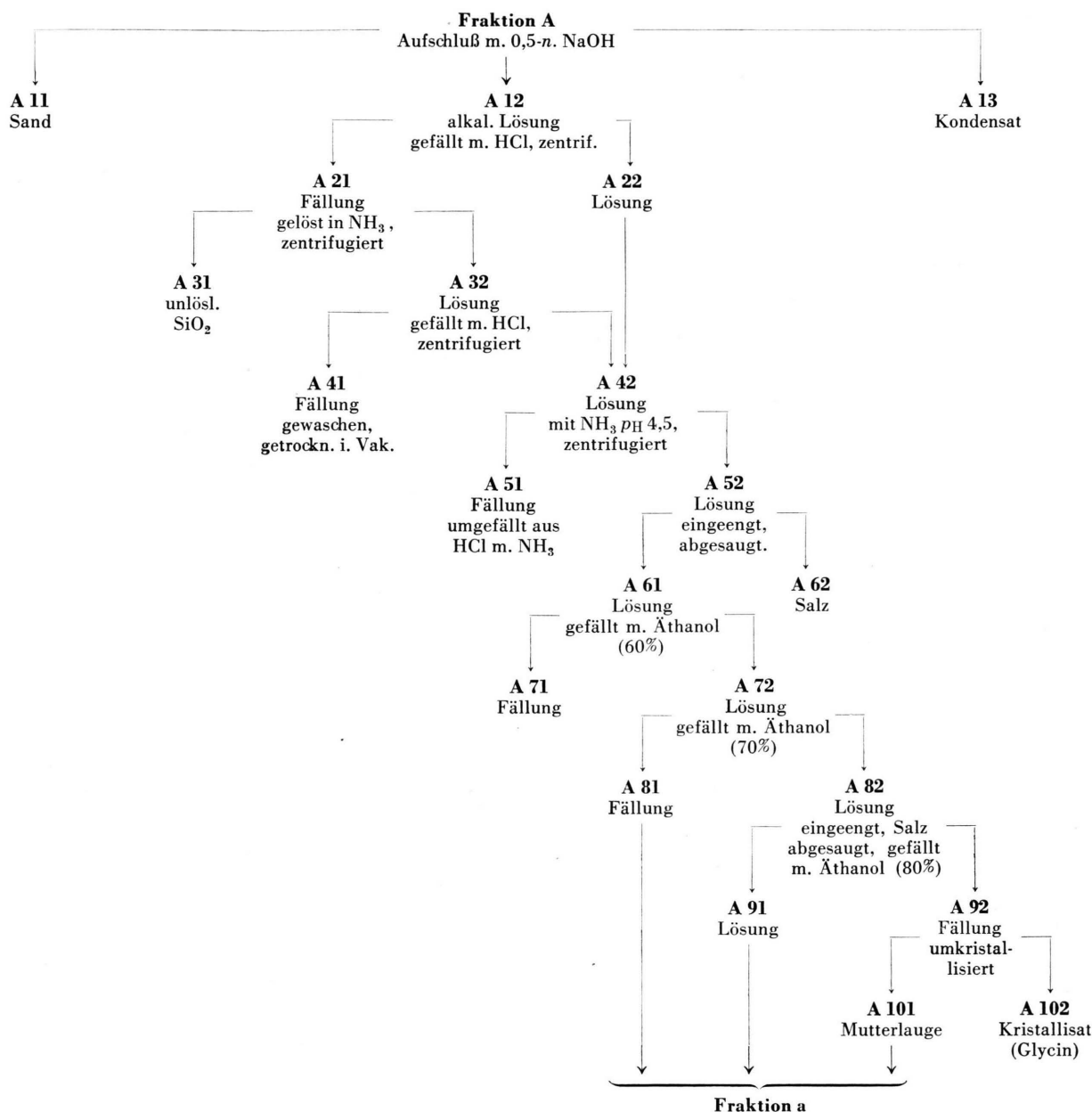
¹¹ K. PAVEL, Dissertation, Hamburg 1955.

¹² CH. R. MAXWELL, D. C. PETERSON u. N. E. SHARPLESS, *Radiation Res.* **1**, 530 [1954].

¹³ STANLEY L. MILLER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 2351 [1955].

