

tung aufgehoben würde; denn die genannten $\pm 0.02\%$ wurden unter Zugrundelegung eines sehr kleinen Molekülkollektivs berechnet. Wenn an einem solchen winzigen „Reaktionspunkt“ tatsächlich eine Drift in die eine Richtung stattfinden sollte, so wird statistisch an einem anderen Punkt die Reaktion in die andere Richtung driften.

Es sei ausdrücklich wiederholt, daß die experimentelle Evidenz der überwältigenden Mehrzahl entsprechender Reaktionen für eine natürliche Drift von den reinen Enantiomeren zum Razemat - und nicht umgekehrt - spricht. Nur unter den Bedingungen einer intelligenten Versuchsplanung mit einem geschickten Operator - wie in dem diskutierten Beispiel - gelingt es, Stereoinformation neu zu erzeugen.

Peter Imming

Literatur

- BONNER WA (1988) Origins of chiral homogeneity in nature. *Top. Stereochem.* 18, 1-96.
- ELIEL EL & WILEN SH (1995) *Stereochemistry of Organic Compounds*. New York: John Wiley 1994.
- FAJSZI C & CZEGE J (1981) Critical evaluation of mathematical models for the amplification of chirality. *Origins Life* 11, 143-162.
- FRANK FC (1953) Spontaneous asymmetric synthesis. *Biochim. biophys. Acta* 11, 459-463.
- KITAMURA M, OKADA S, SUGA S & NOYORI R (1989) Enantioselective addition of dialkylzincs to aldehydes promoted by chiral amino alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 4028-4036.
- MASON SF (1984) Origins of biomolecular handedness. *Nature* 311, 19-23.
- NOYORI R & KITAMURA M (1991) Enantioselective Addition von Organometallreagentien an Carbonylverbindungen: Übertragung, Vervielfältigung und Verstärkung der Chiralität. *Angew. Chem.* 103, 34-55.
- OGUNI N, MATSUDA Y & KANEKO T (1988) Asymmetric amplifying phenomena in enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 110, 7877-8.
- SOAI K, SHIBATAT, MORIOKA H & CHOJOY K (1995) Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule. *Nature* 378, 767-8.
- WYNBERG H (1989) Autocatalysis - the next generation of asymmetric syntheses? *Chimia* 43, 150-152.
- WYNBERG H & FERINGBA B (1989) Asymmetric amplifying phenomena in enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde. *Chemtracts: Org. Chem.* 2, 113-115.

Fossile DNA = alte DNA ?

Fossile (lat.; ausgegraben) DNA wird in der angelsächsischen Fachliteratur oft als „ancient“ (alt, antik, ural) DNA bezeichnet. Wir benutzen hier bewußt den Begriff „fossile“ DNA, weil damit zum Ausdruck gebracht wird, daß diese DNA aus Fossilien, also ausgegrabenen Überresten von Lebewesen, isoliert worden ist. Der Begriff „ancient“ DNA ist insofern suggestiv, als er ein hohes Alter impliziert. Das Alter fossiler DNA kann jedoch nicht direkt gemessen oder bestimmt werden, sondern ist nur indirekt zu ermitteln und soll unter anderem Diskussionsgegenstand dieses Beitrags sein.

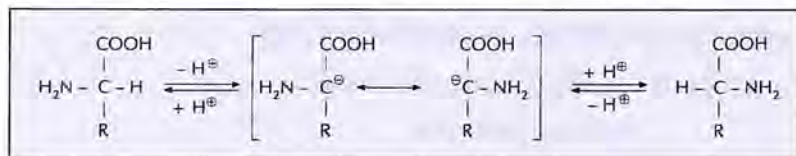


Abb. 1: Schematische Darstellung der Razemisierung von Aminosäuren (R = Rest)

POINAR et al. (1996) haben jetzt eine Methode vorgestellt, mit der getestet werden kann, ob fossile DNA mit hoher Wahrscheinlichkeit vom fossilisierten Lebewesen stammt, oder ob das Fossil mit sehr viel jüngerer bzw. rezenter DNA infiziert worden ist (z.B. durch Mikroorganismen, Pilze, ...).

