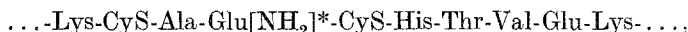


die zuvor aufgeklärte Sequenz von 10 Aminosäureresten in Nachbarschaft der prosthetischen Gruppe des *Pferde*-Cytochroms c<sup>2</sup>,



auch in *Schweine*- und *Rinder*-Cytochrom c vorliegt.

Die Identität einer 10 Aminosäurereste umfassenden Peptidkette in Cytochrom c aus 3 verschiedenen Säugetierarten ist erstaunlich mit Hinblick auf die sowohl serologisch als auch chemisch wohlbegründete Ansicht, daß die allermeisten Proteine Artspesifität zeigen. Andererseits ist der Befund völliger Gleichheit der Dekapeptidsequenz bei Pferd, Rind und Schwein insofern befriedigend, als sich diese doch in unmittelbarer Nähe der prosthetischen Gruppe des Cytochroms c befindet, für die enzymatische Aktivität des Proteins mitentscheidend ist und somit die Möglichkeit besteht, daß sie sich ohne Verlust ihrer spezifischen Funktion nicht oder nur geringfügig abwandeln läßt. Es bleibt freilich abzuwarten, ob die Identität der Aminosäuresequenz in Säugetiercytochrom c sich auf die Nachbarschaft zum Ferriporphyrin beschränkt oder als weiterreichend erweisen wird.

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit war die Hilfe, die uns der Vorstand unseres Institutes, Herr Prof. Dr. *F. Wessely*, durch stete Förderung, die Herren Prof. *K. Linderström-Lang* und *M. Ottesen* durch Überlassung kristallisierten Subtilisins und die Österreichische Akademie der Wissenschaften durch eine Zuwendung aus den Erträgen der *Seegen*-Stiftung angedeihen ließen, von größtem Wert. Hierfür sei herzlich gedankt.

## Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

(IX., kurze Mitteilung.)

Von

V. Prey, E. Waldmann, H. Berbalk und F. Sommer.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Juli 1954.)

Nach den derzeit üblichen Anschauungen<sup>1, 2</sup> tritt bei der Behandlung der Kohlehydrate im alkalischen Milieu ein Abbau über C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>-, C<sub>4</sub>- und C<sub>5</sub>-Bruchstücke ein, der letzten Endes zu Säuren führt.

<sup>1</sup> *W. Löb* und *G. Pulvermacher*, *Biochem. Z.* **23**, 10 (1909). — *W. L. Evans*, *R. H. Edgar* und *G. P. Hoff*, *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 2665 (1926). — *O. Schmidt*, *Chem. Rev.* **17**, 137 (1935). — *H. Fredenhagen* und *K. F. Bon-*

Die Spaltung der Hexosen soll dabei über Enolatformen gehen und als hauptsächlichste Bruchstücke Glycerinaldehyd und Dioxyceton auftreten, die in der Folge, vermutlich über Methylglyoxal, schließlich zu Milchsäure führen.

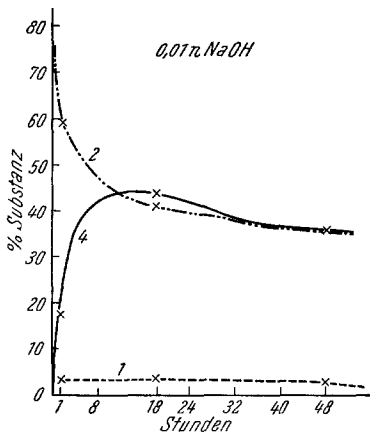


Abb. 1.

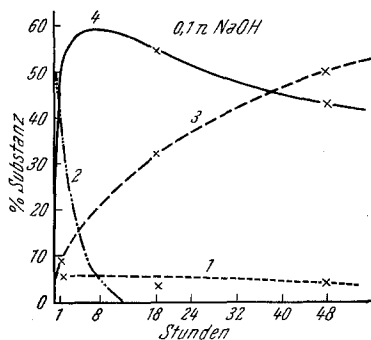


Abb. 2.

