

Anführung von Gegenreaktionen im Zuge eines Mechanismus berührt lediglich die aus dem Mechanismus ableitbare Kinetik, keineswegs aber die Gestaltung der in Rede stehenden Reaktion(en).

Annahme über Einstellung von Molgattungen in während des Reaktionsablaufes (quasi-) stationäre Konzentrationen hat den Bestand eines unter den vorliegenden Bedingungen hinreichend hohen Verhältnisses zwischen Verbrauchs- und Lieferungsgeschwindigkeit der betreffenden Molgattung zur Voraussetzung.

Schliesslich möchte ich darauf hinweisen, dass mir eine scharfe Definition des Begriffes «Reaktionskette» und der damit zusammenhängenden Ausdrücke (Start, Kettenträger, Kettenlänge, Kettenabbruch) dringlich zu sein scheint; die reaktionskinetische Literatur der letzten Jahre macht von den genannten Ausdrücken einen derart weitgehenden Gebrauch, dass insbesondere auch Abgrenzung gegenüber «Reaktionsfolge», wie sich zu solcher fast jede Reaktion aufspaltet, meiner Ansicht nach wünschenswert ist.

E. ABEL

Hamilton Terrace 63, London, den 15. Januar 1953.

Summary

Some principles governing correct kinetic relations are stated. The scope of the conception of a chain reaction should be more precisely defined.

STUDIORUM PROGRESSUS

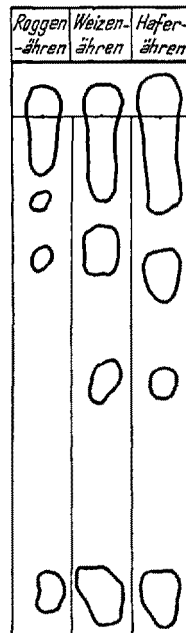
Über den Kohlenhydratstoffwechsel der Getreidearten

Von H. H. SCHLUBACH¹, Hamburg

Das Brot bildet immer noch die Grundnahrung für den grössten Teil der Menschen. Über die enzymatische Bildung und den Bau seines Hauptbestandteiles, der Stärke, haben die Forschungen der letzten Jahrzehnte unsere Kenntnis bedeutend erweitert². Für die Pflanzen dient ihre Ansammlung vornehmlich als Reserve zur Überwindung der Pausen in der Assimilation, insbesondere während der Winterruhe bis zur neuen Wachstumsperiode. Aber sie bedürfen auch der Reservenbildung zur Überbrückung der Nachtruhe sowie der Ausbildung und Reife der Früchte. Über die Art dieser also für eine kürzere Dauer als die Stärke bestimmten Reservekohlenhydrate bei den Getreidearten, die der schliesslichen Stärkebildung vorangehen, ist noch wenig bekannt.

KÜHNEMANN³ hat als erster die Beobachtung mitgeteilt, dass im Korn der ungekeimten Gerste neben der Stärke ein linksdrehendes Polysaccharid enthalten ist. MÜNTZ⁴ hat das Gleiche für das unreife, in geringerem Masse auch für das reife Roggenkorn festgestellt. TANRET⁵ entdeckte ein von ihm «lévosine» genanntes linksdrehendes Polysaccharid in geringer Menge in reifen Weizen- und Gerstenkörnern. SCHULZE und FRANKFURT⁶ beobachteten neben Rohrzucker in den Halmen des unreifen Roggens sowie des grünen Hafers ein ähnliches, von ihnen «Secalose» benanntes Polysaccharid. JESSEN-

HANSEN¹ hielt diese Verbindung für identisch mit einem von ihm aus unreifen Roggenkörnern gewonnenen Polysaccharid. Daneben nahm er die Bildung eines ähnlichen, aber verschiedenen, von ihm «Apeponin» genannten Polysaccharids an, das auch im Weizen und in der Gerste enthalten sein soll. COLIN und BELVAL² haben ebenfalls die in dem Weizen und im Roggen angetroffenen Polysaccharide für untereinander und mit TANRETS «lévosine» identisch angesehen. BELVAL³ hat ganz allgemein bei den Getreidearten nicht nur in den unreifen Körnern, sondern auch in den Achsen, sogar in den Blattscheiden die Bildung von Polyfruktosanen festgestellt. ARCHBOLD und BARTER⁴ endlich isolierten ein Polyfruktosan aus Gerstenblättern.



