

Der trockne Niederschlag ist in Ammoniak unlöslich. Die Reaktion zwischen Goldlösungen und Titantrichlorid ist, wie Vergleiche lehrten, fast so empfindlich, wie die Cassius-Purpurreaktion. Man kann mit dreiwertigem Titan noch Gold in einer Verdünnung von 1 Tln. in 20 Millionen Tln. Wasser erkennen.

382. Hartwig Franzen und O. Steppuhn: Ein Beitrag zur Kenntnis der alkoholischen Gärung.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1911.)

Durch die glänzenden Untersuchungen Eduard Buchners und seiner Mitarbeiter, besonders Jacob Meisenheimers, ist neuer Fluß in die Erforschung der Gärungserscheinungen, speziell der alkoholischen Gärung und ihres Chemismus gekommen. Als bester Ausdruck des Zuckerzerfalls bei der alkoholischen Gärung kommt wohl auch heute noch das Wohlsche Schema in Betracht, wenn auch vielleicht kleine Abänderungen daran angebracht werden müssen.

Nach der Wohlschen Gärungstheorie soll der Zucker über mehrere Zwischenprodukte hinweg zunächst Milchsäure geben, und diese soll dann weiterhin in Alkohol und Kohlendioxyd zerfallen. Schade hat die Wohlsche Zerfallstheorie erweitert, indem er annahm, daß auch der letzte Vorgang, der Zerfall der Milchsäure in Alkohol und Kohlendioxyd, sich wieder aus Teilvorgängen zusammensetzt. Er glaubt, gestützt auf die Tatsache, daß Oxysäuren sich verhältnismäßig leicht in einen Aldehyd und Ameisensäure spalten lassen, daß die Milchsäure zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt, daß dann aus der Ameisensäure Kohlendioxyd und Wasserstoff entsteht, und daß dieser den Acetaldehyd zu Äthylalkohol reduziert.

Im Hinblick auf diese Schadesche Erweiterung der Wohlschen Zerfallstheorie haben wir es unternommen, das Verhalten von Hefe gegenüber Ameisensäure zu untersuchen.

Als Nährboden diente hauptsächlich helle Bierwürze, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde und einen Zusatz von $\frac{1}{100}$ Mol Ameisensäure als Natriumsalz erhielt. Die sterilisierten Kolben wurden mit der zu untersuchenden Hefeart besät, bei 27° stehen gelassen und nach einer gewissen Zeit die Menge der Ameisen-

säure bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind in Auswahl in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle I.

Sacch. elvevisiae I.			Sacch. ellipsoideus I.		
1	+ 0.0070	+ 1.70	1	+ 0.0015	+ 0.80
2	+ 0.0012	+ 0.23	2	- 0.0081	- 1.78
3	+ 0.0029	+ 0.40	3	- 0.0111	- 2.43
4	- 0.0006	- 0.16	4	- 0.0271	- 6.15
5	+ 0.0033	+ 0.70	5	—	—
Sacch. ellipsoideus I.			Sacch. Pastorianus II.		
1	+ 0.0046	+ 0.95	1	+ 0.0505	+ 0.98
2	- 0.0006	- 0.14	2	+ 0.0007	+ 0.15
3	- 0.0063	- 1.38	3	- 0.0048	- 1.06
4	- 0.0088	- 1.90	4	- 0.0091	- 2.00
5	- 0.0109	- 2.39	5	- 0.0091	- 2.00
Sacch. Pastorianus III.			Logoshefe.		
1	- 0.0068	- 1.26	1	- 0.0078	- 1.70
2	- 0.0226	- 4.92	2	- 0.0179	- 3.88
3	- 0.0580	- 12.84	3	- 0.0255	- 5.54
4	- 0.0750	- 16.31	4	- 0.0402	- 8.74
5	- 0.0807	- 15.55	5	- 0.0436	- 9.55
Torula pulcherrima.			Stellhefe Kleinlein.		
1	+ 0.0029	+ 0.70	1	- 0.0158	- 3.44
2	- 0.0101	- 2.40	2	- 0.0182	- 3.95
3	- 0.0173	- 3.76	3	- 0.0230	- 5.00
4	- 0.0208	- 4.52	4	- 0.0229	- 4.99
5	- 0.0178	- 6.03	5	- 0.0230	- 5.00

In den Tabellen ist die erste Kolumne die Zeit in Tagen, die zweite die Menge Ameisensäure in Gramm und die dritte ihre Menge in Prozenten, bezogen auf $\frac{1}{100}$ Mol Ameisensäure. Ein Minuszeichen bedeutet die Menge vergorener, ein Pluszeichen die Menge gebildeter Ameisensäure.

