

Somit war das Vorhandensein von Pyren erwiesen.

Der Rückstand von der Extraktion des Pyrens mit Schwefelkohlenstoff wurde aus Xylol umkrystallisiert, und so ohne weiteres rein weiße Blättchen erhalten, welche sich durch den Schmp. 250° als Chrysen zu erkennen gaben.

0.2156 g Sbst.: 0.7434 g CO₂, 0.1072 g H₂O.

C₁₈H₁₂. Ber. C 94.7, H 5.3.

Gef. » 94.0, » 5.6.

Zur weiteren Identifizierung wurde 1 g Chrysen mit 10 g Eisessig fein zerrieben und mit 0.5 g Salpetersäure d = 1.4 einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Schließlich wurde die Masse rein gelb. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz sie bei 204°. Den Schmelzpunkt des Nitro-chrysens, C₁₈H₁₁.NO₂, gab E. Schmidt¹⁾ zu 209° an; Abegg²⁾ fand ihn bei 205°, Bamberger und Burgdorf³⁾ bei 205.5°; letztere vermuten, daß die Schmidtsche Zahl korrigiert ist. — Zur Analyse reichte die uns zur Verfügung stehende Menge nicht aus.

211. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung.

(V. Mitteilung.)

[Aus den Chem. Instituten der Universität Würzburg und der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. April 1912.)

Bei der zellfreien Gärung des Zuckers treten in manchen Fällen geringe Mengen von Milchsäure auf, in anderen wurde Milchsäure verbraucht. Von lebender Hefe wird Milchsäure nach unseren ausführlichen Versuchen aber weder gebildet noch vergoren. Letztere Tatsache hat uns dazu geführt, in der IV. Mitteilung⁴⁾ die Auffassung dieses Körpers als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung fallen zu lassen⁵⁾ und an deren Stelle eine Vorstufe der Milchsäure, d. h. einen Stoff mit ebenfalls dreigliedriger Kohlenstoffkette, in Betracht zu ziehen, dessen Bildung aus dem Traubenzucker-Molekül unschwierig zu verstehen ist und der ferner leicht in jene Verbindung umgelagert

¹⁾ J. pr. [2] 9, 281.

²⁾ B. 23, 792 [1890].

³⁾ ib. 2444.

⁴⁾ B. 43, 1776 [1910]. Vergl. auch Buchner, Bl. [4] 7, XIV [1910], Conférence.

⁵⁾ Die primitiven Versuche von A. Sator allein hätten uns entgegen dessen Annahme (B. 45, 44 [1912]) zu dieser Meinungsänderung nicht veranlassen können. Vergl. auch B. 39, 3201 [1906].

werden kann. Als solche Körper sind Methylglyoxal, Glycerinaldehyd und Dioxyaceton zu nennen, die wir alle drei auf Spaltbarkeit durch Hefenzyme untersucht haben. Die vergleichsweise sehr große Gärfähigkeit des Dioxyacetons, welche in einigen Versuchen direkt der des Traubenzuckers gleichkam, ließ uns die hypothetische Annahme der intermediären Bildung dieses Körpers als die geeignetste erscheinen, um den Mechanismus des Zuckerzerfalles zu erklären.

