

giert-ungesättigte gedeutet werden. Das geht u. a. daraus hervor, daß bei solchen Standölen typische „Holzöl“-eigenschaften unverkennbar neu ausgebildet werden, wie die mehr oder weniger weitgehende Koagulationsfähigkeit durch Zinn-4-chlorid und das Auftreten von Jodzahlgängen<sup>11)</sup> beweist. Näheres ist aus den Abb. 4—6 ersichtlich. Wichtig ist, daß man die betreffenden Prozesse auch katalytisch beeinflussen kann, wobei zahlreiche Stoffe brauchbar sind. In welcher Weise sich der Effekt äußert, ist aus Abb. 7 ersichtlich, welche die Einwirkung von Jod auf Leinöl bei 200° zeigt<sup>12)</sup>. Als Maß für die eingetretenen Veränderungen sind dabei die Jodzahlgänge zugrunde gelegt.

Was den Mechanismus der Doppelbindungsverschiebung betrifft, so scheint es sich um eine Sauerstoff-

<sup>11)</sup> Vgl. dazu J. Scheiber, Farbe u. Lack 1930, 513, 524; s. a. J. Böeseken u. E. Th. Gelber, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 158 [1927]; Chem. Ztbl. 1927, I, 2453.

<sup>12)</sup> Nach unveröffentlichten Versuchen zusammen mit Ch. Müller-Lobeck.

wirkung zu handeln. Wenigstens bleibt der Effekt völlig aus, wenn man den Sauerstoff vollkommen ausschließt. Vielleicht ist allerdings die Menge des erforderlichen Sauerstoffs so außerordentlich gering, daß unter Umständen vollkommen der Eindruck einer Metallkatalyse gewonnen wird.

Die Feststellung, daß die wesentliche Ursache der Standölbildung bei „Leinölen“ und „Mohnölen“ die Wanderung ursprünglich isoliert stehender Doppelbindungen in konjugierte Positionen ist, bestätigt die theoretisch abgeleitete Überlegenheit der Konjugation als aktives Element bei der Filmbildung fetter Öle. So wird auch erst jetzt verständlich, worin die anerkannten guten Eigenschaften der betreffenden Standöle eigentlich begründet sind. Ferner wird es nunmehr möglich sein, ganz allgemein die Eigenschaften eines Produktes von der Zusammensetzung fetter Öle als Filmbildner vorherzusagen und durch rationelle Synthese Produkte zu erzeugen, welche für einen bestimmten Zweck am besten geeignet sind. [A. 89.]

## Neue Gesichtspunkte auf dem Gebiete des biologischen Kohlenhydratabbaues.

Von RAGNAR NILSSON.

(Eingeg. 6. Juni 1933.)

Vorgetragen am Chemisch-physiologischen Abend der Universität Stockholm, den 9. Mai 1933.

Der Aufforderung, meine seit 1929 gesammelten Erfahrungen über die Entstehung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure und über ihre Rolle bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau hier vorzulegen, folge ich um so lieber, als Dr. Deuticke eben über die Resultate berichtet hat, die in dem Frankfurter Institut in jüngster Zeit bezüglich der Entstehung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure im Muskel erhalten worden sind<sup>1)</sup>.

Ich werde also versuchen, eine kurze Orientierung zu geben über die Auffassung vom Mechanismus bei dem glykolytischen Kohlenhydratabbau, zu der ich auf Grund meiner experimentellen Ergebnisse gekommen bin und die ich seit 1929 in einer Reihe von Veröffentlichungen entwickelt habe<sup>2)</sup>. Ich verweise besonders auf meine zusammenfassende Arbeit im diesjährigen Februarheft der Biochemischen Zeitschrift.