In keiner der angeführten Untersuchungen ist bei der Herausarbeitung der Polysaccharide ein so strenger Maßstab angelegt worden, dass eine Gewähr ihrer Einheitlichkeit gegeben ist. Und nur bei der Gerste ist durch HAWORTH, HIRST und LYNE⁵ eine nähere analytische Prüfung durchgeführt. Die Gewinnung von Präparaten von gesicherter Einheitlichkeit ist aber hier eine Aufgabe, welche den gleichen Schwierigkeiten begegnet, wie sie von der Trennung der seltenen Erden her bekannt ist. Denn in den verschiedenen Organen der reifenden Getreidearten ist ein sehr komplexes Gemisch von Oligo- und Polysacchariden enthalten. Von ihm ist kein Bestandteil so schwer löslich, dass er, wie das Inulin aus den Kompositen, verhältnismässig leicht in reinem Zustande abgeschieden werden könnte; noch kristallisiert eine Komponente so gut wie der Rohrzucker, dass sie sich dadurch abtrennen liesse. Das nachstehende Papierchromatogramm der löslichen Kohlenhydrate aus den Ähren von Weizen, Roggen und Hafer lässt diesen komplexen Charakter erkennen.

¹ E. JESSEN-HANSEN, Carlsberg Laboratoriets Meddelelser 4, 145 (1896).

² H. COLIN und H. BELVAL, C. r. Acad. Sci. 175, 1441 (1922); 177, 343 (1923).

³ H. BELVAL, Rev. Gen. Bot. 36, 308 (1924).

⁴ H. K. ARCHBOLD und A. M. BARTER, Biochem. J. 29, 2689 (1935).

⁵ W. N. HAWORTH, E. L. HIRST und R. R. LYNE, Biochem. J. 31, 786 (1937).

¹ Chemisches Staatsinstitut, Hamburg, Universität.

² Vgl. KURT H. MEYER, Exper. 8, 405 (1952).

³ G. KÜHNEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 387 (1875).

⁴ A. MÜNTZ, C. r. Acad. Sci. 87, 679 (1878).

⁵ CH. TANRET, C. r. Acad. Sci. 112, 293 (1891).

⁶ E. SCHULZE und S. FRANKFURT, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 65, 3525 (1894).

Für die quantitative Abtrennung einzelner Komponenten dieser Gemische stand bis vor kurzem nur der Weg einer fraktionierten Abscheidung, vor allen Dingen der am schwersten löslichen Bestandteile, zur Verfügung. Erst jetzt ist es möglich geworden, durch die Entwicklung der Methode einer stufenweisen Desorption von einem geeigneten Trägermaterial auch an eine Trennung der leichter löslichen Verbindungen heranzugehen. Bei Beginn dieser Untersuchungen über die löslichen Kohlenhydrate der Getreidearten vor 20 Jahren kam nur die erstgenannte Methode in Betracht. Wir haben es uns daher zum Ziel gesetzt, zunächst die am schwersten löslichen Komponenten herauszuarbeiten. Diese Begrenzung hat sich in der Folgezeit insofern als berechtigt erwiesen, als einmal die am schwersten löslichen Anteile in der Mehrzahl der Fälle die Hauptmenge ausmachen und weiter weil sie als für die verschiedenen Getreidearten und in ihnen in den verschiedenen Organen als charakteristisch unterschieden erkannt worden sind.

Für die Herausarbeitung also der am schwersten löslichen Komponenten der wasserlöslichen Kohlenhydrate der Getreidearten hat sich eine von Fall zu Fall etwas variierte Kombination verschiedener Trennungsmethoden als brauchbar erwiesen. Die Herauslösung aus dem frisch geernteten Pflanzenmaterial erfolgt durch Eintragen und Ausziehen mit kochendem 70prozentigem Äthanol. Dadurch wird eine etwaige enzymatische Umwandlung besser vermieden als durch eine vorangehende Trocknung im Trockenschrank. Von Bedeutung ist eine zweckmässige Wahl des Zeitpunktes der Ernte. Denn schon MÜNTZ¹ hat gezeigt, dass die Polyfruktosane im Laufe der Entwicklung rasch abnehmen. Der Schnitt ist im allgemeinen zwischen Ende Mai und Mitte Juli erfolgt. Beim Hafer ist das Auftreten von Polyfruktosanen auf einen wesentlich kürzeren Zeitraum begrenzt. Da systematische Untersuchungen über die Bildung der löslichen Kohlenhydrate im Verlauf einer ganzen Wachstumsperiode noch fehlen, musste versucht werden, an Hand der spärlichen in der Literatur enthaltenen Angaben den jeweils günstigsten Zeitpunkt zu treffen. Aus den Rohextrakten wurden die reichlich mit in Lösung gegangenen Eiweißstoffe durch Bleiazetat ausgefällt. Die Fraktionierung erfolgte dann auf drei Wegen: durch Äthanol-fällung der wässrigen Lösungen, durch Fällung der benzolischen Lösungen der Azetylverbindungen mit Petroläther und durch fraktionierte Gegenstromverteilung der Azetylverbindungen aus dem nicht mischbaren Lösungsmittelpaar Benzol-Benzin und 80prozentigem Methanol. In einigen wenigen Fällen wurde die sehr verlustreiche Methode der Trennung der Bartyverbindungen nach TANRET herangezogen.