Schon einige Zeit vor unserer Abhandlung erschien eine vorläufige Mitteilung von P. Boysen Jensen-Kopenhagen¹⁾, wonach der direkte Nachweis von Dioxyaceton bei der alkoholischen Gärung gelungen sein sollte. »In Anbetracht der ungünstigen, den Nachweis sehr erschwerenden Eigenschaften des Dioxyacetons wird die Stichhaltigkeit dieser Notiz erst nach Erscheinen der ausführlichen Veröffentlichung zu beurteilen sein«, so äußerten wir uns damals²⁾. Inzwischen ist die zugehörige Dissertation in dänischer Sprache erschienen³⁾ und uns freundlichst zugesandt worden. In dieser wird zwar die Isolierung des Dioxyacetons aus gärenden Zuckerlösungen in Form des Oxims, welche in der vorläufigen Mitteilung an erster Stelle stand, nicht mehr erwähnt, die Tatsache seines Auftretens bei normalen Hefegärungen aber durch andere Versuche (s. u.) als bewiesen erachtet. Eine vor kurzem erschienene Kritik dieser neueren Resultate von H. Euler und A. Fodor⁴⁾ ist unseres Erachtens zu unbestimmt ausgefallen; sie beschränkt sich hauptsächlich auf die Mitteilung, daß trotz peinlich genauer Einhaltung der angegebenen Bedingungen nicht dieselben Ergebnisse zu erhalten waren, und gipfelt in den Sätzen: »Was schließlich die Gärungsversuche und die Versuche, das Osazon zu isolieren, betrifft, so dürfte Hr. Boysen Jensen mit uns darin übereinstimmen, daß ein noch exakterer Nachweis der freien Triose sehr erwünscht wäre. Uns (Euler und Fodor) ist die einwandfreie Isolierung des Triosazons nicht gelungen.« Obwohl die großen experimentellen Mängel der Untersuchungen von Boysen Jensen klar zutage liegen, besteht trotzdem Gefahr, daß seine Angaben allmählich in die Lehrbücher Eingang finden; wir sehen uns jetzt zu einer ausführlichen Entgegnung veranlaßt.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. Botan. Ges. **26**a, 666 [1908].

²⁾ B. **43**, 1781 [1910]; vergl. auch Buchner, Bl. [4] **7**, XIX [1910], Conference.

³⁾ P. Boysen Jensen, Sukkersønderdelingen under Respirationsprocessen hos højere Planter. Dissertation, København 1910, H. Hagerups Boghandel.

⁴⁾ Bio. Z. **36**, 402 [1911].

Widerlegung der Angaben von P. Boysen Jensen.

Es ist nicht möglich, alle Irrtümer und fehlerhaften Versuchsarrangements hier richtig zu stellen; wir beschränken uns auf die wichtigsten.

Der sogenannte Nachweis von Dioxyaceton bei Traubenzucker-gärung durch Hefe geschieht nunmehr durch Überführung in das Methylphenylosazon. Dieser Nachweis ist auf der fälschlichen Annahme aufgebaut, daß Traubenzucker mit Methylphenylhydrazin kein Osazon gibt¹⁾, was allerdings den ursprünglichen Angaben von C. Neuberger²⁾ entspricht, nicht aber den neueren Mitteilungen von R. Ofner³⁾, welcher fand, daß jenes Osazon nur langsam gebildet wird.

Nun ließ Boysen Jensen seine auf Dioxyaceton zu prüfenden, Glucose im Überschuß enthaltenden Lösungen nach Zusatz von Methylphenylhydrazin 14—20 Tage bei 24°, bzw. 4 Tage bei 41° stehen. Die nach so langer Zeit ausgeschiedenen, ziemlich fein verteilten Bodensätze wurden samt einzelnen dunkelbraunen, größeren Nadeln in Alkohol aufgenommen⁴⁾, dieses Lösungsmittel wieder verdampft und der Rückstand auf zehntel Milligramme genau gewogen; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisieren wird nirgends erwähnt.

Zur Charakterisierung dieser Substanz dienten Schmelzpunkt- und Stickstoffbestimmungen. »Der Schmelzpunkt der Methylphenylosazone ist nicht scharf, indem sie zuerst erweichen und nach und nach in den flüssigen Zustand übergehen«; als Schmelzpunkt gilt »die Temperatur, wenn der Stoff so flüssig war, daß er Tropfenform annahm«⁵⁾. Der Versuch ergab so als Schmelzpunkt einmal 125°, in einem anderen Fall 127°. Dioxyaceton-methylphenylosazon schmilzt bei 127—130°, Glucose-methylphenylosazon bei 153°.