Der Kern meines Abbauschemas steckt in der Vorstellung über die einleitende Phosphorylierung und die daran geknüpfte Spaltung der 6-Kohlenstoffkette. Darüber, daß dieser Spaltung der 6-Kohlenstoffkette eine Phosphorylierung vorangeht, ist man wohl seit Jahren einig. Unter den in glykolyserenden Systemen aufgefundenen Hexosephosphorsäureestern besitzt aber, soviel ich sehen kann, keiner solche Eigenschaften, daß er für ein Zwischenprodukt beim Abbau gehalten werden darf. Wenigstens gilt dies, wenn wir uns auf die Abbauvorgänge in der Hefe beschränken. Von dem tatsächlich als Zwischenprodukt funktionierenden Hexosephosphorsäureester muß doch zunächst gefordert werden, daß er mit genügend großer Geschwindigkeit vergärt (d. h. mindestens ebenso schnell wie die Glucose). Und dies ist bei den bis jetzt isolierten Estern eben nicht der Fall.

Die Hexose-diphosphorsäure (Fructose-1,6-Diphosphorsäure) ist auch deswegen als notwendiges Zwischenprodukt unwahrscheinlich, weil sie sich während der ersten Phase der Gärung in so großen Mengen anhäuft, daß wir sogar von einer Parallelität zwischen  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Hexosediphosphorsäurebildung reden können. Dies kommt in der bekannten Hardenschen

Gleichung zum Ausdruck. Auch bezüglich des Kohlenhydratabbaues im Muskel ist eine gleichartige Parallelität zwischen Milchsäurebildung und Phosphorylierung in vielen Fällen von Meyerhof nachgewiesen worden. Es ist dies die sogenannte hälftige Teilung (Halbierung) des Zuckers. Einer Arbeit von Meyerhof<sup>3)</sup> entnehme ich folgende graphischen Darstellungen:

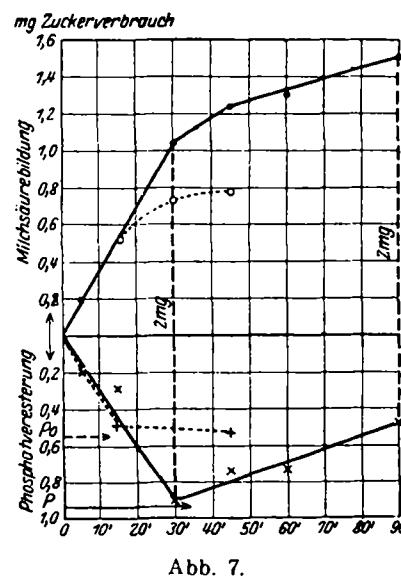


Abb. 7.

Umsatz von 2 mg Glucose durch Muskelextrakt mit Hefe-Aktivator.

●—●: Milchsäurebildung  
×—×: Phosphatveresterung  
(Gehalt: 0,736 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  äquivalent 0,942 mg Zucker. Die vertikalen gestrichelten Linien entsprechen dem Umsatz der im ganzen vorhandenen 2 mg Glucose.)

○—○: Milchsäurebildung  
×—×: Phosphatveresterung  
(Präformierter Gehalt  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 0,356 mg, entsprechend 0,546 mg Zucker.)

P mit ausgezogenem Strich → Phosphatgehalt des 1. Versuchs.  
P gestrichelt, Phosphatgehalt des 2. Versuchs. Die einzelnen Kurvenpunkte entsprechen Nr. 1 bis 8 der Tabelle VI.

<sup>3)</sup> Meyerhof, Biochem. Ztschr. 183, 176 [1927]. Die Bezeichnung der Abbildungen im Original wird hier beibehalten.

<sup>1)</sup> Embden, Deuticke u. Kraft, Klin. Wchschr. 12, 213 [1933].

<sup>2)</sup> Nilsson, Svensk Kem. Tidskr. 41, 169 [1929]; K. Svenska Vetenskapsakademiens Arkiv f. Kemi 10 A, Nr. 7 [1930]; Biochem. Ztschr. 258, 198 [1933].

