

**Über die Thiol-Disulfidaustauschreaktion
zwischen L-Cystin und den optischen Isomeren des Cysteins**

Die chemische Auflösung des Cystins ist durch Anwendung der Thiol-Disulfidaustauschreaktion möglich. Physikalisch-chemisch ist das Gleichgewicht von L-Cystin und den optischen Isomeren des Cysteins hierfür von Bedeutung. Beim Schütteln von L-Cystinpulver in einer wäßrigen L-Cysteinlösung in verschiedenen Molarverhältnissen findet je nach der vorhandenen L-Cystein-Konzentration eine Gewichtsabnahme bzw. -zunahme des L-Cystins statt (Tabelle 1).

Unter diesen Versuchsbedingungen besteht das Gleichgewicht zwischen L-Cystin \rightleftharpoons L-Cystein in einem Molarverhältnis von etwa 1 $\frac{3}{4}$ mmol. Vergleichende Untersuchungen zwischen L-Cystin und den optischen Isomeren des Cysteins (DL-Cystein und D-Cystein) ergaben, daß das Gleichgewicht

Tabelle 1 Die Gewichtsveränderungen des L-Cystins in Abhängigkeit von der molaren Konzentration des L-Cysteins

(20 ml der jeweiligen Cysteinlösungen werden 1 Std bei Zimmertemperatur mit der entsprechenden Cystinmenge mechanisch geschüttelt)

Molar- verhältnis*)	pH vor	pH nach	Gewichtsunterschied des Cystins
	Schütteln		
1 $\frac{1}{2}$	9	8,9	- 8,15 mg = - 3,39 %
1 1	9	8,9	+ 5,75 mg = + 2,39 %
1 2	9	8,9	+ 15,05 mg = + 6,26 %

*) Molarverhältnis L-Cystin \rightleftharpoons L-Cystein in mmol

L-Cystin \rightleftharpoons Cystein von der sterischen Konfiguration der vorhandenen Cystein-Isomeren abhängig ist. Im Gegensatz zu L-Cystein sind DL- und D-Cystein in der Lage, in einem schwach alkalischen Milieu durch eine Gleichgewichtsreaktion Cystin zu lösen.

Methodik Jeweils 200 mg L-Cystinpulver DAB 6 werden mit 20 ml einer 1%igen Lösung von L-Cystein bzw. DL-Cystein und D-Cystein 1 Std bei Zimmertemperatur und einem pH von 9 mechanisch geschüttelt. Anschließend wird die ungelöste Cystinmenge gravimetrisch bestimmt und der gelöste Anteil ermittelt (Tabelle 2).

Tabelle 2 Die Gewichtsveränderungen des L-Cysteins in Abhängigkeit von den optischen Isomeren des Cysteins

Losungsmittel (20 ml, 1 %)	L-Cystein	DL-Cystein	D-Cystein
Cystin eingesetzt	200 mg	200 mg	200 mg
pH vorher	9	9	9
pH nach Schütteln	8,9	8,8	8,8
Cystin ungelöst	210,1 mg	186,3 mg	119,5 mg
Änderung Cystin	+ 10,1 mg	—13,7 mg	—80,5 mg

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß L-Cystein teilweise zu L-Cystin oxidiert wird (Molarverhältnis etwa 1 : 2). Dies zeigt sich durch eine Erhöhung der eingesetzten L-Cystin-

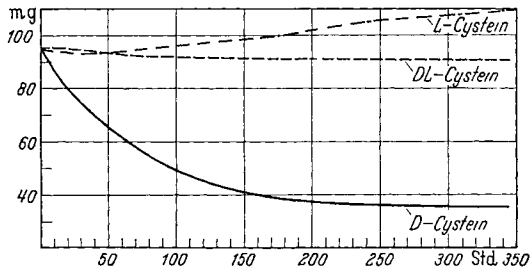


Fig 1 Gewichtsveränderungen von drei gleichschweren L-Cystin-steinen (Ordinate) nach Einwirkung von L-, DL- und D-Cysteinlösungen

menge. Im Gegensatz hierzu hat DL-Cystein eine geringe Menge des eingesetzten L-Cysteins aufgelöst, während durch das D-Cystein eine größere Menge des L-Cysteins gelöst wurde.

Der Versuch wurde mit natürlichen L-Cystin-steinen fortgesetzt. In jeweils 50 ml 1%iger L-, DL- und D-Cysteinlösungen, die auf pH 9 eingestellt waren, wurden drei gewichtsgleiche Teile (95 mg) eines L-Cystin-Steins gelegt und bei Zimmertemperatur in den jeweiligen Lösungen belassen. Die erzielten Gewichtsveränderungen zeigt Fig 1. Nach etwa 350 Std ist bei der L-Cysteinlösung eine Gewichtszunahme des natürlichen Cystin-Steins um 14,5% (Steinwachstum), bei DL-Cysteinlösung dagegen eine Gewichtsabnahme des Cystin-Steins um etwa 5% und bei D-Cysteinlösung ein Gewichtsverlust von 37% zu beobachten.

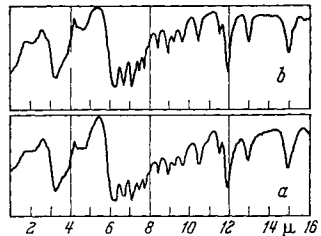


Fig 2 Infrarotspektren von L-Cystin DAB 6 (a) und des Niederschlages nach Einwirkung von D-Cysteinlösung auf natürliche L-Cystin-Steine (b)

Aus den DL-Cystein- und den D-Cysteinlösungen bildet sich nach einigen Stunden ein Niederschlag, der mit Hilfe der Infrarotspektroskopie als L-Cystin identifiziert wurde (Fig 2)

Es kann zusammenfassend angenommen werden, daß bei der Thiol-Disulfidaustauschreaktion zwischen L-Cystin und D-Cystein freies L-Cystein entsteht. Auf Grund der Gleichgewichtsreaktion zwischen L-Cystin \rightleftharpoons L-Cystein findet eine Autooxidation des L-Cysteins statt, und es fällt als L-Cystin aus.

Wir danken Fraulein URSULA KAHLERT für die technische Mitarbeit.

Max-Planck-Institut für Kulturpflanzenzüchtung (Direktor Prof. Dr. R. v. SENGBUSCH), Hamburg-Volksdorf, Waldredder 4

G. KALLISTRATOS und A. TIMMERMANN

Eingegangen am 8. Juni 1963

Druck der Universitätsdruckerei H. Sturtz AG, Würzburg