Oft musste die Fraktionierung 200mal und mehr wiederholt werden, bis die Gewähr einer Einheitlichkeit gegeben zu sein schien. Sie wurde als erreicht angesehen, wenn die Drehungen der Hauptmenge der letzten Fällung und diejenige einer geringen Mutterlauge keine Unterschiede mehr aufwiesen. In mehreren Fällen wurde besonders nachgewiesen, dass unter den für die Azetylierung und Entazetylierung eingehaltenen Bedingungen keine Veränderung der Polysaccharide eingetreten war. Wenn damit auch die Einheitlichkeit nicht mit voller Sicherheit bewiesen ist, da nicht aufteilbare Gemische mit konstanter Drehung auftreten können, so kann sie doch als mit dem zur Zeit höchstmöglichen Grad an Wahrscheinlichkeit erreicht angesehen werden.

Wie aus der nachstehenden Tabelle 1 zu ersehen ist, sind die in den vier wichtigsten Getreidearten, Weizen, Roggen, Gerste und Hafer, in den Halmen und Ähren

Tabelle I
A. In den Halmen

	Namen	$(\alpha)_D^{20}$	$(\alpha)_D^{20}$ Azetyl- verbin- dung	$(\alpha)_D^{20}$ Methyl- verbin- dung
Weizen . . .	Pyrosin ¹	– 30,0	+ 8,5	– 29,5
Roggen . . .	Secalin ²	– 37,6	+ 3,0	– 45,0
Gerste . . .	ohne Namen ³	– 35,0	+ 11,0	– 50,0
Hafer . . .	Avenarin ⁴	– 38,2	+ 10,1	– 36,5

B. In den Ähren

	Namen	$(\alpha)_D^{20}$	$(\alpha)_D^{20}$ Azetyl- verbin- dung	$(\alpha)_D^{20}$ Methyl- verbin- dung
Weizen . . .	Sitosin ⁵	– 41,2	– 10,1	– 47,8
Roggen . . .	Graminin ⁶	– 40,0	– 10,2	– 48,0
Gerste . . .	Kritesin ⁷	– 37,2	– 4,8	– 32,0
Hafer . . .	Aigilopsin ⁸	– 30,4	+ 10,4	– 38,0

gebildeten Polysaccharide entgegen der früheren Annahme anderer Forscher nicht identisch. Es finden sich vielmehr in ihnen in den Halmen vier sowohl untereinander als auch von denjenigen der Ähren, also insgesamt acht verschiedene Polysaccharide.

Diese Polysaccharide bilden nichtkristallinische weisse Pulver. Sie sind in Wasser leicht löslich und mit Ausnahme des Secalins nicht hygroskopisch.

Bei ihrer Säurehydrolyse konnte bei der Mehrzahl der Verbindungen nur Fruktose nachgewiesen werden. Sie sind also Polyfruktosane. Bei einigen wurde daneben ein geringer, bis zu 3 % betragender Gehalt einer Aldose, wahrscheinlich Glukose, festgestellt. Eine Deutung dieser Tatsache wird weiter unten gegeben.

Die Teilchengrößen bewegen sich etwa in einem Bereiche von 1000 bis 3000. Ihre Bestimmung ist dadurch erschwert, dass kryoskopische Messungen in diesem Gebiet schon recht ungenau werden, ausserdem – wie von anderen Polysacchariden her bekannt – anomale, und zwar zu niedrige Werte geben. Bei Anwendung der osmometrischen Methode nach SCHULZ⁹ andererseits ist es schwer, für dieses Gebiet wirklich nur halbdurchlässige Membranen zu finden. Ausserdem kann die lange, bis zu drei Wochen währende Dauer der Messungen Anlass zu Zersetzungen der empfindlichen Verbindungen und damit zu niedrigen Steighöhen und zu hohen Teilchenwerten führen. Durch Verwendung der von ZYMM und MYERSON¹⁰ angegebenen Apparatur und der dynamischen Methode konnte die Dauer der Messungen auf drei Stunden verringert und damit die Möglichkeit von Zersetzungen wesentlich eingeschränkt werden. Es wurden so Teilchengrößen gemessen, die zwischen 4 und 15 Fruktoseeinheiten liegen. Nach neueren papierchromatischen Beobachtungen ist es wahrscheinlich geworden, dass die niedrigen Werte zu verdoppeln sind.

¹ H. H. SCHLUBACH und I. HUCHTING, Ann. Chem. 561, 173 (1949).

² H. H. SCHLUBACH und CHR. BANDMANN, Ann. Chem. 540, 285 (1939).

³ W. N. HAWORTH, E. L. HIRST und R. R. LYNE, Biochem. J. 31, 786 (1937).

⁴ H. H. SCHLUBACH und H. MÜLLER, Ann. Chem. 572, 106 (1951).

⁵ H. H. SCHLUBACH und H. MÜLLER, Ann. Chem. 578, 194 (1952).