Meyerhof bemerkt dazu: „Der symmetrische Verlauf von Veresterung und Milchsäurebildung ist hier deutlich zu sehen . . .“ und ferner „Bei der Spaltung von Glucose und Fructose wird zunächst gleichzeitig mit dem

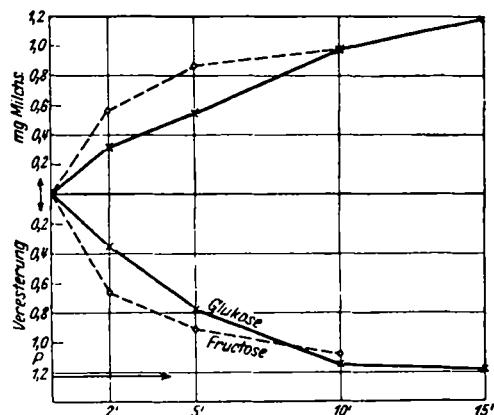


Abb. 11. Spaltung und Veresterung von Glucose und Fructose in den ersten Minuten nach Zugabe zum Extrakt (Milchsäure chemisch bestimmt). Die Veresterung verläuft fast genau symmetrisch zur Milchsäurebildung. Ausgezogene Linie: Glucose, gestrichelte: Fructose.

Entstehen der Milchsäure eine äquimolekulare Menge Phosphat verestert. Wenn auch ganz am Anfang die Proportion nicht immer streng erfüllt ist, ist sie in dem Zeitpunkt, wo bei Überschuß von Zucker das anorganische Phosphat verschwunden ist, fast stets genau 1:1. In diesem Augenblick fällt die vorher hohe und annähernd konstante Spaltungsgeschwindigkeit rasch ab und kommt auf einen niedrigen, für längere Zeit ziemlich konstanten Wert.“ Schließlich ist ja auch die Gärgeschwindigkeit der Hexosediphosphorsäure im Vergleich zu der Gärgeschwindigkeit der Zucker sehr klein.

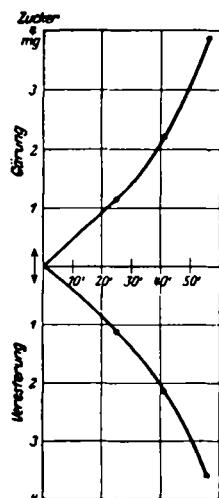


Abb. 18. Fructosegärung im Hefemazerationssaft zu Beginn der Phosphatperiode. Vergärung in mg Zucker (aus  $\text{CO}_2$ -Bildung bestimmt) nach oben, Veresterung (bestimmt durch Änderung des Phosphatgehalts) nach unten aufgetragen. Der Verlauf beider Kurven ist vollständig symmetrisch (Versuch 27. 10. 1926).

Als Zwischenprodukt ist dann eine Hexosemonophosphorsäure wahrscheinlicher. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, die Hexosemonophosphorsäure in das Abbauschema einzufügen. Die Hexosemonophosphorsäure von Neuberg (Fructo-furanose-6-Phosphorsäure) zeigt nun wiederum nach übereinstimmenden Angaben der verschiedenen Autoren eine nicht genügend große Gärgeschwindigkeit. Auch bezüglich der Gärgeschwindigkeit des Robison-Esters finden sowohl Harden und Robison als auch Neuberg und Kobel, daß dieser Ester

nur zu einem geringen Teil mit erheblicher Geschwindigkeit vergärt. Der sogenannte Robison-Ester ist ja auch schließlich keine einheitliche Substanz, sondern besteht, soweit wir bis jetzt unterrichtet sind, aus wenigstens drei Komponenten.

Ein erhebliches Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang die Verhältnisse in Muskelsäften oder im Trockenmuskel. Glykogen wird dort glatt zu Milchsäure abgebaut. Die vergärbaren Hexosen dagegen erfordern für ihren Abbau noch einen in der Hefe vorhandenen Aktivator, den sogenannten Meyerhof-Aktivator oder, nach der gebräuchlichen Nomenklatur, die Hexokinase. Man muß hier wohl Meyerhofs Ansicht bestimmen, daß dieses in der Hefe vorkommende Agens die Fähigkeit besitzt, die normalen Hexosen in eine reaktionsfähige Form umzuwandeln. Diese besondere Form der Hexose stellt wahrscheinlich dieselbe Form dar, die bei der Spaltung des Glykogens durch die Muskelglykogenase intermediär entsteht.

