

Biochemisch-physiologische Untersuchungen an Traubenbeeren

III. Stoffwechsel von zugeführten ^{14}C -Verbindungen und die Bedeutung des Säure-Zucker-Metabolismus für die Reifung von Traubenbeeren*)

von

F. DRAWERT UND H. STEFFAN

In Versuchen, die seit 1960 laufen, haben wir den Säure-Zucker-Stoffwechsel reifender Trauben eingehend untersucht. Schon die Darstellung der Abnahme der Gesamtsäuren und die Zunahme der Gesamtzucker in Form von Reifungskurven (Abb. 1) gab uns einen Hinweis auf die Intensität des Säure-Zucker-Stoffwechsels, insbesondere in dem Bereich der Reifung, der durch die Steilheit der Kurven gekennzeichnet ist. Zur Prüfung der Frage, ob und in welchem Umfang reife Beeren zur Umwandlung von Säuren in Zucker befähigt sind und welche Stoffwechselreaktionen überhaupt in den Beeren selbst ablaufen, führten wir in verschiedenen Versuchsserien ^{14}C -Verbindungen zu. Wir haben schon früher mitgeteilt*) (1), daß bei der Rebe eine grundsätzliche Bildung von Zuckern aus Säuren möglich ist.

In Mitt. II (2) ist eine Versuchsanordnung zur Einführung von ^{14}C -Verbindungen in traubentragende Triebe und isolierte Trauben in einem geschlossenen System unter konstanten Bedingungen beschrieben worden. In ihr fanden zunächst Dunkelversuche zum Studium der Veratmung und der Biosynthese unter Lichtausschluß statt. Mitt. II enthält Angaben über die prozentuale Verteilung der Radioaktivität der eingesetzten ^{14}C -Weinsäure, ^{14}C -Glucose, ^{14}C -Glutaminsäure und ^{14}C -Acetat über Blätter, Blattstiele und Sproßachsen, Beerenstiele, Beerenrückstände, Beerenextrakte und Atmungs- CO_2 und über die Veratmungsgeschwindigkeit der markierten Verbindungen. Ferner eine Diskussion über Bildungsorte und den Stoffwechsel von Säuren und Zuckern (2).

Die zur Beurteilung des Beerenstoffwechsels maßgeblichen Inhaltsstoffe sind im Beerenextrakt enthalten (vgl. Tabelle 1 in Mitt. II), der durch Homogenisieren der Traubenbeeren und Abzentrifugieren von Beerenrückstand erhalten wurde. Trennt man den Beerenextrakt säulenchromatographisch in die Stoffgruppen Neutralstoffe (Zucker; N), organische Säuren (OS) und Aminosäuren (AS) und die Gruppen weiter in Einzelsubstanzen, so erhält man die prozentuale Verteilung der Radioaktivität, die Art und Ausmaß des Stoffumsatzes in den Traubenbeeren kennzeichnet. Tabelle 1 ist ein Auszug aus Tabelle 1 der Mitt. II und enthält den auf die Fraktionen Beerenextrakte entfallenden Prozentanteil der Radioaktivität. Die prozentuale Verteilung innerhalb der Beerenextrakte wird in Tabelle 2 dargestellt.

Da die Äpfelsäure mit der Weinsäure zusammen den wesentlichsten Anteil der Acidität der Traubenbeeren bestimmt, untersuchten wir in Hell- und Dunkelversu-

*) II. Mitt., Vitis 5, 27 (1965); nach Vorträgen von F. DRAWERT im Kolloquium für Organische Chemie und Biochemie der Universität Mainz am 2. 7. 1964, bei der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Landesgruppe Rhein-Main in Frankfurt am 14. 12. 1965 und anlässlich der 6. Arbeitstagung des Forschungsrings des Deutschen Weinbaues bei der DLG in Trier am 27. 4. 1966; Auszug aus der Dissertation von H. STEFFAN.

