

156. Hans Pringsheim: Über das Vorkommen optischer Antipoden in der Natur.

(Eingegangen am 8. Juni 1920.)

In einer vor kurzem unter dem Titel »Über die Fähigkeit der Pflanze, optische Antipoden aufzubauen« veröffentlichten Arbeit¹⁾ glauben K. Heß und W. Weltzien einen prinzipiellen Unterschied in der Arbeitsweise im Tier- und Pflanzenorganismus aufgefunden zu haben. Sie schreiben: Während der tierische Organismus nur »asymmetrisch« auf- und abbaut und daher Enzyme asymmetrischen Baues voraussetzt, kann der pflanzliche Organismus auch »symmetrisch« aufbauen, d. h. es werden »symmetrische« Enzyme beteiligt. Die Verfasser kommen zu diesen Schlußfolgerungen vornehmlich auf Grund des an sich interessanten Befundes einiger racemischer Alkaloide in der Natur, während sie in der Aufzählung bekannter Tatsachen, die zum Beweise der von ihnen aufgestellten These hätten herangezogen werden können, nur einen geringen Teil des vorhandenen Materials beibringen. Abgesehen aber von dieser vielleicht weniger wesentlichen Auslassung enthält die Darstellung von Heß so manches, dem schon deshalb entgegengetreten werden muß, weil sie an die ersten Beobachtungen über die Abhängigkeit der Enzymwirkung von der sterischen Anordnung des Substrates durch Emil Fischer anzuschließen versucht; gerade dieser hat aber immer vor Verallgemeinerungen im Walten der Natur gewarnt und stets betont, daß man jederzeit auf die Auffindung neuer Ausnahmen von biologischen Gesetzmäßigkeiten gefaßt sein muß.

Das Prinzip ist nun in der Tat schon durch die ja auch von Heß angeführte Bildung der Harn-Pentose, der *d, l*-Arabinose, bei gewissen Stoffwechsel-Anomalien durchlöchert; ein ebensolches Vorkommen wird auch für die *d, l*-Ribose behauptet²⁾. Für die tierischen resp. menschlichen Organismen sind das bisher die einzigen Ausnahmen. Bei den Pflanzen jedoch finden sich mehrere solcher Fälle »nicht nur neben den wesentlichen Pflanzenprodukten«, die wie fast alle Alkaloide im Tierorganismus nicht vorkommen, sondern auch bei diesen selbst, bei Körpern also, welche wenigstens z. T. auch im tierischen Körper vorhanden sind. So wurde die *d, l*-Galaktose bei der Hydrolyse des Chagualgummis³⁾ und des japanischen Norischleims⁴⁾ aufgefunden.

¹⁾ B. 53, 119 [1920].

²⁾ J. H. Elliott und H. S. Raper, Journ. Biol. Chem. 11, 211 [1912].

³⁾ Winterstein, B. 31, 1571 [1898].

⁴⁾ Töllens und Oshima, B. 34, 1422 [1901].

Die *d*-Arabinose findet sich im Gegensatz zu der vielfach verbreiteten *l*-Arabinose im Barbaloïn, einem Glykosid aus Barbados-Aloe¹⁾, und die Rhodeose, eine Methyl-pentose aus Glykosiden der Jalapenwurzel, konnte als der Antipode der Fucose identifiziert werden²⁾. Da nach allen Erfahrungen Zuckerarten durch Kochen in wässriger Lösung nicht zu racemisieren und dadurch auf keinen Fall in ihre Antipoden umzuwandeln sind, kommt die Möglichkeit eines hierdurch veranlaßten Irrtums in diesen Fällen nicht in Frage. Bezuglich des in älteren Veröffentlichungen³⁾ erwähnten Vorkommens inaktiver Apfelsäure in der Natur kann man nicht so sicher sein, nachdem das von Piutti ursprünglich behauptete Vorkommen von *d*-Asparagin in Wicken-Keimlingen als ein Umwandlungsprodukt des gewöhnlichen Asparagins bei der Extraktion erwiesen wurde⁴⁾. Aus diesen Gründen mag auch der gelegentliche Befund inaktiver Weinsäure neben *d*-Weinsäure im Traubensaft zweifelhaft erscheinen. Dagegen ist inaktive Äthyliden-milchsäure sehr verschiedenen Ursprungs als sicher vorkommend anzusehen⁵⁾.