In enger Beziehung zu diesem Problem stehen nun die Verhältnisse, die sich bei Betrachtung der isolierten Hexosemonophosphorsäurebildung zeigen. Diese isolierte Erscheinung habe ich dadurch realisiert, daß ich den Gärungsvorgang in geeigneter Weise teilweise aufgehoben habe, indem entweder die Co-Zymase entfernt oder die durch die Co-Zymase aktivierte Reaktion durch eine geeignete Vergiftung, z. B. mit  $\text{NaF}$ , ausgeschaltet wurde. Unter derartigen Verhältnissen findet eine Phosphorylierung statt, deren Größe zur Größe der Selbstgärung der benutzten Trockenhefe in Beziehung steht. Ein Zusatz von vergärbarem Zucker hat in diesem Falle keinen Einfluß. Wie ich gefunden habe, ist der unter diesen Bedingungen gebildete Ester mit der Hexosemonophosphorsäure nach Robison identisch.

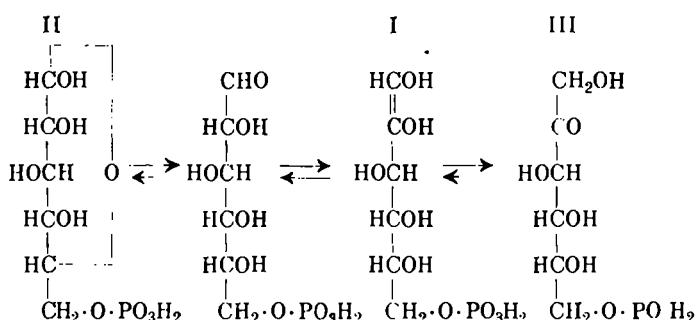
Bezüglich der entsprechenden Verhältnisse im Muskel habe ich gefunden, daß auch dort in vollkommener Abwesenheit von Co-Ferment eine Phosphorylierung stattfindet, die durch Zugabe von Co-Zymase unter Einhaltung der Versuchsbedingungen, Fluoridvergiftung, nicht gesteigert wird.

Zur Erklärung dieser Befunde habe ich folgende Deutung herangezogen: Die Verschiedenheiten, die zwischen Polysaccharidabbau und Hexosenabbau in der Hefe und im Muskel vorliegen, sind dadurch bedingt, daß die Polysaccharide bei ihrer Spaltung zu Hexose, einer Spaltung, die von den weiteren Abbaureaktionen unabhängig ist, fortwährend die Veresterungsform der Hexose geben. Bei den Hexosen besteht dagegen zwischen dieser Veresterungsform und der normalen Glucose ein Gleichgewicht, das stark zugunsten der normalen Glucose verschoben ist. Die Veresterungsform der Hexose wird in diesem Falle nur in demselben Maße produziert, wie sie verbraucht wird. Bei Hemmung der weiteren Umsetzung der intermediär gebildeten Hexosemonophosphorsäure, sei es durch Abwesenheit von Co-Zymase oder durch eine spezifische Vergiftung, werden auch die ersten Reaktionen in dieser Reaktionskette nach dem Massenwirkungsgesetz verhindert. Bei dem Polysaccharidabbau dagegen wird unabhängig von dem weiteren Abbau die Veresterungsform der Hexose fortwährend geliefert, und unter diesem Druck findet die Veresterung zu Hexosemonophosphorsäure auch unter aufgehobener Gärung statt.

Den hierbei nach vollendeter Reaktion isolierten Robison-Ester muß ich aber aus verschiedenen, hier nicht näher zu erörternden Gründen als ein Stabilisierungsprodukt des wirklich intermediären Esters auffassen.