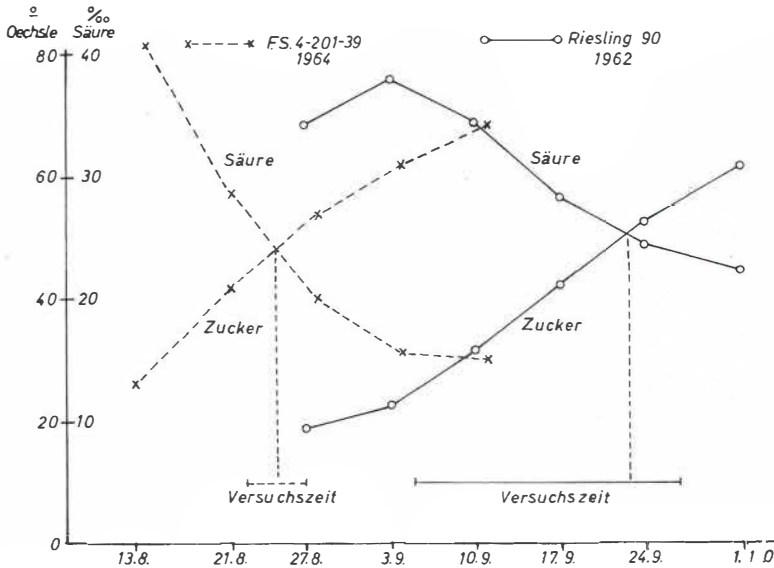


Abb. 1: Reifungskurven der Beeren von Riesling 90 und FS. 4-201-39
Die Zufuhr von ^{14}C -Verbindungen erfolgte innerhalb der gekennzeichneten Versuchszeiten. ‰ Säure als Weinsäure.

chen den Stoffwechsel von $3\text{-}^{14}\text{C}$ -Äpfelsäure an isolierten Trauben (Tabelle 3). Versuche mit $^{14}\text{CO}_2$ zur Klärung des Beerenstoffwechsels werden im Zusammenhang diskutiert.

Die zu den in den Tabellen 1-3 dargestellten Versuchen gehörenden Reifungskurven und die Versuchszeiten sind aus Abb. 1 ersichtlich.

Beschreibung der Versuche

Die Versuchsanordnung und die Versuchsbedingungen sind in Mitt. II (2) ausführlich dargestellt worden. Als Versuchsmaterial im Falle der $3\text{-}^{14}\text{C}$ -Äpfelsäure dienten Traubenbeeren der Neuzucht FS. 4-201-39 des Geilweilerhofes. Reifungskurven und Schnittpunkte der Sorten Riesling 90 und FS. 4-201-39 waren 1964 fast identisch. Die Dunkelversuche der Versuchsreihe mit ^{14}C -Äpfelsäure sind in gleicher Weise wie die vorher beschriebenen Versuche durchgeführt worden. Bei den Hellversuchen ist mit einer Quecksilberdampflampe so belichtet worden, daß im Gefäß 5000-7000 Lux gemessen werden. Das Gefäß selbst wird mit einem Ventilator so gekühlt, daß sich eine Innentemperatur von $25\text{-}27^\circ$ einstellt.

Die Beeren werden in der Kälte mit wäßrigem Äthanol, das 5% Trichloressigsäure enthält, homogenisiert. Nach Zentrifugieren und Nachwaschen des Sedimentes mit destilliertem Wasser wird in Bodensatz und Überstand (Extrakt) getrennt und gefriergetrocknet. Die weitere Trennung des in 50 ml Wasser aufgenommenen Trockenrückstandes des Extraktes in die Stoffgruppen Neutralstoffe (N), organische Säuren (OS) und Aminosäuren (AS) erfolgt auf Ionenaustauschern wie in Mitt. II beschrieben.