⁶ H. H. SCHLUBACH und K. KOENIG, Ann. Chem. 514, 182 (1934).

– H. H. SCHLUBACH und H. MÜLLER, Ann. Chem. 578, 198 (1952).

⁷ H. H. SCHLUBACH und E. RATHJE, Ann. Chem. 561, 180 (1949).

⁸ H. H. SCHLUBACH und P. HAUSCHILDT, Ann. Chem. 578, 201 (1952).

⁹ G. V. SCHULZ, Fortschr. Chem. Phys. Techn. makr. Stoffe, München 2, 49 (1942).

¹⁰ H. ZYMM und I. MYERSON, J. Amer. Chem. Soc. 68, 911 (1946).

¹ A. MÜNTZE, C. r. Acad. Sci. 87, 681 (1878).

Die Messungen der Teilchengrößen werden hinsichtlich ihrer Mindestwerte durch die Ergebnisse der Bausteinanalyse gestützt. Sie wurde mit Hilfe der klassischen Methylierungsmethode durchgeführt. Die Permethylierung der Polyfruktosane begegnet im allgemeinen keinen grösseren Schwierigkeiten, da sie leichter durchreagieren als zum Beispiel die Zellulose. Zur Trennung des nach der Säurehydrolyse erhaltenen Gemisches von Tetra-, Tri- und Dimethylfruktosen wurde anfangs die Vakuumdestillation benutzt. Jetzt hat sich die Methode einer selektiven Desorption von einer Silikagelsäule mit Chloroform¹ bewährt. Bei Einsatz von nur etwa 5% der früher angewandten Mengen liess sich gleichzeitig die Genauigkeit um das Vielfache steigern. Als Beispiel sei die Analyse des im Timothégras enthaltenen Phleins angeführt², bei dem neben 937,0 mg Trimethylfruktose 20,6 mg Tetramethyl- und 18,5 mg Dimethylfruktose gefunden wurden. Das Verhältnis der drei Spaltstücke bewegte sich bei den acht Getreidepolyfruktosanen zwischen 1:1:1 und 1:5:1. Sie sind also alle stark verzweigt.

Tabelle II

	Fructose-einheiten	Tetra- : Tri- : Dimethylfruktosen	Bautyp
Pyrosin	5	1 : 3 : 1	Phlein
Secalin	4	1 : 2 : 1	Phlein
Gerstenhalme	—	— — —	Phlein
Avenarin	7	1 : 5 : 1	Phlein
Sitosin	12	1 : 1 : 1	Inulin
Graminin	15	1 : 1 : 1	Inulin
Kritesin	5	1 : 2 : 1	Inulin
Agilopsin	7	1 : 3 : 1	Phlein

Da Fehlingsche Lösung nicht reduziert wird, kann es sich nicht um offene Ketten handeln. Das geht auch daraus hervor, dass die Tetramethyl- und die Dimethylfruktosen stets in äquivalenten Mengen gefunden wurden. Es ist daher eine Ringstruktur wahrscheinlich, wie sie ähnlich von FREUDENBERG³ bei den aus Glukose aufgebauten Schardinger-Dextrinen mit 5–8 Ringgliedern nachgewiesen ist. Sie unterscheiden sich aber von diesen durch ihre starke Verzweigung.

Bei den aus den Ähren von Weizen, Roggen und Gerste isolierten Polyfruktosanen wurde die 3,4,6-Trimethylfruktose als Spaltstück gefunden. Die Bindung der Fructoseeinheiten erfolgt also bei ihnen analog wie beim Inulin über das zweite und erste Kohlenstoffatom. Bei den Polyfruktosanen der Halme des Weizens, Roggens, Gerste und des Hafers und der Ähren des Hafers wurde die 1,3,4-Trimethylfruktose als Spaltstück erhalten. Die Bindung erfolgt also bei ihnen über das zweite und sechste Kohlenstoffatom. Da diese Bindungsart am ausgeprägtesten beim Phlein⁴ angetroffen wurde, wird der Phleintyp vom Inulintyp unterschieden. Ausser durch ihren verschiedenen Bau unterscheiden sich diese beiden Typen auch dadurch, dass die Azetylverbindungen des letztgenannten Typs negativ, diejenigen des erstgenannten positiv drehen. Die nachstehende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Teilchengrößen, das Verhältnis der Spaltprodukte und die Zugehörigkeit zu den beiden Typen.