Als den primär gebildeten Ester betrachte ich den 6-Phosphorsäureester der Enolform.

Diese intermediäre Hexosemonophosphorsäure ist nun eine sehr labile Verbindung und hat deswegen das Bestreben, sich in eine stabilere Form umzuwandeln. Eine Umwandlung nach folgendem Schema ist mir wahrscheinlich:

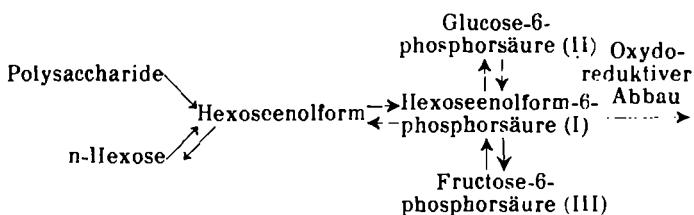


Eine Stabilisierung der intermediären Hexosemonophosphorsäure (I) ist, wie man sieht, sowohl in dieser Richtung  $\rightarrow$  zu Fructose-6-phosphorsäure (III) als in jener  $\leftarrow$  zu Glucose-6-phosphorsäure (II) möglich.

Die Stabilisierung der intermediären Hexosemonophosphorsäure führt also nach dieser Anschauung zu einer Mischung von einer Aldosemonophosphorsäure und einer Ketosemonophosphorsäure, einer Mischung also von demselben Typus, der durch den Robison-Ester und auch durch den Embden-Ester repräsentiert wird. Theoretisch ist aber auch eine Stabilisierung zu Mannosemonophosphorsäure denkbar, und ich habe deswegen eine Beimischung von Mannosemonophosphorsäure in dem Robison-Ester in Erwägung gezogen. Von Interesse ist nun, daß in letzter Zeit Robison tatsächlich in seinem Ester Mannosemonophosphorsäure aufgefunden hat.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß sich die Milchsäurebildung im Trockenmuskel oder in Muskelsäften aus den in Substanz gefaßten Hexosephosphorsäureestern ebenfalls durch diese Annahme von einer Umlagerung der Hexosemonophosphorsäuren ineinander erklären läßt. (Bei der Hexosediphosphorsäure also, nachdem zuerst das Phosphorsäureradikal in Stellung 1 abgespaltet worden ist.)

Auf Grund meiner experimentellen Ergebnisse komme ich also zu folgender Auffassung über die einleitenden Stadien bei dem glykolytischen Abbau der Hexosen und der Polysaccharide.



Wie ich schon erwähnt habe, gelangt man in der Reaktionskette bis zur Bildung der Hexosemonophosphorsäure ohne Mitwirkung eines Co-Ferments. Erst bei dem jetzt folgenden Abbau der intermediären Hexosemonophosphorsäure setzt die Co-Ferment-Wirkung ein. Der erste Schritt bei diesem Abbau besteht nun nach meiner Ansicht in der Aufspaltung der 6-Kohlenstoffkette.

Ausgedehnte Versuche führen zu dem Schluß, daß das Co-Ferment bei einer Reaktion oxydo-reduktiver Natur als notwendiger Aktivator beteiligt ist. Man findet diese Oxydo-reduktion in kohlehydratabbauenden Systemen, wie z. B. in der Hefe oder im Muskel. Der Donator ist

aber nicht das Kohlehydrat selbst. Es muß zuerst vorbereitet werden. Aus meiner folgenden Darstellung wird sich ergeben, wie diese Vorbereitung zustande kommt. Die Art des Acceptors scheint bei dieser Reaktion nicht streng spezifisch zu sein. Bei meinen ersten Versuchen, gemeinsam mit Prof. v. Euler, habe ich als Acceptor Methylenblau benutzt. Aus verschiedenen Gründen zweckmäßiger erweist sich aber Acetaldehyd, und in Fortsetzung meiner Versuche habe ich deswegen Acetaldehyd als Acceptor verwendet. Die Reaktionsmischung ist sonst eine gewöhnliche Gärungsmischung mit oder ohne Co-Ferment und mit Zugabe von Hexosediphosphorsäure zur Aufhebung der Induktion.