Die Stickstoffbestimmungen machten Hrn. Boysen Jensen einige Schwierigkeiten⁶⁾. Da der Körper sehr sauerstoffarm ist, verbrennt er angeblich nicht vollständig und liefert zu niedrige Werte. Richtige Zahlen wurden merkwürdigerweise erst erhalten, als man die alkoholische Lösung der Substanz mit pulverisiertem Kupferoxyd anrührte und den Alkohol dann verdampfte. Nun resultierten 18.2% bzw. 18.76% N, während das Methylphenylosazon des Dioxyacetons 18.96% und das der Glucose 14.5% N verlangt.

Hr. Boysen Jensen hat ferner die Beobachtung gemacht, daß reine Traubenzuckerlösungen, also z. B. die von ihm gebrauchten, vor der Gärung, ja sogar Lösungen des reinsten Traubenzuckerpräparates »Kahlbaum« mit Methylphenylhydrazin nach langem Stehen denselben Niederschlag liefern, d. h. so folgert Hr. Boysen Jensen, jene Präparate enthalten alle Dioxyaceton⁷⁾!

¹⁾ Dissertation, S. 12, 15.

²⁾ B. 35, 959 [1902].

³⁾ B. 87, 3362, 4399 [1904].

⁴⁾ Dissertation, S. 13.

⁵⁾ Dissertation, S. 16.

⁶⁾ Dissertation, S. 16.

⁷⁾ Dissertation, S. 13.

Diese kaum denkbaren Ergebnisse haben in uns die Überzeugung gefestigt, daß Hr. Boysen Jensen das Opfer eines schlimmen Irrtums geworden sei. Tatsächlich ist es gelungen, den experimentellen Beweis dafür auf folgendem Wege zu erbringen.

Läßt man 40 g reinste Glucose in 10-prozentiger wäßriger Lösung mit Essigsäure und Methylphenylhydrazin in den von Boysen Jensen gegebenen Mengenverhältnissen bei 20° stehen, so scheidet sich ein schmutziger Niederschlag aus, der, nach 3 Wochen abfiltriert und getrocknet, eine schwarze, krümelige Masse im Gewichte von 0.13 g (Boysen Jensen hat unter ähnlichen Umständen 0.09–0.1 g erhalten) bildet, die ganz unscharf bei 50–130° schmilzt, wobei das Zusammenschmelzen zum Tropfen bei 125–130° erfolgt. Sie löst sich in Alkohol mit brauner Farbe und bleibt beim Abdunsten als Harz zurück. Durch Behandeln mit Chloroform und Ligroin ließen sich daraus nur einige schöne Krystallnadeln gewinnen, zu wenig zu weiterer Untersuchung.

Das Filtrat von der ersten Osazonabscheidung aus der ursprünglichen Traubenzuckerlösung wurde nun bei 37° weiter stehen gelassen; in 2 Wochen hatten sich wieder 0.5 g eines Niederschlages von den gleichen Eigenschaften wie der frühere gebildet. Bei noch längerem Stehen geht die Ausscheidung weiter; es wurde aber abfiltriert, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und schrittweise Petroläther zugefügt. Die ersten sechs oder sieben Fällungen waren schmierig, amorph oder ölig, die folgende dagegen schied bei längerem Stehen und Kratzen schöne gelbliche Nadelchen ab, welche bei 140° weich wurden und bei 152–153° schmolzen. Emil Fischer gibt für Glucose-methylphenylosazon den Schmp. 153° an; C. Neuberg fand ihn bei 158–160°, während Ofner¹⁾ wieder 153° angibt.

