

# Ein Beitrag zur Theorie der Kohlenhydrate.

Von

**William Küster.**

Aus dem physiol.-chem. Laboratorium zu Tübingen.)

(Der Redaction zugegangen am 19. December 1902.)

Vor Kurzem wurde von E. Salkowski und C. Neuberg die interessante Thatsache mitgetheilt, dass d-Glucuronsäure unter der Einwirkung von Fäulnissbakterien Kohlendioxyd verliert und dabei in eine Pentose übergeht, welche mit der natürlichen Xylose identificirt werden konnte.<sup>1)</sup> Letztere wird nun als zur l-Reihe gehörig angesehen, und jene Forscher betrachten daher das physiologisch wichtige Problem der Verwandlung von Kohlenhydraten der d-Reihe in solche der l-Reihe hiermit glücklich zum ersten Male gelöst, und noch dazu auf einem Wege, der die weitgehendste Analogie mit den natürlichen Vorgängen bietet. In diesem Satze liegt nun doch wohl eine Ueberschätzung des Werths der beobachteten Thatsache.

Der Befund von Salkowski und Neuberg ist nur deshalb wichtig, weil er den Uebergang der Glucose in die Xylose durch einen Process erklärt, wie er sich ähnlich in der Natur abspielen kann.

Beide Zuckerarten finden sich ja als Bestandtheile des

---

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. XXXVI. S. 261 (1902).

thierischen Organismus,<sup>1)</sup> beide kommen in Form von Anhydriden, der Glucane resp. Xylane nebeneinander in Pflanzen vor.

Physiologisch wichtig wäre es, wenn ein Zucker durch einen einfachen Process in den optischen Antipoden zu verwandeln wäre; gelöst ist auch dieses Problem, denn **d**-Galactose kann auf dem Umwege über die Schleimsäure resp. den Dulcitol in **l**-Galactose übergeführt werden.

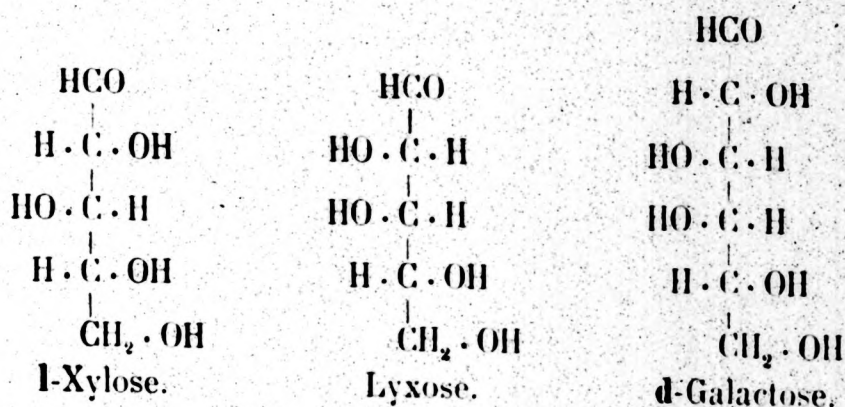
Allerdings verhalten sich ja nun auch **d**-Glucose und die natürliche Xylose gegen Enzyme total verschieden, trotz der Aehnlichkeit ihrer Configuration, was auch nach Untersuchungen von E. Fischer in den von ihnen abgeleiteten künstlichen Glucosiden noch zum Ausdruck kommt.<sup>2)</sup> Aber die Verwandlung einer Hexose der **d**-Reihe in eine Pentose der **l**-Reihe kann — was die Reihen betrifft — auf physiologische Wichtigkeit keinen Anspruch erheben, ist doch z. B. gerade die Zugehörigkeit der natürlichen Xylose zur **l**-Reihe lediglich conventionell, auch dann, wenn wir den natürlichen Traubenzucker als **d**-Glucose festlegen.

So sind denn auch in den bisher veröffentlichten Arbeiten stillschweigend Uebergänge von Körpern der **d**- zu solchen der **l**-Reihe gemacht worden, z. B. wenn aus der natürlichen Xylose auf dem Wege über die Lyxose **d**-Galactose hergestellt wird. Denn diese Lyxose steht in demselben Verhältniss zur Xylose wie Mannose zur Glucose, es wird also angenommen, dass **l**-Xylose in **d**-Lyxose, oder dass **l**-Lyxose in **d**-Galactose übergeht.<sup>3)</sup>

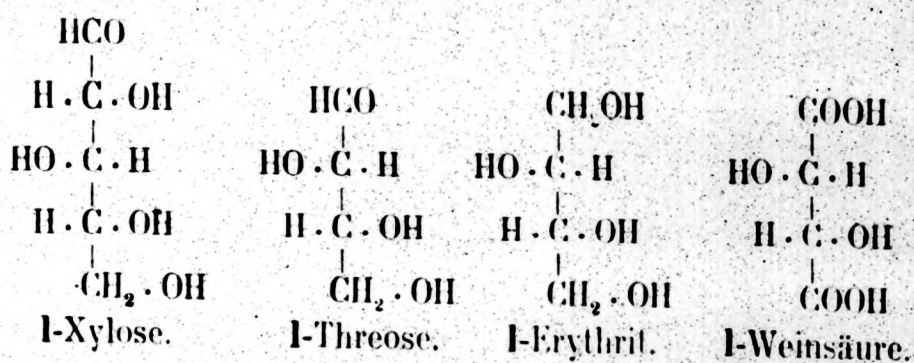
1) Vergl. C. Neuberg, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 35, S. 1467 (1902).