¹⁴ W. LOEB, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **46**, 684 [1913]; *Biochem. Z.* **60**, 159 [1913].

¹⁵ M. CALVIN, *Naturwissenschaften* **17**, 387 [1956].

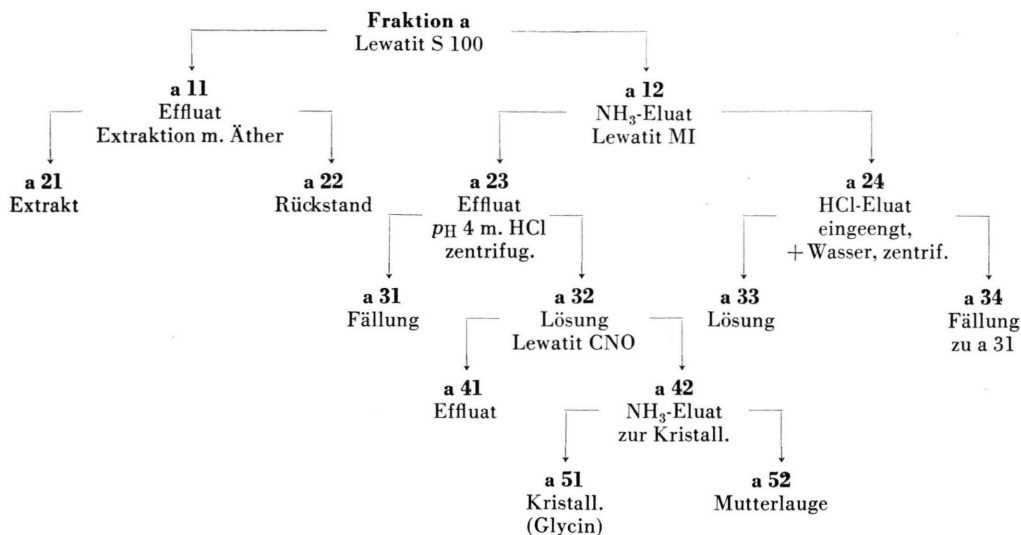


Schema II.

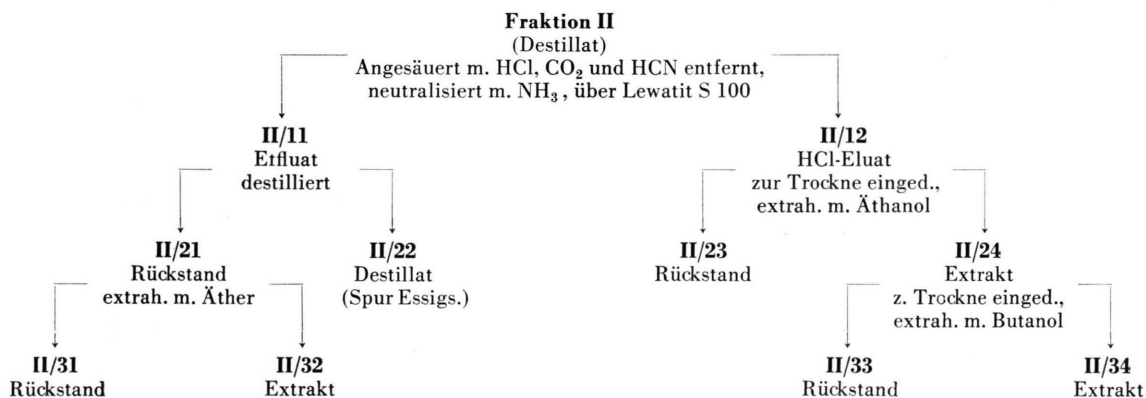
niak unlösliche Substanz (A 31) abgetrennt werden (trocken 0,125 g).