Es bleibt demnach kein Zweifel, daß die von uns isolierten Krystalle das Methylphenylosazon des Traubenzuckers repräsentieren. Somit stellt die in dem unreinen Niederschlag von Boysen Jensen enthaltene krystallinische Substanz überhaupt nicht das Methylphenylosazon des Dioxyacetons vor, dessen Schmelzpunkt um 25° niedriger liegt. Daher fallen auch die kaum verständlichen Behauptungen über einen Dioxyaceton-Gehalt des Traubenzuckers zusammen. Ebenso entbehrt der sogenannte Nachweis von Dioxyaceton bei der Zuckergärung durch Hefe jeglicher Beweiskraft; aus den mit Hefe vergorenen Glucoselösungen wurde einfach deshalb eine etwas größere Menge von Niederschlag, von sogenanntem Dioxyaceton-methylphenylosazon erhalten, als aus den reinen, unvergorenen Traubenzuckerlösungen²⁾, weil in ersterem Falle die Ausscheidung noch durch Stoffwechselprodukte der Hefe verunreinigt und dem Gewichte nach vermehrt war. Diese Verunreinigungen, sowie Beimengung von Zersetzungsprodukten des Methylphenylhydrazins erklären auch die Ergebnisse der Stickstoffbestimmungen zur Genüge.

Ein weiterer Punkt in der Dissertation des Hrn. Boysen Jensen, der nicht unwidersprochen bleiben kann, ist die angebliche Feststellung,

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Dissertation, Versuche 1–3, S. 13–14.

daß Dioxyaceton in wäßriger Lösung durch Knochenkohle zu Alkohol und Kohlendioxyd vergoren werde¹⁾.

Der »Beweis« wurde zunächst so geführt²⁾, daß man 200 cm Traubenzuckerlösung mit 10 g Hefe 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur gären ließ, hierauf filtrierte und 80 ccm davon sofort mit Methylphenylhydrazin und Essigsäure 10 Tage lang bei 22° stehen ließ, andere 80 ccm dagegen erst, nachdem sie 2 Stunden mit 2 g Knochenkohle gestanden hatten und filtriert worden waren. Die erste Probe ergab 15.3 mg, die zweite 10.0 mg sogenanntes Dioxyaceton-methylphenylosazon. »Die Menge des Dioxyacetons vermindert sich also bei Behandlung mit Knochenkohle«, so folgert Hr. Boysen Jensen.

Nach den obigen Ausführungen über die wahre Natur des sogenannten Dioxyaceton-methylphenylosazons ist für diese Behauptung nicht der Schatten eines Beweises erbracht; die geringe Gewichts-differenz dürfte jedenfalls auf mitniedergerissene Stoffwechselprodukte aus den 10 g Hefe zurückzuführen sein, die im anderen Falle durch die Behandlung mit Knochenkohle in bekannter Weise entfernt wurden.

Hr. Boysen Jensen hat aber auch zwei Versuche veröffentlicht, bei welchen das in einer mit Hefe gärenden Traubenzuckerlösung angeblich vorhandene Dioxyaceton nach Abtöten der Hefe durch Kochen auf Zusatz von je 2 g Knochenkohle gespalten wurde³⁾.

Er erhielt in 3 Stunden 2.8 mg bezw. 2.0 mg Kohlendioxyd. Diese äußerst geringe Menge dürfte trotz des vorhergegangenen Erhitzens bis zum Sieden noch in der Flüssigkeit gelöst gewesen sein oder von einigen noch lebend gebliebenen Hefezellen stammen oder aus dem Calciumcarbonat nicht vollkommen gereinigter Knochenkohle. Auch die zugehörigen Alkoholbestimmungen wird man bei den vorliegenden kleinen Mengen sehr skeptisch beurteilen und an eine Täuschung denken, besonders wenn man in Erwägung zieht, daß Hr. Boysen Jensen es für zulässig hält, Mengen wie 0.08 Volumprozent Alkohol mit dem Alkoholometer nach Tralles quantitativ zu bestimmen⁴⁾.

Gleiche kritische Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der analytischen Methoden von Boysen Jensen hat kürzlich auch S. Karaschanow⁵⁾ geäußert und dieselben durch Versuche unterstützt, welche zeigen, daß die nach Fenton dargestellte »Glycerose« mit Knochenkohle zwar tatsächlich Kohlendioxyd entwickelt, aber nicht mehr als dem Gehalt jenes Rohproduktes an freier Säure und dem Carbonatvorrat in der Knochenkohle entspricht, und daß dabei kein Äthyl-

¹⁾ Dissertation, S. 12, 13, 14, 28, 51 (Resumé 2).