Die Fraktionen N und OS werden dann auf säuregewaschenem Papier MN 2214 (Macherey & Nagel) in die Einzelsubstanzen getrennt. Die Lösung trägt man streifenförmig entlang der Startlinie auf und chromatographiert absteigend mit dem Fließmittel Butanol : Ameisensäure : Wasser (1023 : 200 : 90). Nach dem Ansprühen der beiden Randstreifen mit Bromphenolblau, Glucose-Anilin oder Anisidin für Säuren bzw. ammoniakalischer Silbernitratlösung oder Anilinphthalat für Zucker lassen sich die Substanzbänder auffinden und ausschneiden. Die so erhaltenen Streifen werden mit einer anstoßenden Papierzunge zwischen 2 Glasplatten gelegt und horizontal mit Wasser eluiert, wobei die Papierzunge aus den Platten herausragt. So kann das Wasser stetig verdunsten und die Substanz quantitativ in der Papierspitze angesammelt werden.

Die Bestimmung der Radioaktivitäten der Trockenpulver aus Blättern, Stengeln und Beerenrückständen erfolgte, wie schon mitgeteilt (2), nach Verbrennung mit Hilfe der Flüssig-Szintillationsmessung. Die in den Tabellen 1–3 angegebenen Werte für die Substanzfraktionen sind wie folgt ermittelt worden; Die Fraktionen des Beerenextraktes N, OS und AS werden durch Eintrocknen aliquoter Mengen in Präparateschälchen endfensterlos im Methan-Durchflußzähler gemessen. Dabei hängt die Impulsausbeute von der Schichtdicke ab. Die Impulsausbeute wurde durch Verbrennen gleicher Probenmengen und Messung im Gasfüllzählrohr (3) kontrolliert. Auf die gleiche Weise sind die Radioaktivitäten der in die Papierspitzen eluierten Substanzen ermittelt worden.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 zeigt den auf den Beerenextrakt entfallenden Anteil der Radioaktivität der zugeführten ^{14}C -Verbindungen.

Die prozentuale Verteilung der Radioaktivität des Beerenextraktes auf die Fraktionen Neutralstoffe, organische Säuren und Aminosäuren sowie die Prozentanteile der Radioaktivität an den chromatographisch aufgetrennten Einzelsubstanzen geht aus Tabelle 2 hervor.

Führt man isolierten Trauben in Dunkel- und Hellversuchen $3\text{-}^{14}\text{C}$ -Äpfelsäure zu und bestimmt analog zu Tabelle 2 die Verteilung von ^{14}C , so ergeben sich die in Tabelle 3 dargestellten Verteilungsprozente.

Aus Tabelle 3 ist die stark unterschiedliche Bildung von Neutralstoffen im Hellversuch gegenüber dem Dunkelversuch zu ersehen. Die prozentuale Verteilung der Radioaktivität in Tabelle 4 kennzeichnet das Bildungsverhältnis der Zucker in diesen Versuchen.

Tabelle 1
Prozentanteile der auf die Fraktion Beerenextrakt entfallenden Radioaktivität

	Trieb mit Traube	isolierte Traube
1.4- ^{14}C -Weinsäure ¹⁾	9,9	10,4
^{14}C -Glucose (U) ²⁾	39,5	55,0
^{14}C -Glutaminsäure (U) ³⁾	6,6	30,0
^{14}C -Acetat ⁴⁾	6,5	12,3

1) CFA 165; 2) CFB 2; 3) CFB 10; 4) CFA 229; Radiochemical Centre, Amersham, England. Pro Versuch Trieb mit Traube wurden 0,1 mC, pro Traubenversuch 0,05 mC zugeführt.

