

## Heptosen und Oktosen im Pflanzenreich

Ein Bericht von U. KULL, Stuttgart

Das Vorkommen freier Heptosen im Pflanzenreich ist seit den Untersuchungen von LA FORCE bekannt, der in den Früchten von *Persea gratissima* (Avocado-Birne) D-Mannoheptulose (1) und in vegetativen Teilen von *Sedum spectabile* Sedoheptulose (D-Altroheptulose) (2) nachweisen konnte. Mannoheptulose wurde bis heute außerdem noch in Blättern von *Persea gratissima* (3), von *Medicago* (4) und von *Ficus* (5) gefunden und kommt wahrscheinlich auch im Rhizom von *Primula elatior* vor (6). Sedoheptulose dagegen ist bedeutend weiter verbreitet. Bis 1940 war sie außer in *Sedum spectabile* noch in einigen anderen *Sedum*-Arten sowie in *Sempervivum* und *Bryophyllum* nachgewiesen worden. NORDAL und KLEVSTRAND stellten dann ihr Vorkommen in sämtlichen Unterfamilien der Crassulaceen fest (7). Weiterhin

wurde der Zucker in 3 *Primula*-Arten (6) und in 8 von 10 untersuchten Arten aus der Familie der Saxifragaceen gefunden (8). Auch aus *Coleus blumei* (Lamiaceae) ist Sedoheptulose bekannt geworden (9, 10), ebenso aus *Ficus* (5). Daß sie sich auch in niederen Pflanzen findet, zeigten BENEDECIC u. a., die den Zucker in Karpophoren und Basidiosporen von *Inocybe*-Arten festgestellt haben (11). Das Vorkommen geringer Mengen von Sedoheptulose in Blättern von *Persea gratissima* wurde neuerdings bekannt (12). Es besteht darüber hinaus auch noch die Möglichkeit, daß in dieser Art eine weitere Ketoheptose, die D-Taloheptulose, vorkommt (13). Weite Verbreitung sehr geringer Mengen nicht näher identifizierter Ketoheptosen bei höheren Pflanzen haben BEVENUE u. a. festgestellt (14).

Andere Heptulosen treten zwar normalerweise nicht auf, können aber von Pflanzen bei Fütterung mit geeigneten „precursors“ gebildet werden. Diesbezügliche Untersuchungen wurden an *Medicago* durchgeführt. Bei Fütterung mit L-Sorbose oder L-Lyxose entsteht L-Galaktoseheptulose; mit D-Xylose wird D-Idoheptulose, mit L-Arabinose wird L-Glukoheptulose gebildet. Fütterung mit D-Ribose führt zur Anhäufung von Sedoheptulose (15, 16, 17). Dieser letztere Effekt wurde mit Hilfe von Ribose-5-phosphat auch bei *Chromatium* erzielt (18).

Aldoheptosen sind aus den Zellwandpolysacchariden gramnegativer Bakterien bekannt geworden (19). So enthält zum Beispiel *Chromobacterium violaceum* D-Glycero-D-mannoheptose und D-Glycero-D-galaktoseheptose, *Escherichia coli* L-Glycero-D-mannoheptose, und *Azotobacter indicum* bildet eine Glycero-glukoheptose noch nicht genau bekannter Konfiguration. Die Auffindung von Guanosindiphosphat-D-glycero-D-mannoheptose in Hefe macht wahrscheinlich, daß die Biosynthese der Aldoheptosen über Zuckernucleotide erfolgt (20).