²⁾ Dissertation, S. 15, Versuch 5. ³⁾ Dissertation, S. 26.

⁴⁾ Dissertation, S. 22, 24.

⁵⁾ Berichte d. Deutsch. Botan. Ges. 29, 322 [1911].

alkohol entsteht, wie es doch bei einer richtigen Vergärung des Dioxyacetons sein müßte.

Um auch noch die letzten Zweifel zu zerstreuen, haben wir die Versuche unter Anwendung von reinem, krystallisiertem Dioxyaceton, dargestellt nach dem Verfahren von G. Bertrand, wiederholt; auf Zusatz von Tierkohle trat hier überhaupt keine Gasentwicklung ein, womit diese Angaben von Boysen Jensen endgültig widerlegt sind.

0.1 g Dioxyaceton wurden in 10 ccm Wasser gelöst und 2.5 g mit Wasser ausgekochte Tierkohle (Kahlbaum) zugesetzt, so daß eine breiförmige Masse entstand. Innerhalb 5 Tagen konnte keine Kohlendioxyd- und überhaupt keine Gasentwicklung beobachtet werden. Ebenso negativ verlief ein zweiter Versuch, bei dem außerdem Toluol zugesetzt worden war¹⁾. Es blieb noch der Einwand, daß die angewandte bimolekulare Form des Dioxyacetons durch Knochenkohle nicht vergärbar sei, wohl aber die monomolekulare; um auch diesem zu begegnen, wurden die eben erwähnten Versuche mit vorher 1 Stunde auf 60° erhitzten Lösungen der Triose und Knochenkohle (E. Merck) in denselben Mengenverhältnissen wiederholt; auch diese verliefen bei fünftägiger Beobachtungsdauer vollkommen negativ.

Entgegnung an Hrn. Arthur Slator.

Der Hypothese, Dioxyaceton stelle das Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung vor, tritt A. Slator-Burton-on-Trent entgegen²⁾, unter Beschreibung von fünf kleinen Experimenten, welche zeigen, daß lebende Hefe innerhalb 20 bzw. 10 Minuten zwar aus Traubenzuckerlösungen, nicht aber aus Dioxyacetonlösungen Kohlendioxyd entwickelt. Auf Grund dieser unzulänglichen Versuche spricht Hr. Slator, wenn auch etwas versteckt, Zweifel an der Vergärbarkeit des Dioxyacetons überhaupt aus; jedenfalls folgert er, daß dieser Stoff nicht direkt gärbbar sei und verwirft daher dessen Annahme als Zwischenprodukt.

Der unbefangene Leser könnte bei der Durchsicht der Slator'schen Abhandlung den Eindruck haben, daß seine Versuche irgend etwas Neues zur vorliegenden Frage beitragen. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Die Tatsache, daß Dioxyaceton nur langsam vergoren wird, und daß insbesondere die Angärung viel Zeit beansprucht, haben wir schon mehrfach betont³⁾, worauf allerdings Hr. Slator hinzuweisen vergißt. So wurde ein Versuch über die Vergärbarkeit des Dioxyacetons durch lebende Hefe beschrieben⁴⁾, der die

¹⁾ Für Ausführung dieser Versuche sind wir Hrn. Dr. F. Reischle zu Dank verpflichtet.

²⁾ B. 43, 43 [1912]. ³⁾ B. 43, 1780, 1794 [1910].

⁴⁾ B. 43, 1791 [1910], Tab. 4, Versuch III.