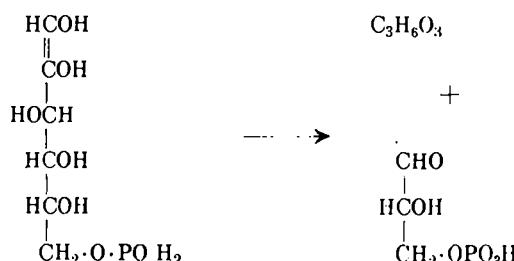
Es muß nun betont werden, daß es sich bei den jetzt zu erörternden Versuchen nicht um sekundäre Reaktionen handeln kann, etwa dadurch, daß das Co-Ferment den Abbauvorgang der Hexose in Schwung bringt, wobei die entstandenen Abbauprodukte als Donatoren wirken. Auch in solchen Fällen, wo die ganze Reaktionskette des Abbaues durch die spezifische Vergiftung zum Stillstand gebracht worden ist, wird nämlich durch Zugabe eines geeigneten Acceptors, z. B. Methylenblau oder Acetaldehyd, eine Reaktion hervorgerufen, deren Geschwindigkeit von derselben Größenordnung ist wie die Gärgeschwindigkeit in Abwesenheit von Gift. Der Acceptor wird während dieser Reaktion, und zwar unter Mitwirkung von Co-Ferment reduziert, Acetaldehyd z. B. zu Alkohol, und gleichzeitig tritt unter aufgehobener CO<sub>2</sub>-Entwicklung eine starke Phosphorylierung und parallel damit eine Ausbildung von sauren Gruppen ein. Als wesentliches Reaktionsprodukt habe ich bei dieser Reaktion die Glycerinsäure-mono-phosphorsäure isoliert.

Die analysenreine Substanz erhielt ich durch Überführung der Glycerinsäure-mono-phosphorsäure in ihr wohlkristallisiertes Strychninsalz und häufiges Umkristallisieren. Aus dem so erhaltenen einheitlichen Strychninsalz wurde nach Abspaltung des Strychnins das neutrale Bariumsalz dargestellt. Meiner Dissertation 1930 entnehme ich die beim Bariumsalz erhaltenen Analyseergebnisse.

	% Ba	% P
Gefunden . . . . .	49,9	7,57
Berechnet für C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>7</sub> PBa <sub>1,5</sub> + H <sub>2</sub> O . . .	50,6	7,64

Es besteht Übereinstimmung etwa innerhalb der analytischen Fehlergrenze.

Die jetzt kurz mitgeteilten Befunde und sonstige Erfahrungen — ich werde bald darauf zurückkommen — gestatten den Schluß, daß die Aufspaltung der 6-Kohlenstoffkette bei dem normalen Abbau durch folgende Reaktion zustande kommt.



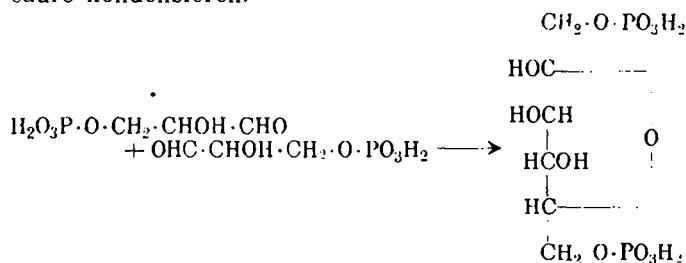
Die Reaktion ist also eine Oxydoreduktion, und nach meiner Auffassung spielt sich beim normalen Hexoseabbau unter Mitwirkung des Co-Ferments diese Oxydoreduktion ab.