Aus dem Gehalt an Glukose, den sie bei den Oligo-Polysacchariden festgestellt haben, welche das Inulin in den Topinamburknollen begleiten, haben BACON und EDELMANN¹ sowie DEDONDER² geschlossen, dass alle diese Verbindungen einen nicht reduzierenden, endständigen Glukoserest enthalten. Sie sollen durch enzymatische Transfruktosidation von aus Inulin abgespaltenen Fructose auf Saccharose in der Weise entstanden sein, dass an der Fructosehälfte weitere Fructosereste gebunden werden. Aus den folgenden Gründen nehmen wir an, dass für die in einigen der Getreidepolyfruktosane gefundenen Aldosegehalte eine derartige Deutung nicht gegeben ist, sondern dass diese in begleitenden Glukosanen ihren Ursprung haben, deren vollständige Abtrennung von den Polyfruktosanen infolge sehr ähnlicher Eigenschaften nicht gelungen ist:

1. Mit fortschreitender Reinigung pflegt der Aldosewert abzunehmen.

2. Bei einzelnen Polyfruktosanen, wie zum Beispiel dem Graminin, ist es gelungen, ihn vollständig zum Verschwinden zu bringen.

3. Der Aldosewert tritt bei der Säurehydrolyse erst in einem späteren Stadium auf. Bei einer Bindung der Glukose wie in der Saccharose sollte die Glukose ebenso rasch freigelegt werden wie die Fructose.

4. Bei der Säurehydrolyse der Methylverbindungen hätte bei einer endständigen Bindung der Glukose nur Tetramethylfruktose freigelegt werden dürfen. Statt dessen wurden neben Trimethylaldose Tetramethyl- und Dimethylaldosen im äquivalenten Verhältnis festgestellt.

Von SCHLUBACH und KETU SINH³ sind zwei Regeln aufgestellt, welche die Beziehung zwischen der Differenz A–K zwischen den Drehungen der freien Polyfruktosane und denjenigen der zugehörigen Azetylverbindungen, dem Grade der Verzweigung, gemessen durch den Prozentgehalt an gefundener Trimethylfruktose, und der Teilchengröße zum Ausdruck bringen. Danach gilt für den Phleintyp:

A–K ist um so grösser, je geringer die Verzweigung und je höher die Teilchengröße sind:

Tabelle III

	A–K	% Trimethylfruktose	Teilchengröße in Fructose-einheiten
Phlein	71	96	50
Loliin	68	94	34
Avenarin	48	71	7
Agilopsin	40	60	5
Pyrosin	39	60	5
Secalin	41	50	4

Wie bereits erwähnt, sind die vier unteren Werte wahrscheinlich zu verdoppeln, da die Verbindungen im Papierchromatogramm unter Bedingungen, unter denen Tetra- und höhere Oligosaccharide wandern, unbeweglich bleiben. Das Verhältnis in den Abstufungen bleibt aber bestehen.

Und für den Inulintyp gilt umgekehrt die Regel: A–K ist um so kleiner, je geringer die Verzweigung und je höher die Teilchengröße ist:

¹ H. H. SCHLUBACH und A. HEESCH, Ann. Chem. 572, 114 (1951).

² H. H. SCHLUBACH und K. HOLZER, Ann. Chem. 578, 213 (1952).

³ K. FREUDENBERG, Ber. dtsch. Chem. Ges. 71, 1596 (1938).

⁴ H. H. SCHLUBACH und Q. KETU SINH, Ann. Chem. 544, 101 (1940).

¹ J. S. D. BACON und J. EDELMANN, Biochem. J. 49, 529 (1951).

² R. DEDONDER, C. r. Acad. Sci. 232, 1134, 1442 (1951).

³ H. H. SCHLUBACH und Q. KETU SINH, Ann. Chem. 544, 114 (1940).

Tabelle IV

	A-K	% Trimethyl- fructose	Teilchengrösse in Fruktose- einheiten
Inulin	3	100	30
Asparagosin ¹ . .	12	80	20
Graminin	30	33	15
Sitosin	31	33	12

Sobald also die Drehungen der freien Polyfruktosane und diejenigen der zugehörigen Azetylverbindungen im Laufe einer Untersuchung bekannt geworden waren, liess sich an Hand dieser Regeln voraussagen, ob die Verbindung dem Inulin- oder dem Phleintyp angehören würde, und aus der Differenz der Drehungen liess sich abschätzen, wie der Grad der Verzweigung und die Teilchengrösse sein würden. Die danach gemachten Prognosen haben sich bisher in allen Fällen als richtig erwiesen. Den angeführten Regeln kommt daher ein erheblicher heuristischer Wert zu.