langsame Angärung mit voller Deutlichkeit zeigt und sich von den Slatorscheu nur dadurch unterscheidet, daß letzterer die Menge des entwickelten Kohlendioxyds an der Druckänderung mißt, während wir das Gasvolumen direkt ablesen. Dieser Versuch schien uns aber ungenügend, weil die lebende Zelle möglicherweise zu Störungen (ungünstige Wirkung des Dioxyacetons auf die Lebensfunktionen, geringe Durchlässigkeit der Zellwand für Dioxyaceton) Anlaß geben konnte. Deshalb haben wir eine größere Zahl von Versuchen mit Hefepreßsaft angestellt; das Resultat war aber ganz analog. Hierdurch wurde also schon vor anderthalb Jahren in viel schärferer und sicherer Weise als durch die neuen Versuche von Slator die langsame Angärung des Dioxyacetons durch die Hefenzyme erwiesen. Trotzdem schienen uns damals und scheinen uns noch heute diese Versuche, bei welchen in günstigen Fällen eine 2-proz. Dioxyacetou-Lösung schließlich ebensoviel Kohlendioxyd lieferte als eine ebensolche Traubenzucker-Lösung, mehr für als gegen die Annahme zu sprechen, daß das Dioxyaceton als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung eine Rolle spielt.

Hr. Slator hat innerhalb seiner kurzen Versuchsdauer kein Anzeichen einer Vergärung des Dioxyacetons feststellen können. »Trotzdem«, so schreibt er, »ist es natürlich möglich, daß eine verlängerte Einwirkung von Hefe oder Hefepreßsaft die Vergärung dieser Verbindung zu bewirken vermag; doch bliebe bei solchen Versuchen zu berücksichtigen, daß die Selbstvergärung in längeren Zeitabschnitten beträchtlich wird und eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der gewonnenen Resultate zur Folge hat¹⁾.« Wir haben die Zweifel des Hrn. Slator durch eine Anzahl von unten zu beschreibenden Versuchsreihen gelöst und tatsächlich wieder sehr deutliche Vergärung des Dioxyacetons feststellen können. Auch die angeblichen Schwierigkeiten wegen der Selbstgärung lassen sich bei Benutzung einer geeigneten glykogenarmen und bakterienfreien Hefe und Anwendung von niederen Versuchstemperaturen überwinden.

Schließlich sei noch die Schlußfolgerung des Hrn. Slator, daß Dioxyaceton durch Hefe nicht direkt vergoren wird, näher ins Auge gefaßt. Nachdem wir nachgewiesen haben, daß Glycerinaldehyd nur in geringerem Grade und Methylglyoxal sowie Milchsäure durch Hefe überhaupt nicht vergärbar sind, könnte man im Sinne Slatorscheu doch nur an eine der Gärung vorangehende Kondensation des Dioxyacetons zu Fructose oder einer anderen Hexose denken. Nun ist Dioxyaceton optisch-inaktiv und besitzt kein asymmetrisches Kohlenstoffatom; wird es zur Hexose kondensiert, so müßte eine inaktive Form entstehen. Es ist aber von racemischen Hexosen nach Emil Fischer stets nur der eine optische Antipode, die *d*- oder *l*-Form, vergärbar; somit

¹⁾ B. 45, 46 [1912].

könnten nur 50 % des Dioxyacetons, nicht aber 80—90 %, wie wir gefunden haben, vergoren werden¹⁾. Macht man andererseits die durch Tatsachen nur wenig gestützte Annahme, daß Enzyme im Hefepreßsaft in stände seien, hier eine vollständig asymmetrische Synthese zu vollziehen, so ist es doch äußerst unwahrscheinlich, daß ausschließlich vergärbare Hexosen dabei entstehen, umso mehr, da ein auf Kondensation von Dioxyaceton gerichtetes Enzym in der Hefe unmöglich vorhanden sein kann.

Diese Erwägungen sprechen sehr zu Ungunsten der Annahme des Hrn. Slator, daß Dioxyaceton durch Hefe nicht direkt vergoren werde.

Im Folgenden sind endlich die Versuche in Form einer Tabelle zusammengestellt, welche beweisen, daß Hr. Slator seine ergebnislosen Bemühungen, Dioxyaceton durch lebende Hefe zu vergären, nur jedesmal zu frühzeitig unterbrochen hat. Für die Ausführung derselben sind wir dem Assistenten Hrn. Dr. F. Reischle zu Dank verpflichtet. Um den Glykogengehalt und damit die Selbstgärung herabzudrücken, wurde die frisch aus der Brauerei bezogene Hefe vor Verwendung 3—5 Tage in Eiswasser gelagert.

