

Enzymatischer Aufbau von Polysacchariden in Gräsern

Untersuchungen über Polyfructosane XL¹⁾

Von Prof. Dr. H. H. SCHLUBACH
und Dipl.-Chem. HENNING LÜBBERS

Aus dem Chemischen Staatsinstitut der Universität Hamburg

Die Untersuchung des Polymerisationsgrades der in *Lolium perenne* gebildeten Polyfructosane zeigte²⁾, daß dieser im Laufe der Vegetationsperiode zunimmt. Die gleiche Erscheinung wurde beim *Phleum pratense*³⁾ festgestellt. Für ihre Deutung wurden drei Möglichkeiten in Betracht gezogen. An anderer Stelle wird auseinandergesetzt, daß eine ungleichartige Fraktionierung nicht vorrangig und andererseits die Erhöhung des Durchschnittspolymerisationsgrades nicht durch einen selektiven enzymatischen Abbau erklärt werden kann. Am wahrscheinlichsten ist, daß der Polymerisationsgrad durch eine enzymatische Transfructosidation zunimmt. Eine solche konnte jetzt nachgewiesen werden. Als eine wesentliche Voraussetzung für eine Transfructosidation wurde schon von anderen Forschern eine hohe Konzentration der die Fructose liefernden Komponente erkannt. Eine weitere ist eine verhältnismäßig geringe Konzentration des Enzyms. Da der Polymerisationsgrad der Gras-Polyfructosane der Molekulardrehung proportional ist⁴⁾, konnte seine Erhöhung direkt an der Drehungsänderung abgelesen werden.

Bei Einwirkung einer 0,58 m Rohrzucker-Lösung auf eine 0,012 m Lösung eines Phleins 25 von der Drehung $-42,7^\circ$ wurde in Gegenwart von 0,2 Vol.-% Invertin des Konzentrates „Merck“

und bei einem 0,05 m Phosphat-Puffer vom pH 6,5 bei $20^\circ C$ nach 5 h ein Phlein 34 von der Drehung $-46,2^\circ$ erhalten. Unter sonst gleichen Bedingungen, bei denen jedoch der Rohrzucker durch Fructose ersetzt war, wurde die gleiche Erhöhung des Polymerisationsgrades gemessen. Bei einem anderen Versuch unter gleichen Bedingungen, bei dem anfangs Invertin in einer Konzentration von 0,2%, nach 24 h weiterhin 0,1% und nach nochmals 24 h erneut 0,1% zugegeben wurde, konnte ein Phlein 34 von der Drehung $-46,2^\circ$ in ein Phlein 41 von der Drehung $-48,0^\circ$ umgewandelt werden. In allen Fällen machte sich das Ansteigen des Polymerisationsgrades auch in einer Abnahme der Wasserlöslichkeit bemerkbar. Es ist also gelungen, in zwei Stufen ein Phlein 25 zu einem Phlein 41 aufzubauen.

Eine 1,2 m Fructose-Lösung ergab bei Einwirkung auf eine 0,020 m Lösung eines Phleins 25 von der Drehung $-42,7^\circ$ mit 0,4% Invertin ein Phlein 29 von der Drehung $-44,5^\circ$. Bei einem Kontrollversuch unter gleichen Bedingungen ohne Invertin-Zusatz blieb das Phlein 25 unverändert.

Da wir die gleiche Wirkung wie mit Phosphat-Puffer auch mit Citrat-Puffer erzielen konnten, scheint bei dieser Transfructosidation die Gegenwart anorganischen Phosphats ebenso wenig notwendig zu sein, wie dies von anderen Forschern auch bei anderen Transfructosidationen angenommen wird.

Diese Beobachtungen geben nicht nur eine Deutung des Anstieges des Polymerisationsgrades bei Gras-Polyfructosanen im Laufe der Vegetationsperiode, sondern sie zeigen auch einen Weg zu ihrer Entstehung in den Gräsern unter zellmöglichen Bedingungen, da alle Komponenten des Systems in der Pflanzenzelle vorkommen können. Die Unterschiede, die bei den verschiedenen Grasarten in der Kettenlänge ihrer Polyfructosane angetroffen wurden, lassen sich auf Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen bei ihrer Bildung zurückführen.

Eingeg. am 22. November 1954 [Z 136]

¹⁾ XXXIX. Mitt. Liebigs Ann. Chem. 588, 192 [1954].

²⁾ H. H. Schlubach u. K. Holzer, Liebigs Ann. Chem. 587, 117 [1954].

³⁾ Unveröff. Beobachtung.

⁴⁾ H. H. Schlubach u. H. Lübbes, im Druck.