Überblickt man die Zahl der Kohlenhydrate, die also im Stoffwechsel der Getreidearten auftreten, so fällt vor allen Dingen die Mannigfaltigkeit der in ihnen gebildeten Polysaccharide auf. Während bei den Kompositen Inuline angetroffen werden, die in den verschiedenen Pflanzenarten entweder identisch oder wenigstens einander ausserordentlich ähnlich sind, begegnen wir in den vier Hauptgetreidearten nicht weniger als acht verschiedenen Polyfruktosanen. Nach ihrem Bau lassen sie sich in zwei Gruppen gliedern: in solche vom Phleintyp und vom Inulintyp. Und innerhalb dieser Typen wiederum durch den Grad ihrer Verzweigung und ihre Teilchengrössen. Wenn man die Verweilzeit der Reservekohlenhydrate in den Halmen als kürzer annimmt als in den Ähren, so scheint bei den Getreidearten der Phleintyp dort bevorzugt, wo eine kürzere Speicherung erforderlich ist, während der Inulintyp einer längeren dient. Dieser Tendenz entspricht es, wenn in den Knollen der Kompositen das Inulin, das ja zur Überbrückung der langen Winterruhe bestimmt ist, dem letztgenannten Typ angehört. Damit steht auch im Einklang, dass umgekehrt in den Ähren des Hafers, bei dem das Polyfruktosan am raschesten verschwindet, ein solches vom Phleintyp angetroffen wird. Eine Beziehung zwischen dem Grad der Verzweigung, der Teilchengrösse und der Dauer der Speicherung ist auch insofern zu erkennen, als im allgemeinen mit zunehmender Verzweigung und damit abnehmender Teilchengrösse die enzymatische Spaltbarkeit durch Invertin zunimmt.

Ähnlich wie dies von dem Auf- und Abbau der Stärke in den reifen Getreidekörnern bekannt ist, wird auch der Kohlenhydratstoffwechsel in den übrigen Organen der Getreidepflanzen enzymatisch gesteuert. Nachdem zunächst die wichtigsten Substrate dieser Umwandlungen in ihrem Bau aufgeklärt sind, wird es die Aufgabe weiterer Forschungen sein, die enzymatische Steuerung der Bildung und Umwandlung der anderen Getreidepolysaccharide kennenzulernen. Aus den unreifen Roggenähren konnte schon ein Enzym gewonnen werden, welches das Graminin ebenso rasch umwandelt wie das Invertin den Rohrzucker.

Je nach der zeitlichen Dauer, für welche die Reservekohlenhydrate bestimmt sind, lassen sich bei den Getreidearten vier Stufen unterscheiden: Rohrzucker wird zur Überbrückung kurzer Unterbrechungen der Assimilation, vor allen Dingen während der Nachtruhe,

gebildet. Polyfruktosane vom Phleintyp werden in den Achsen für eine etwas längere Dauer angewandt, Polyfruktosane vom Inulintyp in den Ähren für die Dauer ihrer Entwicklung, endlich Stärke in den reifen Körnern für die längste Zeit, die Überwindung der Winterruhe. Gleichlaufend mit der Dauer der Speicherung nimmt im allgemeinen die Molekelgrösse der gebildeten Polysaccharide zu.

Die spontane Umwandlung von Polyfruktosanen des Phleintyps in solche des Inulintyps, wie sie beim Übergang von den Halmen zu den Ähren stattfindet, und wiederum diejenige von den Polyfruktosanen des Inulintyps in den unreifen Ähren in die Stärke der reifen Ähren lassen erkennen, dass ein genetischer Zusammenhang zwischen den einzelnen Stufen, etwa im Sinne einer fortschreitenden Polykondensation desselben Grundkörpers, nicht besteht. Denn eine direkte Umwandlung eines Polyfruktosans vom Phleintyp in ein solches vom Inulintyp ist nicht denkbar, noch weniger ein Übergang eines Polyfruktosans vom Inulintyp in ein Polyglukosan von der Art der Stärke. Man ist daher zu der Annahme veranlasst, dass in jedem Falle ein weitgehender Abbau, vielleicht bis zu einem Dreier- oder sogar Zweier-Kohlenstoffsystem, der Bildung der neuen Polysaccharide vorangehen muss. Aus diesen Abbauprodukten kann dann durch Kombination mehrerer Enzymsysteme, ähnlich wie bei der Bildung der Stärkearten durch die P- und Q-Enzyme, die grosse Mannigfaltigkeit der Polyfruktosane hervorgehen, welche in dem Grade ihrer Verzweigung und damit ihrer Teilchengrösse und ihrer enzymatischen Spaltbarkeit den verschiedenen zeitlichen Reservebedürfnissen der Pflanze angepasst sind. Dass ein genetischer Zusammenhang zwischen den in den einzelnen Organen einer Pflanze angetroffenen Polysacchariden nicht zu bestehen braucht, hat schon COLIN¹ durch seinen schönen Propfversuch an dem Paar Sonnenblumen (*helianthus annuus*) und Topinambur (*helianthus tuberosus*) nachgewiesen. Pflöpft man einen Topinamburstamm auf eine Sonnenblumenwurzel, so wird in der letzteren kein Inulin abgeschieden, obgleich ihr dieses reichlich aus dem Stamm zugeführt wird. Wird umgekehrt ein Sonnenblumenstamm auf eine Topinamburwurzel gepfropft, so wird in der Knolle der letzteren Inulin abgelagert, obgleich ihr aus dem Sonnenblumenstamm kein Inulin zugeführt wird. Anders als bei den in den Wurzeln gebildeten Alkaloiden, welche im Saftstrom die ganze Pflanze durchwandern, werden hier an Ort und Stelle in den verschiedenen Organen der Pflanze diejenigen Polysaccharide gebildet, welche dem jeweiligen Bedürfnis entsprechen. Bei weiterer Verwendung für eine Aufgabe werden sie nach vorangehendem Abbau an anderer Stelle und in anderer Form wieder aufgebaut.