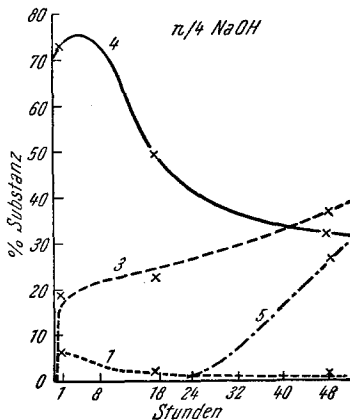


Abb. 3.

- 1 ..... Glycerinaldehyd
- 2 - · - · - · Dioxyceton
- 3 - - - - - Glucose
- 4 ——— Fructose
- 5 · · · · · Milchsäure
- 6 - - - - - Brenztraubensäure

hoeffer, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 392 (1938). — L. Sattler und F. W. Zerban, Sugar 42, Nr. 12 (1947). — Y. J. Topper und W. Stetten jun., J. Biol. Chem. 189, 191 (1951). — F. Schneider und G. A. Erlemann, Zuckerbeihfte 3 (1951); 5 (1952). — M. Gibbs, J. Amer. Chem. Soc. 72, 3964 (1950).

<sup>2</sup> V. Prey, E. Waldmann, H. Berbalk und F. Ludwig, Mh. Chem. 84, 551 (1953).

<sup>3</sup> H. O. L. Fischer und E. Baer, Helv. Chim. Acta 19, 54 (1936). — E. Baer und H. O. L. Fischer, ibid. 19, 519 (1936); 20, 1213 (1937). — K. F. Bonhoeffer und W. D. Walters, Z. physik. Chem., Abt. A 181, 441 (1938). — L. Hough und J. K. N. Jones, J. Chem. Soc. London 1951, 3191.

Wir untersuchten das Verhalten von Glycerinaldehyd und Dioxyaceton im alkalischen Milieu mit Hilfe der Papierchromatographie zunächst qualitativ und stellten auf Grund der Ergebnisse ein vorläufiges Reaktionsschema auf<sup>2</sup>.

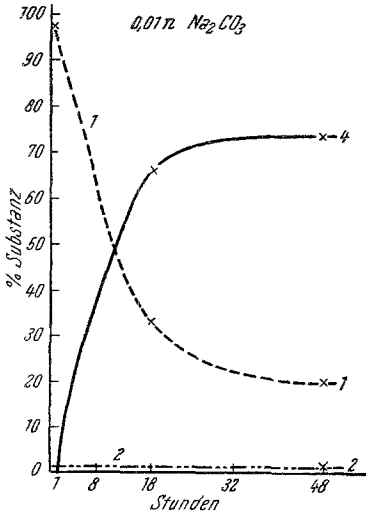


Abb. 4.

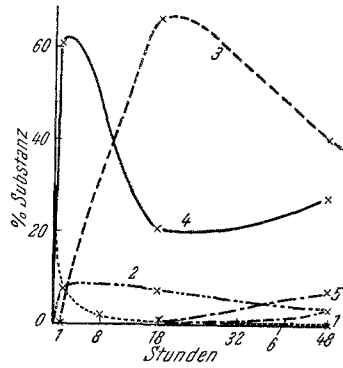


Abb. 5.

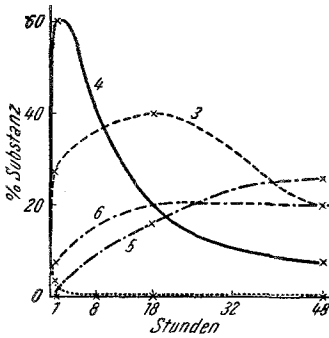


Abb. 6.

- 1 ..... Glycerinaldehyd
- 2 - - - - - Dioxyaceton
- 3 - - - - - Glucose
- 4 - - - - - Fructose
- 5 - - - - - Milchsäure
- 6 - - - - - Brenztraubensäure

Bei der quantitativen Überprüfung dieser eigenen und anderer<sup>3</sup> Arbeiten konnten wir feststellen, daß Dioxyaceton bei niedrigen Alkalikonzentrationen auch über längere Zeiträume (48 Stdn.) nur Kondensation zu Hexosen, darunter solche mit dem  $R_F$ -Wert von Fructose und Glucose, aber keine Milchsäure ergibt (Abb. 1, 2). Erst bei der Behandlung mit  $n/4$  NaOH und höheren Alkalikonzentrationen tritt nach

einiger Zeit Milchsäurebildung ein, deren Menge mit zunehmender Alkalität stark wächst (Abb. 3).