Versammlungsberichte

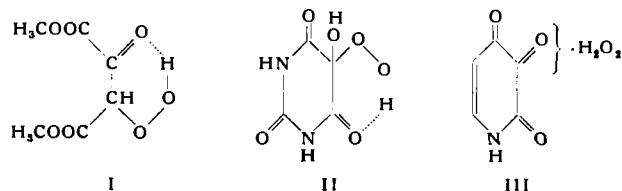
6. Sommer-Seminar zur Chemie der Naturprodukte

Universität von Neu Braunschweig, Fredericton (Canada) 17.—21. August 1954

B. WITKOP, Bethesda, Maryland (USA): *Neuere Ergebnisse zur Kenntnis der Endiole.*

In dem von S. Udenfriend und Mitarbeitern¹⁾ modifizierten Wielandschen System²⁾ vermögen Endiole (Ascorbinsäure, Dioxyfumar-säure) oder ihre Oxydationsprodukte (Dehydroascorbinsäure, Diketobersteinsäure) in Gegenwart von Metall-Ionen (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Co^{3+}) und Wasserstoffperoxyd sowie einem Komplexbildner (Äthylendiamin-tetraessigsäure) verschiedene Substrate (Chinolin, Phenylalanin, Tyramin usw.) zu hydroxylisieren³⁾. Auch Alloxan und Ninhydrin übertragen Sauerstoff in diesen Oxydationen. Da sowohl *cis*-(Ascorbinsäure) als auch *trans*-Endiole (Dihydroxyfumar-säure⁴⁾, ⁵⁾ wirksam sind, wurde versucht, isomere *cis-trans*-Endiole in der Dihydroxyfumar-Maleinsäure-Reihe darzustellen. Die Öffnung der Diacyl-dioxy-maleinsäure-anhydride mit Methanol und nachfolgende Reaktion mit Diazomethan führte jedoch nicht zu *cis*-Isomeren der gut charakterisierten Diacyl-dioxy-fumar-säureester, sondern zu Verbindungen, in denen eine Acetoxy- gegen eine Methoxy-Gruppe ausgetauscht war. Da die maximale Oxydationswirkung im modifizierten Wielandschen System erreicht wird, wenn das Verhältnis Endiol zu Wasserstoffperoxyd 1:2 ist¹⁾, war man versucht, erst Oxydation zur Dehydroverbindung anzunehmen, die anschließend Wasserstoffperoxyd anlagert. Solche intermediären Hydroperoxyde wurden hergestellt, indem man zu den gelben Lösungen von Dimethyl-diketosuccinat, wasserfreiem Alloxan oder Pyromekazon⁶⁾ die äquimolare Menge wasserfreien Wasserstoffperoxyds in ab-

solutem Äther bis zur Entfärbung zugab. Die erhaltenen Hydroperoxyde (I, II, III) waren äußerst labil und unbeständig, möglicherweise ein Grund, warum I im Wielandschen System nicht



die Wirksamkeit von Dioxyfumar-säure-Wasserstoffperoxyd zeigte und II nicht zur Prüfung auf Diabetes-Erregung geeignet war. II erwies sich im Desensibilisierungstest gegen Tuberkelbazillen (BCG)⁷⁾ verschieden von Alloxan. Stickstoff-haltige Endiole vom Typ $-C=NH_2-$ ⁸⁾ und $-C=NH_2-$ ⁹⁾ verdienen besonderes Inter-

esse, weil sie sich wie Endiole leicht oxydieren und in peri-Anordnung in bicyclischen Systemen (8-Oxychinolin, Xanthurensäure¹⁰⁾) diabetogen wirken.

K. WIESNER, Fredericton, N. B., Canada: *Neuere Ergebnisse zur Kenntnis der Aconitum Alkaloide.*

Für die aus der Rinde von *Garrya veatchii* isolierten Alkaloide Veatchin und Garryin werden die (partiell projizierten) Strukturformeln I und II vorgeschlagen. Das Grundgerüst dieser Verbindungen offenbart sich bei der Selen-Dehydrierung, bei welcher

⁷⁾ Vgl. D. A. Long, A. A. Miles u. W. M. L. Perry, Lancet 1951, 902, 1085.

⁸⁾ Th. Wieland, G. Pfeleiderer u. J. Franz, diese Ztschr. 66, 290 [1954].

⁹⁾ Vgl. P. L. Julian und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 67, 1203 [1945].

¹⁰⁾ Y. Kotake, Jr., T. Inada u. Y. Matsumara, J. Biochemistry [Japan] 41, 255 [1954].

¹⁾ S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod u. B. B. Brodie, J. biol. Chemistry 208, 731 [1954].

²⁾ H. Wieland, On the Mechanism of Oxidation, Yale University Press, New Haven, Conn., 1932, p. 86.

³⁾ Vgl. die Rolle, die das System Ascorbinsäure-Dehydroascorbinsäure bei der Biosynthese der Corticosterole spielt: H. Schmidt u. H. Staudinger, Biochem. Z. 325, 288 [1954].

⁴⁾ W. Franke u. G. Brathuhn, Liebigs Ann. Chem. 487, 1 [1931]; E. F. Hartree, J. Amer. chem. Soc. 75, 6244 [1953].

⁵⁾ S. Goodwin u. B. Witkop, ebenda, im Druck.

⁶⁾ Vgl. N. Allegretti, K. Balenović, V. Fišter u. R. Munk, Experientia 9, 416 [1953].