Sedoheptulose tritt frei als Speicherzucker zwar nur in bestimmten Pflanzenarten auf, ist aber in phosphorylierter Form im Intermediärstoffwechsel von großer Bedeutung und daher in pflanzlichen Zellen allgemein verbreitet. Bei der photosynthetischen Kohlendioxid-Assimilation treten die Phosphatester Sedoheptulose-1,7-diphosphat und Sedoheptulose-7-phosphat in der regenerativen Phase des CALVIN-BENSON-Zyklus auf (21, 22). HORECKER u. a. haben gezeigt, daß das Monophosphat im Pentosephosphatzyklus intermediär gebildet wird (23, 24). Die Bildung von Sedoheptulose-7-phosphat kann auch aus Fruktose-6-phosphat direkt mit Hilfe der Transketolase und Transaldolase erfolgen, wobei als weiteres Reaktionsprodukt Xylulose-5-phosphat entsteht (25). Während im allgemeinen Saccharose das erste freie, das heißt nicht phosphorylierte Kohlenhydrat ist, das im Verlauf der Photosynthese in größeren Mengen gebildet wird (vgl. 26), konnten TOLBERT u. a. für *Coleus* zeigen, daß hier die freie Sedoheptulose mit dem Rohrzucker konkurriert (9). Ähnliches gilt für Mannoheptulose in den Blättern von *Persea gratissima* (12, 27). Die Bildung der freien Heptulosen erfolgt zweifellos durch Dephosphorylierung der Phosphatester (3, 9, 12). Wie es aber zur Bildung des Mannoheptulosephosphats kommt, ist bisher nicht endgültig geklärt (12).

Oktosen sind bisher zwei in der Natur aufgefunden worden, jedoch jeweils nur in sehr geringen Mengen: D-Glycero-D-manno-*oktose* in *Persea gratissima* (28) und in *Sedum*-Arten (13) und D-Glycero-D-talo-*oktose* in *Persea gratissima* (29). Über die Bildung von Oktulosen im Intermediärstoffwechsel hat STILLER interessante Spekulationen angestellt (30). Schließlich ist aus *Persea gratissima* auch eine Ketonose, die D-Erythro-L-glukonulose, bekannt geworden (31).

Auch einige Derivate der Heptosen und Oktosen kommen in Pflanzen vor. Besonders Zuckeralkohole sind verschiedentlich festgestellt worden. So wurde Volemit ( $\alpha$ -Sedoheptit oder  $\beta$ -D-Mannoheptit) schon 1890 von BOURQUELOT in dem Blätterpilz *Lactarius volemus* aufgefunden. Aus diesem Volemit hat EMIL FISCHER noch im vorigen Jahrhundert durch Oxydation einen Zucker Volemose hergestellt, der mit Sedoheptulose identisch sein dürfte (32). Volemit kommt auch in Rhizomen von *Primula*-Arten (33), in den Flechtengattungen *Dermatocarpon* und *Endocarpon* (34, 35) und der Rotalge *Porphyra umbilicalis* (36) vor. Gebunden an Glukose, das heißt als Volemitglukosid, kennt man Volemit aus der Braunalge *Pelvetia canaliculata* (37). Der D-Glycero-D-glukoheptit ( $\beta$ -Sedoheptit) wurde von RICHTMYER u. a. in 2 *Sedum*-Arten aufgefunden (13). Aus der Flechte *Siphula cerati-*

*les* wurde neuerdings ein Zuckeralkohol Siphulit oder 1-Desoxy-D-glycero-D-taloheptit isoliert (40). In Früchten und Blättern von *Persea gratissima* ist Perseit ( $\alpha$ -D-Mannoheptit) nachgewiesen worden (38). Aus derselben Art stammt auch der bisher einzige natürliche Oktit, der D-Erythro-D-galaktoktit (13). Ein weiteres Derivat einer Oktose ist die 2-Keto-3-desoxy-oktonsäure aus Zellwand-Lipopolysacchariden von Enterobacteriaceen (39). Über die stoffwechselphysiologische Bedeutung dieser Stoffe besteht noch weitgehende Unklarheit.