Die ammoniakalische Lösung A 32 wurde mit 35 ml 5-n. Salzsäure gefällt und zentrifugiert. Der Niederschlag A 41 wurde zweimal mit je 1 l n/100-Salzsäure, dann dreimal mit je 1,25 l dest. Wasser in der Zentrifuge gewaschen. Zuletzt trat geringe Peptisation des Niederschlages ein. A 41 wurde mit 1 l dest. Wasser angeschlämmt und in einem rotierenden Dialysator gegen Wasser dialysiert, bis das Waschwasser frei von Chlor-

Ionen war. Wasserverbrauch 36 Liter. Der Inhalt des Dialysators wurde im Trockenschrank bei 15 Torr und 35° C eingetrocknet. Es wurden 20,5 g der Fraktion A 41 erhalten. Dialysenwaschwässer und Waschlösungen aus der Zentrifuge wurden im Vakuum-Umlaufverdampfer bei 26° C eingengt, mit den abzentrifugierten Lösungen A 42 vereinigt und bis zur beginnenden Salzausscheidung weiter im Vakuum eingengt. Die klare, tief rotbraun gefärbte, saure Lösung A 42 wurde mit Ammoniak auf pH 4,5 eingestellt. Es fiel ein



Schema III.



Schema IV.

rotbrauner Schlamm A 51 aus, der abzentrifugiert und durch Umfällen aus verd. Salzsäure mittels Ammoniak gereinigt wurde. Die Lösung A 52 wurde im Vakuum weiter eingengt, das ausgeschiedene Salz (A 62) wurde jeweils abgesaugt, bis die Lösung A 61 sirupartig wurde.

A 61, mit wenig Wasser verdünnt, wurde unter Rühren tropfenweise mit Äthanol versetzt, bis der Gehalt daran 60-proz. war. Es schied sich eine rotbraune, ölig fließende Substanz aus. Die rotbraune alkoholische Lösung wurde wieder bis zur Sirupkonsistenz eingedampft und die Fällung mit Äthanol mehrfach wiederholt. Die vereinigten Fällungen wurden mit Wasser verdünnt, wodurch ein rotbrauner Schlamm A 71 ausgeschieden wurde, der abzentrifugiert und wie Substanz A 51 umgefällt wurde. Die alkoholische Lösung und die von A 71 abzentrifugierte Flüssigkeit wurden vereinigt und die Fällungen mit Äthanol fortgesetzt bis zu einem Ge-

halt von 70% Äthanol. Durch mehrfache Wiederholung wurden ein rotbraunes Öl A 81 und eine äthanolische Lösung A 82 erhalten. Aus A 81 konnte keine feste Substanz isoliert werden. Beim Eintrocknen blieb ein zäher, klebriger Lack übrig. Die Lösung A 82 wurde eingengt, von ausgeschiedenem Ammoniumchlorid und wenig Natriumchlorid abgesaugt und mit Äthanol bis zu einem Gehalt von 80% versetzt. Es fiel ein feinkristalliner Brei aus (A 92). Das Kristallisat A 102 war Glycin.

Die Fällung A 81, die alkoholische Lösung A 91 und die Mutterlauge A 101 wurden vereinigt zur Fraktion a, die mit Wasser auf 150 ml verdünnt und über einen Anionenaustauscher (Lewatit S 100, H-Form) gegeben wurde. Das saure Effluat a 11 wurde i. V. auf 20 ml eingengt und mit Äther extrahiert. Der Extrakt a 21 wurde mit Na-sulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit gesättigtem wäßrigem

Ammoniak bei 0° C behandelt und das ausgefallene Salz abgesaugt. Auf dem Filter blieb Ammoniumoxalat zurück. Das Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und abermals mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt wurde Bernsteinsäure isoliert. Die Mutterlauge wurde papierchromatographisch untersucht (s. Abb. 3 und 4). Der Extraktionsrückstand a 22 wurde ebenfalls papierchromatographisch untersucht.

Durch Elution des Austauschers S 100 mit 2-n. Ammoniak wurde das Eluat a 12 erhalten, das im Vakuum eingeeengt und über einen schwach basischen Austauscher (Lewatit MI, OH-Form) gegeben wurde. Aus dem Effluat konnte durch Einstellen auf p_H 4 ein fester kakaobrauner Stoff isoliert werden (a 31), während aus dessen Mutterlauge a 32 ein weiterer Anteil Glycin isoliert wurde (a 51).