Die Zusammenhänge, auf welchen der Test basiert, werden im Folgenden kurz skizziert. Die Proben, aus welchen DNA isoliert werden konnte, enthalten auch Eiweißreste. Proteine sind aus 20 verschiedenen Aminosäuren aufgebaut. Aminosäuren

kommen aufgrund ihrer räumlichen Struktur in zwei, sich zueinander wie Spiegelbilder (vgl.: linke und rechte Hand) verhaltenden Varianten vor (Ausnahme: Glycin; nur eine Form). In Proteinen finden wir aber nur jeweils eine der beiden möglichen Formen und zwar bei allen proteinogenen Aminosäuren die L-Enantiomeren und - bis auf wenige Ausnahmen - nicht die D-Formen. Bei einer chemischen Synthese von Aminosäuren entsteht, solange man keine restriktiven Maßnahmen ergreift, z.B. indem man Strukturinformationen vorgibt, ein 1:1-Gemisch von D- und L-Aminosäuren (vgl. den Beitrag von P. IMMING in dieser Ausgabe). Dasselbe geschieht, wenn ein Organismus stirbt und seine Proteine nicht mehr durch einen aktiven Stoffwechsel aufgebaut werden. Die Aminosäuren dieser Proteine gehen in einem Prozeß, der Razemisierung genannt wird (s. Abb. 1), von der L-Form in ein Gemisch aus D- und L-Enantiomeren über.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Razemisierung ist für die verschiedenen Aminosäuren unterschiedlich und abhängig von der Anwesenheit von Wasser und Metallionen, sowie von Temperatur, pH-Wert, etc.

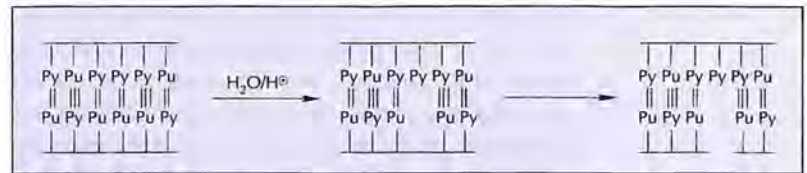
Dem zur Diskussion stehenden Test liegen experimentelle Untersuchungen von BADA zugrunde (BADA 1985, BADA et al. 1994), die gezeigt haben, daß die Razemisierung der Aminosäure Asparaginsäure, im Vergleich mit den anderen 19 proteinogenen

Aminosäuren am schnellsten abläuft. Von entscheidender Bedeutung ist, daß die Razemisierung in Bezug auf die Geschwindigkeitskonstante, die Aktivierungsenergie bei neutralem pH-Wert (pH: 7-8) über einen weiten Temperaturbereich mit der Purinabspaltung aus DNA-Strängen (Abb. 2), und die damit verbundene Fragmentierung der DNA-Stränge vergleichbar ist. Die Depurinierung wird nämlich als die Hauptursache für den Abbau von fossiler DNA betrachtet. Im Experiment konnte eine Beziehung zwischen Razemisierungsgrad und der zu erwartenden DNA-Kettenlänge gezeigt werden. Hydrolysiert man Gewebeprobe in Salzsäure (0,01 bis 0,5 g Gewebeprobe in 6 N HCl, 24 Stunden bei 100°C), so ergibt sich für die Asparaginsäure ein D/L-Verhältnis von 0,05. Dies korreliert mit einer Kettenlänge der DNA von 140 - 340 Basenpaaren. Bei einem D/L-Verhältnis von mehr als 0,08 konnte keine DNA mehr nachgewiesen werden.

Untersuchungen an Fossilien zeigen, daß Proben abhängig von den klimatischen Bedingungen unterschiedliche Erhaltung von DNA-Strängen aufweisen. In Klimazonen wie z.B. in Ägypten (Mumien) scheinen nachweisbare DNA-Fragmente wenige tausend Jahre überstehen zu können, in kälteren wie z.B. in Sibirien oder der Antarktis können solche Strukturen den vorliegenden Ergebnissen zufolge einen Zeitraum der Größenordnung von zehntausend Jahren überdauern.