## SCHRIFTTUM

- (1) F. B. LA FORGE: J. biol. Chem. 28, 511 (1917). — (2) F. B. LA FORGE, C. S. HUDSON: J. biol. Chem. 30, 61 (1917). — (3) A. NORDAL, A. A. BENSON: J. Amer. chem. Soc. 76, 5054 (1954). — (4) V. V. RENDIG, E. A. MCCOMB: Arch. Biochem. Biophysics 89, 323 (1960). — (5) A. BEVENUE, L. M. WHITE, G. E. SECOR, K. T. WILLIAMS: J. Assoc. Agr. Chem. 44, 265 (1961). — (6) A. NORDAL, D. OISETH: Acta chem. scand. 5, 1289 (1951). — (7) A. NORDAL, R. KLEVSTRAND: Acta chem. scand. 5, 85, 898 (1951). — (8) A. NORDAL, D. OISETH: Acta chem. scand. 6, 446 (1952). — (9) N. E. TOLBERT, C. W. NYSTROM, P. C. KERR: Plant Physiol. 32, 269 (1957). — (10) P. H. PLAISTED: Contr. Boyce-Thompson-Inst. 21, 35 (1961). — (11) R. G. BENEDICT, V. E. TYLER jr., L. R. BRADY, D. E. STUNTZ: Nature (London) 192, 1080 (1961). — (12) R. C. BEAN, G. G. PORTER, B. K. BARR: Plant Physiol. 38, 285 (1963). — (13) A. J. CHARLSON, N. K. RICHTMYER: J. Amer. chem. Soc. 82, 3428 (1960). — K. T. WILLIAMS, E. F. POTTER, A. BEVENUE: J. Assoc. Agr. Chem. 35, 483 (1952). — (15) E. A. MCCOMB, V. V. RENDIG: Arch. Biochem. Biophysics 95, 316 (1961). — (16) V. V. RENDIG, E. A. MCCOMB: Arch. Biochem. Biophysics 97, 562 (1962). — (17) V. V. RENDIG, E. A. MCCOMB: Arch. Biochem. Biophysics 99, 409 (1962). — (18) R. C. FULLER, R. M. SMILLIE, E. C. SIPHER, H. L. KORNBERG: J. biol. Chem. 236, 2140 (1961). — (19) D. A. L. DAVIES: Advances Carbohydrate Chem. 15, 271 (1960). — (20) V. GINSBURG, P. I. O'BRIEN, C. W. HALL: J. biol. Chem. 237, 497 (1962). — (21) A. A. BENSON, J. A. BASSHAM, M. CALVIN: J. Amer. chem. Soc. 73, 2970 (1951). — (22) A. A. BENSON, J. A. BASSHAM, M. CALVIN, A. G. HALL, H. E. HIRSCH, S. KAWAGUCHI, V. LYNCH, N. E. TOLBERT: J. biol. Chem. 196, 703 (1952). — (23) B. L. HORECKER, P. Z. SMYRNIOTIS: J. Amer. chem. Soc. 74, 2123 (1952). — (24) B. L. HORECKER, P. Z. SMYRNIOTIS, H. KLENOW: J. biol. Chem. 205, 661 (1953). — (25) A. BONSIGNORE, S. PONTREMOLI, G. MANGIAROTTI, A. DE FLORA, M. MANGIAROTTI: J. biol. Chem. 237, 3597 (1962). — (26) K. JEREMIAS: Naturw. Rdsch. 13, 433 (1960). — (27) R. C. BEAN, B. K. BARR, H. V. WELCH, G. G. PORTER: Arch. Biochem. Biophysics 96, 524 (1962). — (28) A. J. CHARLSON, N. K. RICHTMYER: J. Amer. chem. Soc. 81, 1512 (1959). — (29) H. H. SEPTON, N. K. RICHTMYER: Amer. Chem. Soc., Abstr. of papers, 140th meet., 1 D (1961). — (30) MARY STILLER: Annu. Rev. Plant Physiol. 13, 151 (1962). — (31) H. H. SEPTON, N. K. RICHTMYER: Amer. Chem. Soc., Abstr. of papers. 141st meet., 1 D (1962). — (32) E. FISCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 1973 (1895). — (33) J. BOUGAULT, G. ALLARD: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 796 (1902). — (34) Y. ASAHINA, M. KAGITANI: Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 804 (1934). — (35) B. LINDBERG, A. MISIORNY, C. A. WACHTMEISTER: Acta chem. scand. 7, 591 (1953). — (36) B. LINDBERG: Acta chem. scand. 9, 1097 (1955). — (37) B. LINDBERG, J. PAJU: Acta chem. scand. 8, 817 (1954). — (38) A. MAUTZ, V. MARCANO: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 99, 38 (1884). — (39) E. C. HEATH, M. A. GHALAMBOR: Biochem. Biophys. Research Commun. 10, 340 (1963). — (40) B. LINDBERG, H. MEIER: Acta chem. scand. 16, 543 (1962).