Spaltung von D,L-Histidin bei Papierchromatographie

RUTH WEICHERT

*Institutet för organisk kemi och biokemi,
Stockholms Högskola, Stockholm, Schweden*

Seit 1951 wurde mehrfach über racemische Aminosäuren berichtet, die bei Papierchromatographie mit optisch inaktiven Lösungsmittelsystemen in optische Antipoden gespalten werden. Der Grund hierfür muss in einer Adsorption an der optisch aktiven Cellulose liegen, wobei die eine Antipode stärker adsorbiert wird als die andere.

Zu diesen Aminosäuren gehören verschiedene Dioxiphenylalanine^{1,2}. Die Rolle der Hydroxylgruppen dieser Aminosäuren könnte in der Bildung von Wasserstoffbrücken zur Cellulose liegen; eine Gesetzmässigkeit in der Stellung dieser Hydroxylgruppen im Benzolkern kann noch nicht festgestellt werden. Bei 2,5-Dioxiphenylalanin ist gezeigt worden¹, dass die L-Form die kürzere Wanderungsstrecke hat, d.h. vom Papier stärker adsorbiert wird; ob bei den anderen spaltbaren Dioxiphenylalaninen dieses auch der Fall ist, ist nicht bekannt, da nur die Racemate untersucht wurden^{1,2}.

Closs und Haug³ berichteten über die Spaltung von D,L-Tryptophan bei Papierchromatographie und zeigten, dass die L-Form am stärksten auf dem Papier festgehalten wird. Mehrfach wurde die papierchromatographische Spaltbarkeit von D,L-Kynurenin mitgeteilt^{4,5}. Bei Kynurenin scheint die Wasserstoffbrücke zwischen der aromatischen Aminogruppe und der Carbonylgruppe für die Spaltung notwendig zu sein, da eine Veränderung der Carbonylgruppe zur CH(OH)- oder CH₂-Gruppe diese Spaltbarkeit aufhebt⁶. Kynurenin würde somit aus zwei kondensierten Ringen bestehen und Ähnlichkeit mit Tryptophan aufweisen; bei Kynurenin wird aber die D-Form am stärksten adsorbiert.

D- und L-Phenylalanin zeigen keinen Unterschied in den R_F -Werten⁴. Es war von Interesse zu untersuchen, wie sich ein Austausch des Benzolringes in Phenylala-

Abb. 1. Durchlaufchromatogramm von L-, D,L- und D-Histidin-mono-hydrochlorid mit Methanol-Wasser (3:1) auf Whatman Nr. 4-Papier. Zeit: 23 ½ Std. Wanderungsstrecken der Antipoden: D 26,3 cm, L 29,7 cm. Wanderungsstrecken des gespaltenen Racemats: D 26,2 cm, L 29,7 cm.

nin gegen einen heterocyclischen Ring auf die Spaltbarkeit auswirkte. Aus diesem Grunde wurden papierchromatographische Versuche mit D,L-, D- und L-Histidin-mono-hydrochlorid ausgeführt. Es zeigte sich, dass racemisches Histidin in optische Antipoden gespalten wird und die D-Form die kürzeste Strecke wandert.

1. Dalglish, C. E. *J. Chem. Soc.* **1952** 3940.
2. Lambooy, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 133.
3. Closs, K. und Haug, C. M. *Chemistry & Industry* **1953** 103.
4. Fujisawa, Y. *J. Osaka City Med. Center* **1** (1951) 7; *Chem. Abstracts* **48** (1954) 13550 e.
5. Sensi, P. *Acta Vitaminol.* **5** (1951) 105; Dalglish, C. E. *J. Chem. Soc.* **1952** 137; *Biochem. J. (London)* **52** (1952) 3; Mason, M. und Berg, C. P. *J. Biol. Chem.* **195** (1952) 515.
6. Weichert, R. *Acta Chem. Scand.* **8** (1954) 1542.

Eingegangen am 23. Februar 1955.