Tabelle 2
Prozentuale Verteilung der Radioaktivität in Beerenextrakten

Verteilung von	¹⁴ C-Weinsäure	¹⁴ C-Glucose	¹⁴ C-Glutaminsäure	¹⁴ C-Acetat
Fraktionen	*) **)			
Neutralstoffe (N)				
Glucose	— (—)	32,0 (35,0)	8,0 (9,0)	5,0 (10,0)
Fructose	— (—)	32,0 (36,0)	8,0 (8,5)	7,9 (8,0)
nicht identifiziert	— (—)	7,6 (8,0)	4,0 (4,8)	4,1 (6,0)
	— (—)	71,6 (79,0)	20,0 (22,3)	17,0 (24,0)
Organische Säuren (OS)				
Weinsäure	100,0 (100,0)	2,2 (2,0)	1,0 (0,5)	— (—)
Äpfelsäure	— (—)	9,8 (9,0)	31,8 (30,0)	53,0 (51,0)
Zitronensäure	— (—)	4,9 (4,0)	2,2 (1,3)	— (—)
Bernsteinsäure	— (—)	0,4 (0,3)	0,4 (0,2)	— (—)
nicht identifiziert	— (—)	2,1 (0,7)	1,6 (1,5)	3,0 (3,0)
	100,0 (100,0)	19,4 (16,0)	37,0 (33,5)	56,0 (54,0)
Aminosäuren (AS)				
(nicht getrennt)	— (—)	9,0 (5,0)	43,0 (44,2)	27,0 (22,0)

*) Traube am Trieb; **) Werte in () isolierte Traube vom gleichen Trieb.

Tabelle 3
Prozentuale Verteilung der Radioaktivität von zugeführter 3-¹⁴C-Äpfelsäure*)
in isolierten Trauben

Fraktionen	Hellversuch	Dunkelversuch
Beerenstiele	50,0	52,0
Beerenrückstand	1,0	1,0
Beerenextrakt	20,0	4,0
Atmungs-CO ₂	29,0	43,0
	in den Beerenextrakten	
Organische Säuren	22,0	32,0
Aminosäuren	28,0	43,0
Neutralstoffe	50,0	25,0
	Aufgliederung der Neutralstoffe	
Glucose	20,0	11,3
Fructose	20,0	11,3
nicht identifiziert	10,0	2,4

*) Lot 880231 Calbiochem.

Wein- und Äpfelsäure werden in allen Versuchen relativ stark veratmet. Dabei entstehen unter diesen experimentellen Voraussetzungen aus 1,4-¹⁴C-Weinsäure keine markierten Metabolite im Gegensatz zur Äpfelsäure. Die zugeführte 3-¹⁴C-Äpfelsäure erscheint in beträchtlichem Umfang in den 3 Fraktionen N, OS und

Tabelle 4
Prozentuale Verteilung der Radioaktivität von zugeführter 3-¹⁴C-Äpfelsäure
auf Glucose und Fructose

	Hellversuch		Dunkelversuch	
	Glucose	Fructose	Glucose	Fructose
in % des Beerenextraktes	20	20	11,3	11,3
in % der eingesetzten Radioaktivität	4	4	0,4	0,4

AS des Beerenextraktes, besonders in der Neutralfraktion, welche die Zucker enthält. Damit ist eindeutig der Beweis erbracht, daß Äpfelsäure in reifenden Beeren in Zucker umgewandelt wird. Dabei verteilt sich die Radioaktivität im Verhältnis 1:1 auf Glucose und Fructose. Der Dunkelversuch (25% Neutralstoffe; Tabelle 3) zeigt klar, daß Äpfelsäure über die bekannten Stoffwechselbahnen direkt in Hexosen übergeht. Im Hellversuch (50% Neutralstoffe) wird die vermehrte Zuckerbildung verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Oxydation von Metaboliten des Krebscyclus im Licht gehemmt wird, wie dies z. B. von MATILE (4) bei pflanzlichen Mitochondrien, GRAHAM und WALKER (5) bei Blättern sowie von BELOZEROWA und SOLDATENKOV (6) bei Succulenten nachgewiesen wurde; ferner ist mit Rückassimilation des aus der ¹⁴C-Äpfelsäure durch Veratmung entstandenen ¹⁴CO₂ zu rechnen. Auch in vergleichsweise mit 1,4-¹⁴C-Weinsäure durchgeführten Hellversuchen fanden wir geringe Mengen an markierten Zuckern. Bezieht man die bei den Äpfelsäureversuchen in den Zuckern gefundenen Impulse auf die eingesetzte Radioaktivität, so ergibt sich das Verhältnis