Glycerinaldehyd gibt dagegen schon mit 0,01 n NaOH (Abb. 5) geringe Mengen Milchsäure (jedoch noch nicht mit 0,01 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) (Abb. 4), die ebenfalls mit steigender Alkalität zunimmt (Abb. 6). Auch hier ist die Bildung von Hexosen, darunter solchen mit dem R<sub>F</sub>-Wert von Fructose und Glucose, die Hauptreaktion (Abb. 4 bis 6).

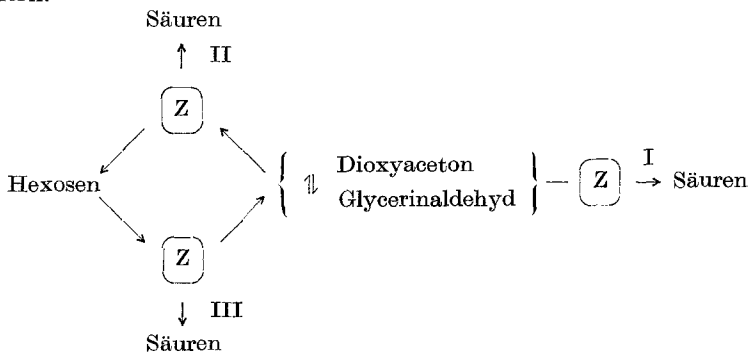
Neben Milchsäure konnte sowohl bei Dioxyaceton als auch bei Glycerinaldehyd in den Abbauprodukten Brenztraubensäure und flüchtige Säuren, wie Essig- und Ameisensäure, nachgewiesen werden.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß bei der alkalischen Behandlung von Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, zumindest in der ersten Zeit, die Kondensation zu Hexosen die Hauptreaktion ist. Ob dabei die Triosen mit den Hexosen in einem echten Gleichgewicht stehen, läßt sich vorderhand noch nicht abschätzen.

Auf Grund der bisher vorliegenden Ergebnisse kann man nun mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß sich mit steigender Alkalität der Trioselösungen mindestens 3 Reaktionsbereiche abgrenzen lassen:

1. Bei sehr schwacher Alkalität (Pyridin, Pyridin-Wasser) tritt nur eine Epimerisierung ein.
2. Bis zu etwa 0,01 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> findet neben dieser Epimerisierung auch eine Kondensation zu Hexosen statt, ohne daß jedoch ein Abbau zu Säuren eintritt.
3. Mit weiter steigender Alkalität tritt neben den in 1 und 2 beschriebenen Vorgängen noch die Bildung von Milchsäure auf.

Die durchgeführten Versuche haben also ergeben, daß die Umwandlung von Triosen im alkalischen Milieu mit einer gleichzeitig ablaufenden Aufbaureaktion verknüpft ist. Man kann daher annehmen, daß in gewissen pH-Bereichen wohl ein Aufbau der Hexosen aus Triosen ohne Säurebildung verlaufen kann, nicht aber eine Umwandlung der Triosen in Säuren (Abbau) ohne gleichzeitig eintretenden Aufbau zu höheren Zuckern.



Die mit fortschreitender Reaktionszeit letzten Endes entstehenden Säuren können dabei entweder aus den Triosen auf den Wegen I und II oder aus den Hexosen auf dem Weg III über Zwischenprodukte  $\boxed{Z}$  entstehen, so daß auch hier, ähnlich wie bei enzymatischem Kohlehydratabbau, ein Zyklus (siehe S. 1189) abläuft, ohne daß die gebildeten Säuren in den Zyklus eintreten.

Über unsere weiteren laufenden Untersuchungen zur Aufklärung der noch offenen Fragen werden wir in Kürze berichten.