Vergärung von Dioxyaceton durch lebende Hefe.

Je 1 g Unterhefe + 5 ccm Wasser (bezw. 4 ccm Wasser + 1 ccm Kochsaft) mit den angegebenen Zusätzen im Eudiometerrohr über Quecksilber. Die Volumina sind nicht auf normalen Druck reduziert. Temp. 12—15°.

Nr. des Versuches	Datum	Zusatz von			CO ₂ in ccm nach Stunden				
		Kochsaft (Bestimmung der Selbstgärung) ccm	Dioxyaceton g	Glucose g	1	8	24	72	120
I 1	7. 2. 1912	—	—	—	0.4	2.2	4.3	6.9	7.5
2		—	0.1	—	0.6	7.9	17.6	30.0	31.2
3		—	—	0.1	17.5	38.9	41.4	43.0	43.0
II 1	9. 2. 1912	1	—	—	0.1	0.1	0.4	2.0	—
2		—	0.1	—	0.5	2.1	8.5	13.4	—
3		1	0.1	—	0.2	1.9	12.2	16.3	—
III 1	12. 2. 1912	1	—	—	0.2	1.8	4.6	9.4	11.6
2		—	0.1	—	0.9	6.4	12.2	16.9	19.1
3		1	0.1	—	0.5	4.8	12.6	18.7	21.3
4		—	—	0.1	9.5	15.3	20.5	23.1	24.6
IV 1	17. 2. 1912	1	—	—	0.1	0.2	0.3	2.7	4.4
2		—	0.1	—	0.9	6.1	12.7	23.9	26.8
3		1	0.1	—	0.8	8.0	15.1	26.4	29.0
4		—	—	0.1	16.2	25.8	28.2	32.1	33.4
V 1	24. 2. 1912	1	—	—	0.0	0.3	1.2	5.7	7.9
2		1	0.1	—	1.1	5.3	9.7	14.7	16.7
3		—	—	0.1	4.5	8.9	11.0	14.4	16.2

¹⁾ B. 43, 1780 [1910].

Einige andere Neuerscheinungen.

Die Abhandlung von A. von Lebedew-Paris¹⁾ über den Mechanismus der alkoholischen Gärung bringt nach einer ziemlich ausführlichen historischen Einleitung zunächst einige Versuche über Vergärung von Dioxyaceton mittels des sog. Mazerationssaftes aus getrockneter Hefe, welche im wesentlichen unsere mit Preßsaft aus frischer Hefe gewonnenen Resultate bestätigen.

Der Hauptteil beschäftigt sich aber mit der Charakterisierung des bei der Dioxyaceton-Gärung entstehenden Phosphorsäureesters bezw. seines Osazones. Hier ist uns eine Folgerung unverständlich. Wir wollen die analytische Untersuchung des letzterwähnten Körpers von der Formel $C_{24}H_{31}N_6O_7P$, welche zur Annahme von 1 Molekül Kristallwasser zwingt, das nicht direkt bestimmt werden konnte, und die nicht einwandfrei ermittelte Molekulargröße für den Augenblick als richtig betrachten. Wir wollen ferner mit v. Lebedew annehmen, daß am Anfang der Gärung sowohl aus Dioxyaceton, wie aus Glucose, derselbe Zucker-Phosphorsäureester, nämlich Hexose-biphosphat, entsteht. Daraus läßt sich dann unserer Meinung nach logisch nur schließen, Dioxyaceton werde bei der Gärung zuerst zu einer Hexose kondensiert²⁾. Mithin kann aus der Dioxyaceton-Vergärung für das Hauptproblem, die Spaltung der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette gar nichts entnommen werden. Hr. von Lebedew folgert aber umgekehrt in seinem Schema des Gärungsprozesses³⁾, daß Glucose anfangs zu Dioxyaceton abgebaut und dieses in seinen Phosphorsäureester verwandelt werde, der sich erst wieder zu Hexose-biphosphat kondensiert, für welche höchst komplizierten Vorgänge keine Beweise vorliegen.