Aus den Tabellen geht hervor, daß von einzelnen Hefearten recht beträchtliche Mengen Ameisensäure vergoren werden, daß aber vielfach auch eine Bildung von Ameisensäure eintritt. Auch die Hefen, welche anscheinend keine Ameisensäure bilden, kann man hierzu veranlassen, wenn ihre Entwicklung durch Herabsetzen der Temperatur verlangsamt wird.

Das Plus an Ameisensäure, welches vielfach innerhalb der ersten 24 Stdn. beobachtet wird, ist nicht schon von vornherein in der Würze vorhanden, denn die von uns verwendete Würze enthielt im Mittel in 50 ccm (soviel wurde für jeden einzelnen Versuch verwendet) 0.0024 g Ameisensäure. Diese Menge ist viel geringer als die vielfach nach 24 Stdn. gefundene.

Daß die Menge der gebildeten Ameisensäure noch viel größer sein kann, zeigen die folgenden Zahlen, welche erhalten wurden, wenn die Würze von vornherein keinen Zusatz von Ameisensäure erhielt.

Tabelle II.

Sacch. Pastorianus III.			Sacch. elvevisiae I.		
1	+ 0.0148	+ 3.23	1	+ 0.0164	+ 3.57
2	+ 0.0121	+ 2.64	2	+ 0.0140	+ 3.04
3	+ 0.0108	+ 2.33	3	+ 0.0085	+ 1.85
4	+ 0.0057	+ 1.24	4	+ 0.0121	+ 2.63
5	—	—		—	—

Sacch. ellipsoideus I.			Stellhefe Kleinlein.		
1	+ 0.0322	+ 7.01	1	+ 0.0147	+ 3.20
2	+ 0.0121	+ 2.64	2	+ 0.0153	+ 3.32
3	+ 0.0112	+ 2.44	3	+ 0.0094	+ 2.07
4	+ 0.0101	+ 2.19	4	+ 0.0118	+ 2.57
5	+ 0.0097	+ 2.11	5	+ 0.0055	+ 3.37

Diese Zahlen zeigen noch viel deutlicher, daß das Plus an Ameisensäure nicht aus der Würze stammt. Aber auch bei diesen Versuchen findet nicht nur Bildung, sondern auch Vergärung von Ameisensäure statt, denn ihre Menge nimmt von Tag zu Tag ab.

Die bisher aufgeführten Zahlen zeigen, daß durch Hefen Ameisensäure vergoren und auch gebildet wird, und es fragt sich weiterhin, woher die bei der Gärung gebildete Ameisensäure stammt. Es wäre möglich, daß sie ihre Entstehung den neben der eigentlichen alkoholischen Gärung herlaufenden Prozessen verdankt. Als solche kommen in Betracht die Bildung des Glycerins, der Bernsteinsäure und des Fuselöls. Bei der Glycerinbildung kann keine Ameisensäure entstehen, denn es wird gebildet durch Reduktion von Glycerinaldehyd oder Dioxyaceton. Anders liegt die Sache bei der Entstehung der Bernsteinsäure und des Fuselöls; hier muß nach den schönen Untersuchungen von F. Ehrlich auch Ameisensäure gebildet werden. Aber auch die hier in Betracht kommenden Mengen sind viel geringer als die gefundenen. Legt man den Berechnungen die höchsten Zahlen, welche für Bernsteinsäure und Amylalkohol im Bier ermittelt worden sind, zugrunde, so ergibt sich 0.004136 g Ameisensäure. Die kleinste der gefundenen Mengen (bei Sacch. Pastorianus III) ist 3.58-mal und die größte (bei Sacch. ellipsoideus I) 7.79-mal so groß, wie die berechnete. Auch wenn man die von vornherein in der Würze vorhandene Menge Ameisensäure noch hinzunimmt, kommt man noch lange nicht auf die gefundenen Werte. Nun sind aber die der Berechnung zugrunde gelegten Werte Maximalwerte, denn es wurden ja die höchsten der ermittelten Zahlen benutzt; außerdem sind diese

Zahlen an ausgegorenen Flüssigkeiten bestimmt worden, und es ist wenigstens für die Bernsteinsäure nachgewiesen, daß ihre Menge mit jedem Tage zunimmt. Zieht man auch dies noch in Betracht, so ist die Menge Ameisensäure, welche bei der alkoholischen Gärung der Aminosäuren entsteht, sicher noch viel kleiner. Die gebildete Ameisensäure kann also nur zum kleinsten Teile ihre Entstehung der Gärung der Aminosäuren verdanken.