Aus dem angezogenen Beispiel zweier nahe verwandter Arten der Kompositen geht hervor, dass eine Beziehung zwischen der nach morphologischen Gesichtspunkten aufgestellten botanischen Systematik und der Physiologie des Stoffwechsels nicht besteht. Diese Tatsache wird dadurch bestätigt, dass in der Familie der Gramineen so nahe verwandte Arten wie der Mais und der Reis einen ganz anderen Stoffwechsel haben als die Getreidearten.

Bei den letzteren bildet die Stärke die letzte Stufe der Kondensation der Kohlenhydrate und das Hauptziel ihrer landwirtschaftlichen Gewinnung. Im Gegensatz dazu macht bei den eigentlichen Grasarten ihre Umwandlung und Speicherung, wenn man von der mengenmässig bei ihnen zurücktretenden Stärkebildung in den

¹ H. H. SCHLUBACH und H. BÖE, Ann. Chem. 532, 191 (1937).¹ H. COLIN, C. r. Acad. Sci. 173, 852 (1921).

Samen absieht, bei der Stufe der Polyfruktosane halt. Wie an den Beispielen des Loliins¹ und Phleins¹ nachgewiesen wurde, sind infolgedessen, weil sie in diesen Grasarten die höchste Kondensationsstufe bilden, die Polyfruktosane höher molekular und weniger leicht durch Invertin spaltbar als bei den Getreidearten.

Summary

The present publication shows that eight different polyfructosans occur in the four important cereals, wheat, rye, barley and oats, in the stems and in the ripening ears, as intermediate polysaccharides in the synthesis of starch in the ripe grain.

In the stems of the four cereals, and in the ears of oats, they belong to the Phlein type, in the ears of wheat, rye and barley to the Inulin type.

It is, therefore, possible to distinct four steps in carbohydrate accumulation in the growing cereals: sucrose mainly in the leaves, polyfructosans in the stems, other polyfructosans in the unripe grain, and starch in the ripe grain.

¹ H. H. SCHLUBACH und K. HOLZER, Ann. Chem. 578, 213 (1952).

Kritische Bemerkungen zur Entwicklung des Sapienstypus¹

VON F. FALKENBURGER, Mainz²

Wissenschaftliche Theorien sind stets ein Produkt der Erkenntnisse ihrer Zeit; sie sind daher zeitgebunden und können nicht den Anspruch erheben, als unumstößliche Wahrheit zu gelten. Werden neue Tatsachen bekannt, die einer Theorie widersprechen, so ist, wie schon CLAUDE BERNARD bemerkt hat, die Theorie aufzugeben. Dieser Vorgang vollzieht sich jetzt in der menschlichen Stammesgeschichte und führt zu einem Wandel der früheren Anschauungen.

Als ERNST HAECKEL vor rund neunzig Jahren es nach dem Erscheinen von DARWINS *Entstehung der Arten* unternahm, auch den Menschen in den Kreis der Evolution miteinzubeziehen, waren paläontologische Funde, die diesem Versuch hätten eine Stütze geben können, kaum vorhanden; er war daher allein auf vergleichend morphologische, physiologische und embryologische Beweismittel angewiesen. Schon LINNÉ hatte den Menschen in die Gruppe der Primaten, der Säugetiere, gestellt, und so erschien es selbstverständlich, dass auch in der natürlichen Schöpfungsgeschichte der menschliche Zweig mit dem der Primaten in genealogischer Beziehung stehen müsse. Da die Anthropoiden, die Menschenaffen, unter den Primaten die höchste Stelle einnehmen, lag es nahe, hier den Ursprung der menschlichen Linie zu suchen. HAECKEL nahm als nächste Verwandten noch gibbonähnliche Vorfahren an, ein Standpunkt, der bald zugunsten von Vorfahren aus der Linie Schimpanse–Gorilla verlassen wurde, welche letztere WEINERT³ mit dem Menschen zu einer besonderen Gruppe der «Summoprimaten» vereinigt hat. Diese «klassische Pongidentheorie» konnte sich bis vor zwanzig Jahren fast allgemeiner Anerkennung erfreuen.