$$\text{Zucker im Dunkelversuch : Zucker im Hellversuch} = 1 : 10$$

So verschieden die Einbeziehung der Wein- und Äpfelsäure in den Stoffwechsel ist, so unterschiedlich verläuft auch deren Bildung. Während aus ¹⁴C-Glucose und ¹⁴C-Glutaminsäure nur wenig und aus ¹⁴C-Acetat überhaupt keine Weinsäure in dem Dunkelversuch (Tabelle 2) entsteht, ist die Bildung von Äpfelsäure aus diesen Verbindungen beträchtlich. Dies weist auf einen verschiedenen Bildungsmechanismus der beiden Säuren hin. Es ist auffällig, daß im Acetatversuch eine starke Markierung der Äpfelsäure stattfindet, ohne daß die untersuchten Glieder des Zitronensäurecyclus markiert sind. Diese Tatsache läßt sich am besten durch die Synthese der Äpfelsäure über den Glyoxylsäurecyclus (7,8) erklären. Entsprechende Versuche mit markierter Glyoxylsäure sind von uns durchgeführt worden. Nach Abschluß der Untersuchungen werden wir diese Fragen im Zusammenhang diskutieren. Auf den unterschiedlichen Bildungsmechanismus von Wein- und Äpfelsäure weisen auch die Untersuchungen von KLEWER und SCHULTZ (9) an Reben hin; sie stellten durch abgestufte Beschattung von Blättern eine lichtabhängige Bildung von Äpfelsäure und eine lichtunabhängige Bildung von Weinsäure fest. RIBÉREAU-GAYON (10) erhielt nach Zufuhr von ¹⁴C-Glucose eine von der Versuchsdauer abhängige Bildung von Äpfelsäure, wobei die Weinsäure in etwa gleichblieb. RIBÉREAU-GAYON (11) folgert aus Versuchen mit 1-C-, 6-C- und an allen C-Atomen markierter Glucose, daß Weinsäure durch direkte Oxydation der Glucose unter Erhaltung der Kohlenstoffkette C₁-C₄ entsteht.

Hinsichtlich der Entstehung von Zuckern in reifenden Traubenbeeren zeigen unsere Versuche ferner, daß ein Übergang von Acetat und Glutaminsäure in Zucker stattfindet (Tabelle 2), wobei für die möglichen Bildungswege die Markierung der Äpfelsäure in diesen Versuchen zu beachten ist.

Bei einer Versuchsserie unter den Bedingungen der CO_2 -Fixierung im Dunkeln und Hellen fanden wir bei isolierten Trauben im Beerenextrakt folgende Verteilungsprozente:

	Neutral- stoffe	organische Säuren	Amino- säuren
$^{14}\text{CO}_2$ -Dunkelfixierung	27	67	6
$^{14}\text{CO}_2$ -Hellfixierung	85	8	7

Aus der hohen Radioaktivität der Säurefraktion im Dunkelversuch geht hervor, daß primär ein Säurepool gebildet wird, aus welchem, wie bei den anderen Versuchen, die Zucker hervorgehen. Für die Hellfixierung von $^{14}\text{CO}_2$ ist in Anbetracht des hohen Anteils der Radioaktivität in den Zuckern zu berücksichtigen, daß, wie schon bei der Äpfelsäure ausgeführt, die Oxydation von Metaboliten des Krebszyklus im Licht gehemmt und damit der Weg zu den Zuckern (umgekehrte Glycolyse) bevorzugt ist. Hinzu kommt die Photosynthese. Die Dunkelfixierung von CO_2 (β -Carboxylierung) ist schon 1804 von DE SAUSSURE bei Pflanzen entdeckt worden. WOOD und WERKMAN (12) wiesen 1938 darauf hin, daß Carboxylierung von C_3 -Verbindungen mit CO_2 zu einem Nettogewinn an C_4 -Dicarbonsäuren führt. In der Folgezeit sind die verschiedenen Carboxylierungstypen auch in Pflanzen aufgefunden worden (13, 14, 15, 16).