Die durch die erhaltenen Zahlen ausgedrückten Mengen gebildeter und vergorener Ameisensäure entsprechen nun aber sicher noch nicht den tatsächlichen Verhältnissen; ihre Mengen werden, auch wenn man sich nicht von vornherein auf das Wohl-Schadesche Schema festlegt, bedeutend größer sein, wie folgende Überlegung lehrt. In die Kolben wird eine recht beträchtliche Menge junger gärkräftiger Hefe eingesät; sie findet hier ein ausgezeichnetes Nährmaterial, und ihre Weiterentwicklung setzt sofort kräftig ein. Diese besonders kräftige Entwicklung verläuft innerhalb der ersten 24 Stdn., denn in dieser Zeit wird, wie besondere Bestimmungen zeigten, die größte Menge Alkohol gebildet. Innerhalb der zweiten 24 Stdn. findet auch noch eine kräftige Entwicklung statt, aber nicht mehr so, wie in den ersten; später verläuft sie dann langsamer. Das Stadium der Ameisensäure-Bildung fällt also mit dem Stadium der besonders energischen Sproßtätigkeit der Hefe, mit dem Vorhandensein besonders vieler junger gärkräftiger Zellen zusammen, während das Stadium der Ameisensäure-Vergärung mit einer langsameren Entwicklung parallel läuft. Nun sind aber auch schon während der ersten 24 Stdn. sicher Zellen vorhanden, die ihre Entwicklung abgeschlossen haben, also alte und abgestorbene Zellen. Diese Zellen haben dann schon alle ihre Wirkungsmöglichkeit geäußert, sie haben Ameisensäure gebildet, aber auch schon solche vergoren. In den nächsten Tagen, in welchen die Hauptentwicklung vorüber ist, findet scheinbar ausschließlich Vergärung der Ameisensäure statt; aber auch in diesem Stadium sproßt die Hefe noch und bringt junge kräftige Zellen hervor. Es muß also auch jetzt noch Bildung von Ameisensäure eintreten. Die gefundenen Werte sind also Kompensationswerte, gebildet aus der Menge entstandener und vergorener Ameisensäure. Es wird also in Wirklichkeit vielmehr Ameisensäure gebildet und vergoren, als die in den Tabellen gegebenen Zahlen ausdrücken.

Da die bei der Gärung gebildete Ameisensäure nicht von vornherein in der Würze vorhanden ist und auch nicht der alkoholischen Gärung der Aminosäuren ihre Entstehung verdankt, so muß sie bei der eigentlichen alkoholischen Gärung, beim Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd, gebildet werden.

Auch bei der Preßsaft-Gärung läßt sich sowohl Bildung als auch Vergärung von Ameisensäure beobachten, wie folgende Tabelle zeigt.

Tabelle III.

1	—	—
2	+ 0.0010	+ 0.23
3	+ 0.0024	+ 0.52
4	— 0.0087	— 1.88
5	— 0.0163	— 3.54

Die Vergärung und Bildung von Ameisensäure ist also ein enzymatischer Prozeß.

Aus den angestellten Untersuchungen geht wohl mit Sicherheit hervor, daß die Ameisensäure als Zwischenkörper bei dem Zerfall des Zuckers in Alkohol und Kohlendioxyd auftritt. Damit hat die Wohl-Schadesche Zerfallstheorie des Zuckers eine große Stütze erhalten. Wie dieser Befund mit den neuerlichen Buchner- und Meisenheimerschen Resultaten in Übereinstimmung zu bringen ist, soll in einer ausführlicheren Abhandlung gezeigt werden.

388. O. Kym: Beitrag zur Kenntnis der Benz-Imidazole und Benz-Oxazole und deren Azofarbstoffderivate.

[Experimentell bearbeitet von S. Kowarski.]

(Eingegangen am 7. September 1911.)

Die Ergebnisse früherer Arbeiten¹⁾ über dasselbe Thema hatten gezeigt, daß zum Hervorbringen tiefer Farbtöne von starker Affinität zur Baumwollfaser in den Azofarbstoff-Derivaten der Amido-benzimidazole die Gegenwart der freien Imidogruppe unerlässlich ist. Es geht dies daraus hervor, daß bei der Substitution des Wasserstoffs der Imidogruppe — auch durch weiter diazotierbare Gruppen — die Affinität der entsprechenden Azofarbstoffe zur Baumwollfaser bedeutend abgeschwächt wird, wie auch die Tiefe ihres Farbtons abnimmt.

Die vorliegende Untersuchung wurde nun ausgeführt, um experimentell zu ermitteln, welchen Einfluß ein zweiter mit demselben Benzolkern verbundener Imidazolring mit freier Imidogruppe auf Farbe und Affinität der entsprechenden Farbstoffderivate zur Baumwollfaser haben würde, resp. um zu ermitteln, ob eine solche Verdoppelung des

¹⁾ B. 33, 2847 [1900]; 37, 1070 [1904].