In der Mutterlauge a 52 konnten papierchromatographisch die auf Seite 100 genannten ninhydrin-positiven Stoffe nachgewiesen werden. Nach Aufarbeitung einer zehnfach größeren Substanzmenge konnten daraus Asparaginsäure und Alanin nach papierchromatographischer Trennung kristallisiert isoliert werden. Das HCl-Eluat des Austauschers MI (a 24) lieferte eine geringe Menge einer braunen Substanz (a 34) und einen rotbraunen Sirup a 33.

D. Aufarbeitung des Destillats. Fraktion II (vgl. Schema IV)

Nach Behandlung des Destillats gemäß Abschnitten B 4, B 6 und B 7 wurde es mit Ammoniak neutralisiert und über Lewatit S 100 gegeben. Das saure Effluat II/11 wurde destilliert. Dieses Destillat II/22 wurde mit Soda neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Trockenrückstand wurde mit sehr wenig Wasser ver-

rührt, und das überschüssige NaCl wurde abgesaugt. Das Filtrat wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure 24 Std. mit Äther extrahiert. Im Extrakt wurde mittels Lanthannitrat Essigsäure nachgewiesen. Bei Aufarbeitung einer zehnfach größeren Menge wurde aus dieser Fraktion ca. 0,2 g Essigsäure mit einem Gehalt von 1,7% Ameisensäure isoliert. Identifizierung als S-Benzylisothiuroniumsalz¹¹. Der Rückstand II/21 wurde mit Äther extrahiert. Aus dem Extrakt II/32 wurde Bernsteinsäure isoliert. (Identifizierung als Pb-Salz, Ag-Salz und papierchromatographisch.) Im Papierchromatogramm wurde eine weitere Säure „N“ gefunden, die sich als Fumarsäure erwies.

Das Eluat des Austauschers mit 2-n. Salzsäure II/12 wurde zur Trockne eingedampft und mit abs. Äthanol extrahiert. Ammoniumchlorid blieb ungelöst zurück (II/23). Der Extrakt II/24 wurde wieder zur Trockne eingedampft und dann mit heißem n-Butanol extrahiert. In diesem Extrakt II/34 wurden papierchromatographisch die Stoffe „A 2“ (Glygly), Glycin, „B“ (Alanin) und „C“ (α -Aminobuttersäure?) nachgewiesen (vgl. Abb. 4).

E. Papierchromatographie (vgl. Abb. 3–6)

Papier: Schleicher & Schüll 2043 b M, 602 h : P.
Lösemittel: „PA“: Pyridin-Amylalkohol-Wasser 3 : 3 : 2, „BE“: n-Butanol-Eisessig-Wasser 70 : 7 : 23.
• Sprühreagentien: Ninhydrin: 0,1-proz. Lösung von Ninhydrin in wassergesättigtem n-Butanol. Bromkresolgrün: 0,04-proz. Lösung von Bromkresolgrün in Äthanol mit 0,1-n. NaOH versetzt bis zum Farbton blaugrün.

Laufzeiten: absteigend 18–72 Std. (s. Abb.).

Thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren II Über das Thermo-glycin-melanoid

VON KURT HEYNS und KONRAD PAVEL

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. 12 b, 109–115 [1957]; eingegangen am 27. November 1956)

Die Eigenschaften des Thermo-glycin-melanoids werden beschrieben und mit denen der natürlichen und synthetischen Huminsäuren sowie mit denen der Melanoidine verglichen.

Bei der Hydrolyse des Thermo-glycin-melanoids ließen sich niedermolekulare Verbindungen als Reaktionsprodukte nachweisen, wie sie auch bei der thermischen Behandlung des Glycins auftreten.

In der vorangehenden Mitteilung wurde ein Überblick über thermische Umwandlungsprodukte von Aminosäuren, insbesondere des Glycins, gegeben sowie ihre Trennung in verschiedene Fraktionen und Stoffgruppen beschrieben. Nachstehend werden einige Feststellungen an dem Hauptprodukt der „Brenzreaktion“, dem im ersten Teil als „schwarze

Substanz“ (A 41) bezeichneten Thermo-glycin-melanoid, mitgeteilt.

Das Thermo-glycin-melanoid, das aus Glycin in einer Ausbeute von etwa 50% erhältlich ist, stellt eine tiefschwarze, glänzende, körnige Substanz von spröder Beschaffenheit dar, die kaum wasserlöslich ist, sich leicht pulverisieren läßt und einen durch