2) Diese Zeitschrift, Bd. XXVI, S. 60 (1898). — Dass die gesammte Configuration hier eine Rolle spielt, könnte man unter Beibehaltung des von E. Fischer gewählten Bildes vom Schlüssel und Schloss vielleicht darauf zurückführen, dass der Schlüssel nicht schliessen kann, ehe er nicht ganz im Schloss steckt: die Xylose stellt ja der Glucose gegenüber ein zwar ähnlich gebautes, aber verkürztes Schloss dar.

3) E. Fischer u. O. Bromberg, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 29, S. 581 (1896). — A. Wohl u. E. List, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 30, S. 3101 (1897). — O. Ruff u. G. Ollendorff, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 33, S. 1798 (1900).



Durch Abbau der natürlichen Xylose von der Aldehydgruppe her konnte ferner eine Tetrose dargestellt werden, welche Ruff und Kohn der Abstammung nach als l-Threose bezeichnen,<sup>1)</sup> und die Zugehörigkeit dieses Zuckers zur l-Reihe documentirt sich durch die Beziehungen zum l-Erythrit, welche Maquenne experimentell festgestellt hat, und zur l-Weinsäure, welche abgeleitet werden kann.



Beim weiteren Abbau wird aber diese l-Threose d-Glycerinaldehyd liefern.

Einmal sind also Uebergänge bereits vorhanden oder sie können construiert werden. Es steht aber auch die Annahme frei, die natürliche Xylose gehöre zur d-Reihe. Ihre Zugehörigkeit zur l-Reihe ist ja nur auf indirectem Wege abgeleitet worden, weil durch Anlagerung von Blausäure an diese Xylose, ausser der Idose, ein Zucker erhalten wird, welcher zum optischen Spiegelbild der d-Gulonsäure und zur l-Zuckersäure oxydirt werden kann.<sup>3)</sup> Für die soeben erwähnte Gulonsäure wird aber die Zugehörigkeit zur d-Reihe angenommen, weil

1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 34, S. 1362 (1901).

2) Comptes rendus, 130, 1402 (1900).

3) E. Fischer u. R. Stahel, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 24, S. 528 (1891).

sie aus der **d**-Glucose hervorgeht und gleich dieser bei der Oxydation d-Zuckersäure gibt.<sup>1)</sup>

Macht man aber umgekehrt die Annahme, dass die aus dem Traubenzucker hervorgehende Gulose der **l**-Reihe angehört,<sup>2)</sup> dann werden ihr optisches Spiegelbild, welches aus der natürlichen Xylose aufgebaut werden kann, und mithin diese Xylose selbst zu Gliedern der **d**-Reihe.

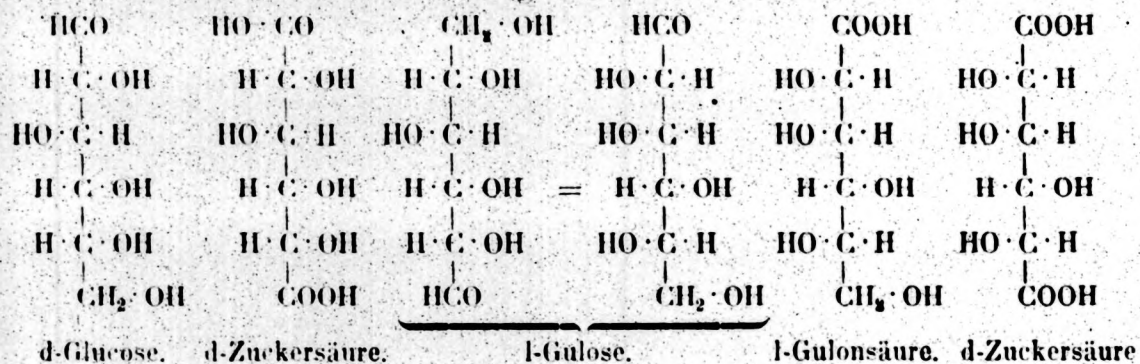
Diese Annahme hat sogar Einiges für sich: Gegen sie spricht die Configuration der Weinsäuren:<sup>3)</sup> denn das oben erwähnte Abbauproduct der Xylose würde dann **d**-Threose sein und durch Oxydation in **d**-Weinsäure übergehen müssen.

So bleibt die vorhandene Eintheilung, welche sich eingebürgert hat, am besten bestehen. Der Zweck vorliegender Zeilen ist, zu zeigen, dass diese Eintheilung nur systematische Bedeutung haben kann, und wiederholt daran zu erinnern, dass das physiologische Verhalten eines Zuckers von seiner gesammten Configuration abhängt.

Tübingen, den 18. December 1902.

1) E. Fischer u. O. Piloty, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 24, S. 521 (1891).

2) Diese Gulose muss dann bei der Oxydation zunächst **l**-Gulonsäure, dann aber **d**-Zuckersäure geben.



3) E. Fischer u. R. S. Morrell, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 27, S. 382. — E. Fischer u. A. W. Crossley, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 27, S. 394 (1894). — E. Fischer, Berichte d. deutsch. chem. Ges., Bd. 29, S. 1377 (1896).