Die Spaltung führt zur Bildung von erstens 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure und zweitens von einem phosphorfreien 3-C-Körper von der Zusammensetzung C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

Von dieser Auffassung ausgehend wird jetzt die Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure verständlich. Die Gärung ist in diesem Falle durch die Einwirkung des Fluorids trotz Gegenwart von Co-Ferment vollkommen verhindert und zwar dadurch, daß die Spaltung des intermediären Esters nicht mehr fortschreiten kann. Die Zugabe des Acceptors Acetaldehyd ist nun gleichbedeutend mit der Einführung einer Abfangmethode. Es findet jetzt eine gemischte Oxydoreduktion statt, wobei der Acetaldehyd, wie ich experimentell nachgewiesen habe, quantitativ zu Alkohol reduziert wird. Statt 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure entsteht die entsprechende oxydierte Verbindung, die Glycerinsäure-phosphorsäure. Die Glycerinsäure-phosphorsäure ist also nach meiner Ansicht kein eigentliches Zwischenprodukt, sondern ein Abfangprodukt; als wirkliches Zwischenprodukt tritt 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure auf.

Wir kehren jetzt wieder zum normalen Abbauprozeß zurück. Nach eingetretener Spaltung der 6-Kohlenstoffkette haben wir also teils eine phosphorhaltige 3-C-Verbindung vor uns, nämlich die 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure und teils einen phosphorfreien 3-C-Körper  $C_3H_6O_3$ . Die empirische Zusammensetzung dieses letzten Körpers ist also dieselbe wie die des hydratisierten Methylglyoxals. Wir sind somit zu der Schlüsselsubstanz angelangt, die die weiteren Abbaureaktionen in bekannter Weise bis zu Alkohol und Kohlensäure in der Hefe oder zu Milchsäure in der Muskulatur durchlaufen kann. Es soll aber nicht behauptet werden, daß das hydratisierte Methylglyoxal oder irgendein Isomeres desselben tatsächlich den aktiven 3-C-Körper darstellt. Ich ziehe vor, bis auf weiteres darüber gar keine Aussage zu machen und nenne die Verbindung  $C_3H_6O_3$  schlechthin den aktiven 3-C-Körper, ohne irgendwelche Vermutungen bezüglich dessen Struktur zu äußern.

Betreffs der parallel mit diesem Körper auftretenden 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure habe ich die Annahme gemacht, daß sich je zwei Moleküle zu Hexosediphosphorsäure kondensieren.



Daß sich eine derartige Kondensation wohl denken läßt, zeigen Versuche aus dem vorigen Jahre von *Fischer* und *Baer*<sup>4)</sup>. Mit Ausgangspunkt von meinem oben diskutierten Abbauschema haben *Fischer* und *Baer* die Glycerinaldehyd-phosphorsäure synthetisch dargestellt. Sie finden, daß sie leicht kondensierbar ist und halten es auch für möglich, daß unter geeigneten Bedingungen eine solche Kondensation zu Hexosediphosphorsäure führt. Allerdings liegt auch eine zweite Möglichkeit vor, nämlich Abspaltung des Phosphorsäureradikals und Vergärung des entstehenden phosphorfreien 3-C-Körpers. Es wird wohl möglich sein, daß sich diese Reaktion unter biologischen Bedingungen wirklich zum Teil abspielt. Diese Reaktion gibt aber keine Erklärung für die Entstehung der Hexosediphosphorsäure und sagt nichts aus über die sogenannte hälfte Teilung des Zuckers. Letztgenannte Erscheinung, also die Parallelität zwischen Phosphorylierung und Kohlensäurebildung in der Hefe bzw. Milchsäurebildung im Muskel, ist doch, wie ich

<sup>4)</sup> *Fischer* u. *Baer*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 337 [1932].

schon betont habe, und besonders bei der Hefe, so ausgesprochen, daß sie formelmäßig gefaßt werden kann. Dies ist die bekannte *Hardensche* Gleichung, die die Parallelität zwischen  $CO_2$ -Entwicklung und Bildung von Hexosediphosphorsäure wiedergibt. Wenn man die Hexosediphosphorsäure als notwendige Durchgangsstufe betrachtet, muß man folgerichtig auch die Regelmäßigkeit, die in *Hardens* Gleichung zum Ausdruck kommt, als einen bloßen Zufall betrachten. Meines Erachtens wäre eine solche Anschauung, wenigstens was die alkoholische Gärung betrifft, nicht zulässig. Ich halte daher die Annahme von der Kondensation der Glycerinaldehyd-phosphorsäure aufrecht.