Aus unseren Versuchen mit markierter Äpfelsäure und $^{14}\text{CO}_2$ geht hervor, daß in den Dunkelversuchen die Säuren gegenüber den Hellversuchen angereichert sind. Dies läßt auf eine Art „diurnalen Säurerhythmus“ bei der Rebe schließen, der bei zahlreichen anderen Pflanzen eingehend untersucht wurde (14). Die Rhythmik besteht darin, daß der Säuregehalt im Verlauf des Tages abnimmt (Absäuerung im Licht) und während der Nacht wieder ansteigt (Ansäuerung im Dunkeln).

Die dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß Traubenbeeren während der in Abb. 1 angegebenen Reifungsperiode über einen beachtlichen Eigenstoffwechsel verfügen, in dessen Ablauf zahlreiche Stoffübergänge möglich sind. Setzt man die ermittelten biologischen Halbwertszeiten in Beziehung zu den reifungsbedingten Konzentrations-Verschiebungen bestimmter Inhaltsstoffe, so erkennt man, daß die Beeren während der untersuchten Reifungsperiode auf ständige Stoffzufuhr wie auch auf eigene Syntheseleistungen angewiesen sind. Die Verteilung der Radioaktivität zeigt, daß die zugeführten ^{14}C -Verbindungen spezifisch in den Beerenstoffwechsel eingehen. Frühere Vorstellungen, nach denen z. B. den Beeren zugeführte Säuren im Sinne sekundärer Pflanzenstoffe in einem stationären Pool verbleiben, sind nach unseren Ergebnissen nicht mehr aufrecht zu erhalten. Die prinzipielle autochthone Bildung von Säuren, Zuckern und Aminosäuren ist nun zumindest für Traubenbeeren anhand quantitativer Beziehungen sichergestellt. Sie wird aufgrund vergleichender Untersuchungen schon lange bei Früchten vermutet (13, 14).

Eigene Beobachtungen und experimentelle Befunde führten zu der Arbeitshypothese, daß in grünen, unreifen Traubenbeeren ein Energiereservoir vorwiegend in Form von Äpfel- und Weinsäure angelegt wird. Aus mehrjährigen Untersuchungen an Traubenbeeren konnten wir entnehmen, daß die Beeren von Rebsorten, die im Verlauf einer normalen Reifung zu hoher Zuckerbildung befähigt sind, primär hohe Säuregehalte aufweisen. Hierauf hat HUSFELD (17) schon 1943 bei interspezifischen *Vitis*-Kreuzungen hingewiesen. Parallel zur Zuckerbildung verläuft bei Leistungssorten auch eine vergleichsweise intensive Aminosäuren-Synthese (18). Es ist auch bekannt, daß beim Zusammentreffen günstiger Außenfaktoren der Reifungs-

vorgang relativ rasch abläuft. Die Säurereservoirs sind dynamisch aufzufassen, d. h. sie werden ständig nachgefüllt, solange die übrigen Pflanzenteile oder deren Reservoirs dazu in der Lage sind.

Zusammenfassung

Zum Studium des Stoffwechsels reifender Traubenbeeren führten wir traubentragenden Trieben und isolierten Trauben zunächst in Dunkelversuchen $1,4\text{-}^{14}\text{C}$ -Weinsäure, uniform markierte ^{14}C -Glucose und ^{14}C -Glutaminsäure sowie $1\text{-}^{14}\text{C}$ -Acetat zu. In Mitt. II (2) haben wir über die Verteilung und Veratmung dieser Verbindungen berichtet. Zur Charakterisierung des Stoffwechsels der markierten Verbindungen haben wir die Fraktionen Beerenextrakte chromatographisch in die Stoffgruppen Neutralstoffe (Zucker), organische Säuren, Aminosäuren und weiter in Einzelsubstanzen aufgetrennt und deren Radioaktivität gemessen. In gleicher Weise sind auch die Beerenextrakte der Versuche mit isolierten Trauben nach Zufuhr von $3\text{-}^{14}\text{C}$ -Äpfelsäure und nach Fixierung von $^{14}\text{CO}_2$ im Hellen und Dunkeln aufgearbeitet und untersucht worden.