Der Test wurde auch auf auffällig alte Fossilien angewendet, von welchen bereits positive Ergebnisse aus Untersuchungen fossiler DNA veröffentlicht worden waren. So lag der Razemisierungsgrad für Dinosaurierknochen (vgl. BINDER 1995) bei D/L = 0,21, was schon früher geäußerte Kritik bzw. Vermutungen von Artefakten zu bestätigen scheint.

Auch Proben der Fundstelle Clarkia, Idaho (GOLENBERG et al. 1990) wurden untersucht. Von dort waren Fragmente von Chloroplasten-DNA aus ca. 17 Millionen Jahre alten Magnolienblättern beschrieben worden. Die Analysen von Asparaginsäure waren aufgrund der geringen Menge nicht aussagekräftig, der Razemisierungsgrad anderer Aminosäuren (Alanin D/L > 0,15) bestärkte jedoch bereits früher geäußerte Zweifel an der Interpreta-



tion der Ergebnisse. Ungeklärt bleibt allerdings die auffallende Ähnlichkeit der veröffentlichten Sequenz des fossilen Chloroplasten-DNA-Fragments mit rezenter Magnolien-Chloroplasten-DNA.

Einzig bei Fossilien, die in Bernstein eingeschlossen erhalten sind, konnten auch bei Proben, denen aufgrund der Fundsituation ein hohes Alter zugesprochen wird (untersucht wurden Proben mit einem Alter bis zu 35 Millionen Jahren) für Asparaginsäure D/L-Verhältnisse von 0,08 und kleiner gemessen werden. Experimentelle Untersuchungen, die die Mechanismen der außerordentlich guten Konservierungseigenschaften von Bernstein zum Gegenstand hätten, sind bisher nicht beschrieben worden und so ist dieses Phänomen gegenwärtig Gegenstand von Wunschträumen oder Spekulationen.

Harald Binder

Abb. 2: Schematische Darstellung einer Depurinierung mit nachfolgendem Strangbruch.
Py = Pyrimidinbasen: Cytosin, Thymin, Uracil,
Pu = Purinbasen: Adenin, Guanin.

Literatur

- BADA JL (1985) Racemization of amino acids. In: BARRETT GC (ed) Chemistry and biochemistry of the amino acids. London, Chapman and Hall, pp. 399-414.
- BADA JL, WAN XS, POINAR HN, PÄÄBO S, POINAR GO (1994) Amino acid racemization in amber-entombed insects: Implications for DNA preservation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3131-3135.
- BINDER H (1995) DNA aus fossilen Dinosaurierknochen? *Stud. Int. J.* 2, 85-86.
- GOLENBERG EM, GIANASSI DE, CLEGG MT, SMILEY CJ, DURBIN M, HENDERSON D & ZURAWSKI G (1990) Chloroplast DNA sequence from a Miocene Magnolia species. *Nature* 344, 656-658.
- IMMING P (1996) Die fehlenden Spiegelbilder. *Stud. Int. J.* 3, 82-86.
- POINAR HN, HÖSS M, BADA JL & PÄÄBO S (1996) Amino acid racemization and the preservation of ancient DNA. *Science* 272, 864-866.

Neues Antlitz für die Venus

Nachdem Radarmessungen der Raumsonde „Magellan“ die Oberfläche der Venus enthüllt hatten, erlebten die Forscher eine ziemliche Überraschung. Durch Vergleich der Einschlagskraterdichte und -struktur mit jenen der chemisch mit der Venus verwandten übrigen Planeten und Monde unseres Sonnensystems, zu denen auch die Erde gehört, bestimmten sie das Alter der Eruptivge-

steine, die von den Weltraumprojekten getroffen wurden. Sie stellten fest, daß praktisch alle magmatischen Gesteine an der Venusoberfläche vor etwa 500 Ma (Millionen Jahren) und in einer Zeitspanne von 40 bis 100 Ma gebildet wurden. Die Ursache dieser vergleichsweise schnellen Krusten-neubildung wurde in den letzten Jahren kontrovers diskutiert. Nun hat sich auch Stuart A. WEINSTEIN, ein