Betrachtet man die Haltung der Anthropoiden und

des Menschen, so fällt der fundamentale Unterschied der Extremitäten ins Auge; diese sind in der einen Gruppe dem Baumleben angepasst, während sie in der anderen dem Leben auf der Erde in aufrechter Haltung entsprechen. Bei der Suche nach Übergangsformen zwischen Anthropoiden und Mensch hatte man die unbestimmte Erwartung, die «fehlenden Glieder» der evolutionistischen Reihe müssten eine Haltung besessen haben, die eine Mittelstellung einnahm; nur so erklärt sich der jahrelange Streit um den Oberschenkel des *Pithecanthropus*, der einem aufrechten Gang entspricht und daher nicht in die postulierte Formenreihe zu passen schien. Es ist seltsam, dass, obschon die seither zahlreich gemachten Funde menschlicher Vorläufer samt und sonders dieselbe typisch menschliche Ausbildung der Extremitäten zeigen, erst in den letzten fünfzehn Jahren nach der Auffindung der Australopithecusgruppen in Südafrika die Frage der aufrechten Haltung wieder in den Mittelpunkt der Erörterungen gestellt worden ist, wo doch bereits aus allen früheren Funden dieser wesentliche Unterschied zwischen Mensch und Anthropoiden zu erschliessen war⁴.

Nach den zahlreichen Funden der Jahre 1948/19 in der Australopithecusgruppe, die ausser Schädelresten auch Bruchstücke von Extremitätenknochen und des Beckens in unseren Besitz brachten (STERKFONTAIN, MAKAPANSKAT), kann kein Zweifel bestehen, dass diese fernen Vorläufer aus dem Pliozän sich in aufrechter Haltung biped bewegten. Wir sehen damit an den bisher ältesten menschlichen Vorläufern Merkmale ausgeprägt, die deutlich zeigen, dass der zum Menschen führende Zweig bereits im Tertiär sich von der Gruppe der Anthropoiden getrennt hatte, falls man nicht das Umgekehrte annehmen und behaupten will, die Gruppe der Anthropoiden hätte sich von der ertümlicheren Formenreihe getrennt, indem sie sich dem Baumleben anpasste und sich auf dieses spezialisierte (WESTENHÖFER², FRECHKOP³). Keinesfalls kann es jetzt noch angezeigt sein, von einer Gruppe der «Summoprimaten» zu sprechen. Auch die klassische Pongidentheorie HAECKELS, die den Anschluss an anthropoidenähnliche Vorfahren suchte, ist nicht mehr aufrechtzuerhalten, da die Differenzierung beider Gruppen, der anthropoiden und der menschlichen, schon weit früher erfolgt ist, als diese Theorie annahm. Wenn HEBERER⁴, dessen Ansichten mit der hier vertretenen Auffassung zahlreiche Berührungspunkte aufweisen, heute noch den Standpunkt vertritt, dass «die klassische Pongidentheorie sich in den Grundlagen durchaus bewährt hat – die *Hominioidea* (*Pongidae* und *Hominidae*) sind phyletisch verkoppelt», so muss dem widersprochen werden. Niemand wird bestreiten, dass der Mensch zur Primatengruppe gehört; Meinungsverschiedenheiten bestehen jedoch über seine Stellung innerhalb dieser Gruppe, und es kann jetzt nicht mehr behauptet werden, dass die Haeckel–Weinertsche Auffassung der menschlichen Entwicklungsreihe im engen Anschluss an die Anthropoiden, die klassische Pongidentheorie, zu Recht besteht. Die von LINNÉ angegebene Klassifikation der Pongidentheorie einfach gleichzusetzen, dürfte nicht möglich sein, da man nicht, um liebgewonnene, aber überholte Auffassungen zu stützen, eine Verschiebung der Begriffe vornehmen kann.

¹ Vortrag, gehalten am 4. Internationalen Kongress für Anthropologie, Sektion Paläoanthropologie, in Wien, am 2. September 1952.

² Institut für menschliche Stammesgeschichte und Biotypologie der Universität Mainz.

³ H. WEINERT, *Ursprung der Menschheit*, 2. Aufl. (Verlag F. Enke, Stuttgart 1944); *Menschen der Vorzeit*, 2. Aufl. (Verlag F. Enke, Stuttgart 1947); *Stammesentwicklung der Menschheit* (Verlag Muster-Schmidt, Braunschweig 1951).

¹ F. FALKENBURGER, Berl. med. Z. 2, 130–134 (1951).

² M. WESTENHÖFER, *El camino propio evolutivo y el origen del Hombre* (Editorial Universitaria, Santiago de Chile 1951).

³ S. FRECHKOP, Mém. Musée roy. Hist. nat. Belgique 1936, 318 ff.; Bull. Inst. roy. Sci. nat. Belgique 1949, 12.

⁴ G. HEBERER, *Das Präsaipiensproblem in «Moderne Biologie»* (Verlag F. W. Peters, Berlin 1950); *Neue Ergebnisse der menschlichen Abstammungslehre* (Verlag Muster-Schmidt, Göttingen 1951).