Äpfel- und Weinsäure haben voneinander verschiedene Stoffwechselwege. Aus Glucose und Glutaminsäure entstehen wenig Weinsäure und vergleichsweise viel Äpfelsäure, während aus Acetat hauptsächlich Äpfelsäure gebildet wird. Unter den experimentellen Bedingungen wurde Weinsäure ausschließlich veratmet, wogegen Äpfelsäure neben der Veratmung markierte Metabolite aller 3 Stoffgruppen bildet. Aus Äpfelsäure werden wie aus Acetat und Glutaminsäure in den Dunkelversuchen Zucker gebildet; im Hellversuch ist die Zuckerbildung aus Äpfelsäure stark vermehrt. Unter Berücksichtigung der bevorzugten Bildung von Säuren bei der CO_2 -Dunkelfixierung und von Zuckern während der CO_2 -Hellfixierung werden die Bildungsmechanismen für Säuren und Zucker diskutiert.

Die Umwandlung von Säuren in Zucker in reifenden Traubenbeeren ist damit sichergestellt. Die Versuche mit ^{14}C -Verbindungen werden weitergeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. B. HUSFELD danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten, die aus Mitteln des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert wurden.

Literaturverzeichnis

1. DRAWERT, F., H. STEFFAN, K. ALLMANN und O. BACHMANN: *Naturwiss.* **49**, 159 (1962).
2. DRAWERT, F. und H. STEFFAN: *Vitis* **5**, 27 (1965).
3. DRAWERT, F., A. RAPP, A. ZIEGLER, O. BACHMANN und H. STEFFAN: *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 853 (1963).
4. MATILE, PH.: *Experimentia* **18**, 133 (1962).
5. GRAHAM, D. und D. A. WALKER, *Biochem. J.* **82**, 554 (1962).
6. BELOZEROVA, L. S. und S. V. SOLDATENKOV: *Fiziol. Rastenji* **10**, 212 (1963).
7. Vgl. die Übersichten: KORNBERG, H. L.: *Angew. Chem.* **77**, 601 (1965); KREBS, H. A. und J. M. LOWENSTEIN: *The Tricarboxylic Acid Cycle*, in GREENBERG, D. M.: *Metabolic Pathways*, Vol. I, S. 129. Acad. Press, New York-London, 1960.
8. CANVIN, D. T. und H. BEEVERS: *J. Biol. Chem.* **236**, 988 (1961).
9. KLEWER, W. M. und H. SCHULTZ: *Wines and vines* **45**, 26 (1964).
10. RIBÉREAU-GAYON, G. et P. RIBÉREAU-GAYON: *C. R. Acad. Sci.* **257**, 778 (1963).
11. — — — C. R. Acad. Sci. **261**, 1764 (1965).
12. WOOD, H. G. und C. H. WERKMAN: *Biochem. J.* **32**, 1262 (1935).
13. WOLF, J.: *Der Säurestoffwechsel fleischiger Früchte*, in RUHLAND, W.: *Handb. Pflanzenphysiol.*, Bd. XII/2, S. 720. Springer-Verlag, Heidelberg, 1960.
14. WOLF, J.: *Der diurnale Säurerhythmus*, vgl. 13. S. 809.

15. CRUMBIE, W. M.: Metabolism of "extracyclic" organic acids, vgl. 13. S. 890.
16. BRADBEER, J. W. und S. L. RANSON: Proc. Roy. Soc. (London) B 157, 258, 279 (1963).
17. HUSFELD, B.: Wein und Rebe 25, 4 (1943).
18. DRAWERT, F.: Vitis 4, 49 (1963).

Eingegangen am 15. 3. 1966

Priv.-Doz. Dr. F. DRAWERT und Dipl.-Chem. H. STEFFAN
Forschungs-Institut für Rebenzüchtung
Geilweilerhof, Abteilung Biochemie
und Physiologie
Siebeldingen/Landau, Pfalz