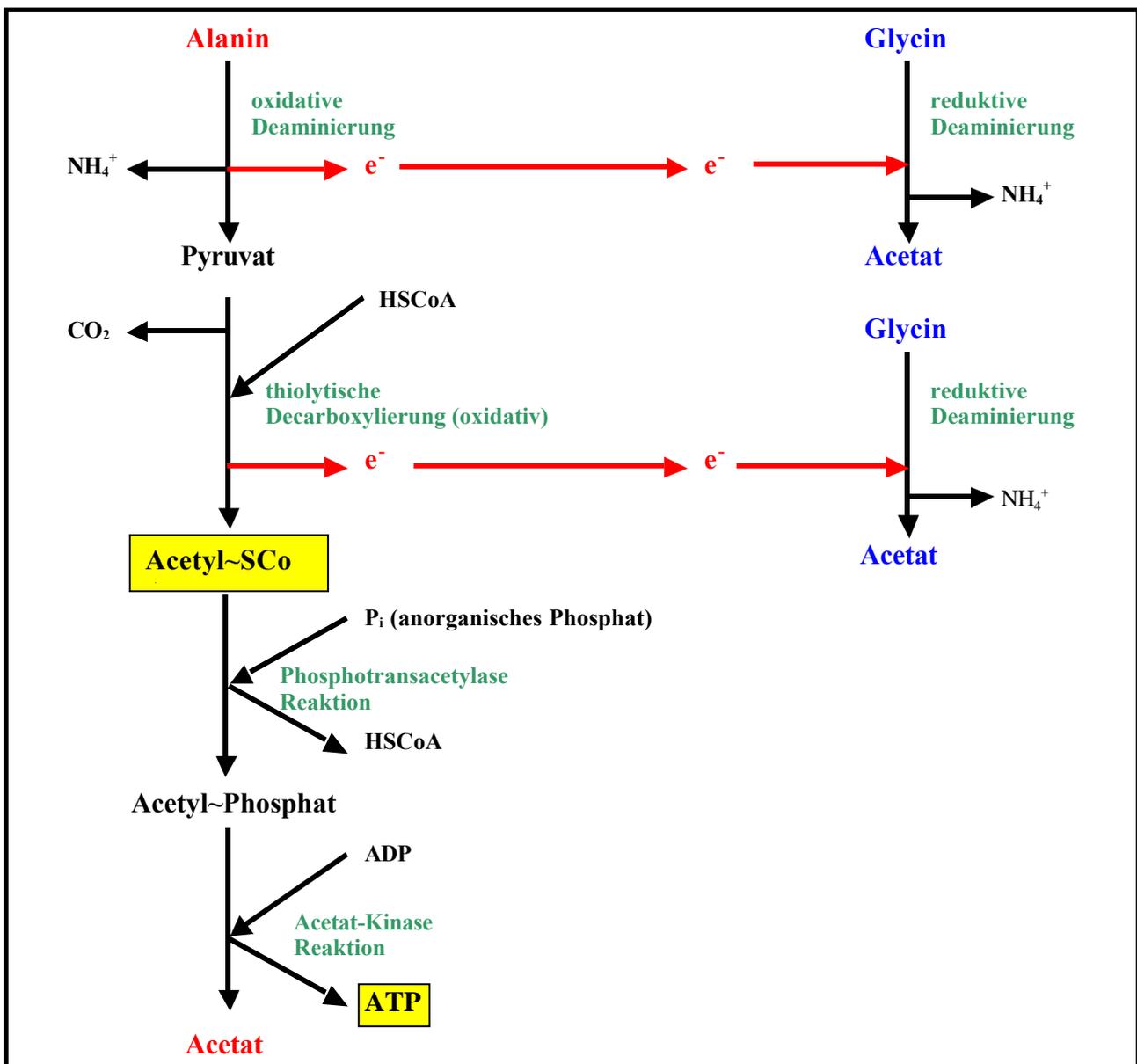


**P XXIV/3 Fermentation von Aminosäuren durch Clostridien: Stickland Reaktion**

Bakterien mit proteolytischen Enzymen hydrolysieren Proteine vorerst zu ihren Aminosäuren, die unter anoxischen Bedingungen einzeln (z.B. Arginin, Cystein, Alanin, Glutamat, Glycin, Serin, Threonin und Lysin) oder als Paare weiter fermentiert werden können.

Gewisse proteolytische Clostridien, z.B. *Clostridium sporogenes* sowie einige Vertreter anderer Gattungen katabolisieren Aminosäuren so, dass die Oxidation der einen gleichzeitig mit der Reduktion einer anderen Aminosäure gekoppelt wird (Stickland-Reaktionen). 17 von 20 essentiellen Aminosäuren können sowohl Elektronendonator, als auch Elektronenakzeptor sein. Isoleucin und Valin sind ausschliesslich Elektronendonatoren, Prolin ist ausschliesslich Elektronenakzeptor. Der oxidative Ast ist immer mit einer energiekonservierenden Substratkettenphosphorylierung verbunden. Vielfach wird die Redoxenergie zuerst in Form einer Acyl~SCoA-Thioesterbindung fixiert und dann via Acetyl~SCoA und Acetyl~Phosphat als Phosphoanhydridbindung auf ADP übertragen, wodurch ATP entsteht.