Hr. Heß hat für seine Betrachtungen auch die Hefe herangezogen, die er zu den tierischen Organismen zu rechnen scheint. Gerade bei den Mikroorganismen aber findet sich verhältnismäßig viel Material für die einschlägige Betrachtungsweise. Die Hefe z. B. verhält sich Zucker gegenüber ganz spezifisch, sie vergärt nur die eine in der Natur meist vorhandene Komponente, während sie die natürliche Komponente der Aminosäuren bei der alkoholischen Gärung zuerst angreift⁶⁾, dann bei Mangel an dieser den Antipoden zu zerlegen beginnt⁷⁾, bis auch dieser schließlich ganz aufgebraucht werden kann⁷⁾. Ebenso bevorzugen Mycelpilze meist die natürliche Komponente der Aminosäuren, hier jedoch, wie auch bei Bakterien, gibt es Beispiele eines ganz unspezifisch racemischen Angriffs⁸⁾. Aber auch ohne den Zwang, der auf lebenden Mikroorganismen lastet, im Hunger nach der Stickstoffquelle wahllos zu sein, verhalten sich die Fermente einiger Schimmelpilze unspezifisch: so spalten die Preßsäfte aus *Allescheria Gayonii*, *Rhizopus tonkinensis* und *Aspergillus Wentii* im Gegensatz zu allen bisher bekannt gewordenen Fermenten

¹⁾ Léger, C. r. 150, 983, 1695 [1910].

²⁾ Votoček, B. 37, 3859 [1894]: Tollens, B. 42, 2009 [1909].

³⁾ Gintl, J. 1868, 800; Garot, ebenda 1853, 409; Buisine, C. r. 106, 1426 [1888].

⁴⁾ H. Pringsheim, H. 65, 89 [1910].

⁵⁾ Literatur bei A. Thiele, Biochem. Handlexikon, Bd. I, 1057.

⁶⁾ F. Ehrlich, Bio. Z. 1, 7 [1906].

⁷⁾ H. Pringsheim, Bio. Z. 3, 244 [1907].

⁸⁾ H. Pringsheim, H. 65, 96 [1910].

aus Polypeptid-Ketten gleichzeitig beide Antipoden der Aminosäuren ab¹), während sich andererseits Bakterien in ihren durch die Chemotaxis veranlaßten Reizen durch natürliche Komponenten anlocken lassen²).

Bei der Hefe erklärt Heß die Bildung racemischer Milchsäure aus Zucker durch die wahrscheinliche Zwischenschaltung des Methylglyoxals. Weit interessanter aber ist es doch, daß neben der gewöhnlichen Milchsäure-Gärung durch Bakterien, die zu rechtsdrehender oder gelegentlich auch zu inaktiver Milchsäure führt, eine Bakterienart, der danach benannte *Bacillus acidi laevolactici l-Milchsäure* aus Zucker produziert³).

Aus den angeführten Beispielen ersieht man also, daß die Be trachtungen von Heß zwar nicht neu⁴), dafür aber zu weitgehend sind. Die Regeln in der Biologie sind rar und selten ausnahmslos: Im gegebenen Falle kann man höchstens sagen, daß die Spezifität der Fermentwirkung mit der Verlegung der einzelnen Funktionen der Fermente in die besonderen Organe des tierischen Organismus zu wachsen scheint. Dagegen hat meines Wissens noch niemand so kraß von symmetrischen und asymmetrischen Fermenten gesprochen und damit festgelegt, daß im Molekül des Fermentes selbst sterische Anordnungen in analoger Weise wie in den Substraten der Fermente vorhanden sein müssen. Solange wir den chemischen Bau der Fermente nicht kennen, ja nicht einmal ein Ferment in nachweisbar reiner Form darzustellen imstande sind, muß vor einem derartigen Schluß dringend gewarnt werden. Wenn Emil Fischer von dem Schlüssel gesprochen hat, der ein Schloß öffnen kann, so mag er einen derartigen Gedankengang gehabt haben, ohne ihn jedoch in zu definitive Worte zu kleiden. Noch weniger aber können wir uns damit befrieden, den Grundsatz festzulegen, daß im Aufbau so ohne weiteres dieselben Gesetze herrschen und dieselben Fermente wirken wie im Abbau, zumal wir doch nur wenige aufbauende Fermente kennen.

¹) E. Abderhalden und H. Pringsheim, H. 59, 249 [1909].

²) H. und E. G. Pringsheim, H. 97, 176 [1916].

³) Schardinger, M. 11, 545 [1890].

⁴) Vergl. H. Pringsheim, die Naturwissenschaften 7, 319 [1919].