Gestützt wird diese Kondensation noch dadurch, daß, wie ich gefunden habe, aus Galactose während der Gärung mit einer angepaßten Hefe dieselbe Hexosediphosphorsäure entsteht wie aus den direkt vergärbaren Zuckern, also die *Harden-Youngsche* Säure. Trotz der Konfigurationsverschiedenheit der Galactose fügt sich dieser Befund zwangsläufig dem hier diskutierten Schema ein<sup>5)</sup>. Aus Galactose entsteht nämlich, nach der Betrachtungsweise, die ich benutzt habe, dieselbe Glycerinaldehydphosphorsäure wie aus den direkt vergärbaren Hexosen und somit auch dieselbe Hexosediphosphorsäure. Daß eine zweifache Veresterung des Galactosemoleküls zu der *Harden-Youngschen* Säure führen könnte, ist dagegen unwahrscheinlich.

Wie ich jetzt schon mehrmals betont habe, kann ich also, was die alkoholische Gärung betrifft, die Hexosediphosphorsäure nicht als wahres Intermediärprodukt anerkennen. Ferner dürfte auch bei der Milchsäurebildung in der Muskulatur der Hexosenabbau bis zur Spaltung der 6-Kohlenstoffkette in derselben Weise verlaufen wie bei der alkoholischen Gärung. Es sei aber nicht gelegnet, daß im Muskel vielleicht mehrere Reaktionswege möglich sind.

Die Glycerinsäure-phosphorsäure, wie ich sie bei dem Hexosenabbau in der Hefe isoliert habe, muß als ein Abfangprodukt, nicht als ein wirkliches Zwischenprodukt charakterisiert werden. Sie bildet sich unter gleichzeitiger Reduktion von Acetaldehyd, und ihre Bildung ist durch diese Acetaldehydreduktion bedingt. Auch ohne Zugabe von Acetaldehyd hat sich aber in der Trockenhefe die Bildung einer Substanz nachgewiesen, die wahrscheinlich mit der Glycerinsäure-phosphorsäure identisch ist. Ohne Zugabe von Acetaldehyd sind die Ausbeuten aber ungleich viel kleiner als in den Ansätzen mit Acetaldehyd. Ich habe die Vermutung ausgesprochen, daß die in der Hefe vorhandenen zelleigenen Acceptoren in diesem Falle die Funktion des Acetaldehyds übernommen haben.

Bezüglich der Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure im Muskel habe ich keine eigene präparative Erfahrung. Im Anschluß an meine mit Hefe ausgeführten Versuche habe ich aber im Trockenmuskel den Einfluß von Hexosediphosphorsäure und Natriumfluorid auf die Reduktion des Acetaldehyds studiert. Dabei fanden sich Verhältnisse, die mit den bei der Acetaldehydreduktion in der Hefe eintretenden übereinstimmen. Deshalb sollte die Möglichkeit nicht abgelehnt werden, daß die Bildung der Glycerinsäure-phosphorsäure in der Muskulatur unter Mitwirkung von zelleigenen Acceptoren stattfindet. Außerdem muß wohl auch bei der fluoridvergifteten Muskulatur mit einer gewissen Übertragung von molekularem Sauerstoff gerechnet werden, was bei der Beurteilung der Ergebnisse ebenfalls berücksichtigt werden muß.

[A. 64.]

<sup>5)</sup> Nilsson, Ark. Kemi, Mineral., Geol. 10 A, Nr. 7, S. 7 [1930].