**Erklärungen:** Beispiel zum Verständnis der Stickland-Reaktion:



Summe:



Die Elektronen aus der oxidativen Deaminierung von Alanin zur Ketosäure (Pyruvat) sowie aus der Decarboxylierung zur aktivierten Carbonsäure (Acetyl-CoA) werden auf Elektronen-akzeptierendes Glycin übertragen, welches dadurch reduktiv deaminiert wird. Aus einer Aminosäure mit n C-Atomen entstehen somit bei der Oxidation CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> und eine Carbonsäure mit (n-1) C-Atomen. Aus der Elektronen-Akzeptor Aminosäure mit m C-Atomen entsteht die entsprechende Carbonsäure mit ebenfalls m C-Atomen. Die Stickland-Reaktion illustriert wiederum die 3 grundsätzlichen Prozesse, die in katabolischen Stoffwechselfolgen ablaufen:

1. Die Energie eines Substrates – in diesem Falle diejenige in Alanin – wird durch Oxidation freigesetzt
2. Die dabei freiwerdenden Elektronen müssen auf ein Oxidationsmittel übertragen werden – hier Glycin
3. Das energiereiche Zwischenprodukt – hier Acetyl-CoA – überträgt die Energie in eine energiereiche Phosphoanhydridbindung – hier in ATP.

Damit werden Syntheseausgangsprodukte – Acetyl-CoA (gelb in der Figur) – und Energie – ATP (gelb in der Figur) – für den Anabolismus bereitgestellt.

**Aufgaben**

Überlegen Sie sich Lösungen zu den folgenden Fragen:

**1a Valin-Katabolismus**

Illustrieren Sie mit Valin und einer anderen Aminosäure die Stickland-Reaktion. Bezeichnen Sie die Zwischenprodukte der einzelnen Reaktionsschritte und die Endprodukte.

**1b Histidin/Arginin-Paar**

Welche Produkte ergeben sich aus der Stickland-Reaktion mit dem Aminosäurepaar Histidin/Arginin ?

**1c Threonin/Prolin-Paar**

Welche Produkte gehen aus der Fermentation des Aminosäurepaars Threonin/Prolin hervor, wenn man in Betracht zieht, dass Prolin in der Stickland-Reaktion nur als Oxidationsmittel wirken kann ?

**1d Aromatische Aminosäuren**

Welche Produkte sind aus Tyrosin bzw. Phenylalanin als Reduktionsmittel zu erwarten ?

**1e Substrate und Produkte aus der Stickland-Reaktion**

Bitte vervollständigen Sie die fehlenden Angaben in der Tabelle (blaue ? ersetzen).

**Aminosäuren mit reduzierten und oxidierten Produkten aus der Sticklandreaktion**

Aminosäure	Formel	Reduziertes Produkt	Oxidiertes Produkt
Alanin	H <sub>3</sub> C-CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Propionat	?
Valin	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CH-CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	--	?
Leucin	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	?	3-Isovaleriat
?	H <sub>3</sub> CCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	--	2-Isovaleriat
Prolin	<u>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(NH)CHCOO<sup>-</sup></u>	?	--
Phenylalanin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Phenylpropionat	?
?	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NHCHCCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Indolpropionat	Indolacetat
Methionin	H <sub>3</sub> CSCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	S-Methylbutyrat	?
Glycin	H-CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Acetat	?
Serin	HOCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	?	OH-acetat
Threonin	H <sub>3</sub> C(HO)CH-CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	3-OH-Butyrat	?
?	HSCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Mercaptopropionat	Mercaptoacetat
Tyrosin	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	p-OH-phenylpropionat	?
Asparagin	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	?	Malonylmonoamid
Glutamin	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Glutarylmonoamid	?
?	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	e-Aminocaproat	δ-Aminovaleriat
Arginin	H <sub>2</sub> N(HN)CHN(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	δ-Guanidinvaleriat	?
?	<u>H<sub>2</sub>CNHCNCCH<sub>2</sub>-CH(NH<sub>2</sub>)COO<sup>-</sup></u>	Imidazolpropionat	Imidazolacetat
Aspartat	<sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	?	Malonsäure
Glutamat	<sup>-</sup> OOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )COO <sup>-</sup>	Glutarat	?

**2a Purine als Elektronenakzeptoren**

Einige anaerobe Bakterien können auch Purine als Elektronenakzeptoren verwerten, z.B.

- Adenin (6-Aminopurin)
- Guanin (2-Amino,6-hydroxypurin)
- Harnsäure (2,6,8-Trihydroxypurin)
- Hypoxanthin (6-Hydroxypurin)
- Xanthin (2,6-Dihydroxypurin)

Konstruieren Sie das Schema für einen Aminosäure-Abbau mit einem Purinderivat als Elektronenakzeptor.