Unbegreiflich ist uns ferner, warum die angeblich bei Gärung aus Dioxyaceton, wie aus Glucose, Fructose und Mannose, erst gebildete Hexose »höchst wahrscheinlich eine Acrose« sein soll⁴⁾. Dieser Name bezeichnet eine racemische Fructose; von solcher könnte doch nur der eine Antipode vergoren werden, also nie mehr als 50 %?

An der Lösung der einen oder anderen hier gestreiften Frage gedenken wir uns experimentell zu beteiligen, wenn auch Hr. von Lebedew deren Bearbeitung sich vorbehalten möchte, was um so weniger berechtigt ist, als er doch das Studium der Phosphorsäureester von L. Iwanoff, die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprodukt von uns übernahm.

¹⁾ B. 44, 2932 [1911].

²⁾ Eine derartige Annahme haben wir oben in der Entgegnung gegen A. Sator als sehr unwahrscheinlich bewiesen.

³⁾ B. 44, 2941 und 2942 [1911].

⁴⁾ a. a. O. S. 2942.

Letztere Hypothese hat eine neue Stütze durch eine Beobachtung von A. Fernbach-Paris¹⁾ erhalten, der zufolge es gelingt, Zucker durch lebende Spaltpilze, nämlich durch *Tyrothrix tenuis*, welcher den Heubazillen nahesteht, sowie durch sterile Dauerpräparate oder durch Preßsft daraus in Dioxyceton überzuführen. Die genannten Organismen enthalten demnach ein Enzym, welches die sechsgliedrige Kohlenstoffkette der Hexose in zwei Moleküle Triose spaltet. Dieser Vorgang ist vielleicht mit der ersten Phase der alkoholischen Gärung identisch, wofür Fernbach den Nachweis erbringen zu können hofft.

Als wichtige Aufgabe bleibt auch ferner noch, den Zerfall des Dioxycetons in Alkohol und Kohlendioxyd näher zu erklären. Der eine von uns (Buchner) hat bisher nur festgestellt, daß eine Dioxyceton-Lösung in 5-prozentiger Natronlauge nach 2 Monaten deutliche Jodoform-Reaktion des Destillats und Geruch nach Benzoesäure-äthylester bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Alkali liefert. Weitere Versuche, die vorbehalten bleiben, müssen erst feststellen, ob es sich dabei wirklich um die Bildung von Äthylalkohol handelt, und ob Dioxyceton rascher zerlegt wird als Traubenzucker²⁾, was theoretisch wohl zu erwarten wäre.

Bezüglich des genaueren Weges der Dioxyceton-Vergärung liegt es am nächsten, den von A. Schade³⁾ ursprünglich für den Zerfall der Milchsäure aufgestellten Mechanismus, der über Acetaldehyd und Ameisensäure als Zwischenphasen führt, jetzt für die Spaltung des Dioxycetons ins Auge zu fassen. Dem stehen aber ähnliche Bedenken entgegen, wie der Annahme von Milchsäure als Zwischenprodukt, daß nämlich jene Stoffe, bezw. Äthyliden-oxyformiat, aus dem sie leicht entstehen, durch Hefepreßsft nicht vergärbar sind⁴⁾. Auch vermögen wir den neuesten Mitteilungen von H. Franzen und O. Steppuhn⁵⁾, wonach Ameisensäure durch verschiedene Heferasen und durch Hefepreßsft bald vergoren, bald auch gebildet wird, und die zugunsten der Hypothese von Schade gedeutet werden, keine allzugroße Beweiskraft zuzuerkennen. Es handelt sich meistens um recht kleine Mengen von Ameisensäure. Aber selbst angenommen, daß die Genauigkeit der Bestimmungsmethode: Reduktion von Queck-

¹⁾ C. r. **151**, 1004 [1910].

²⁾ Buchner und Meisenheimer, B. **38**, 623 [1905]; J. Meisenheimer, ebenda **41**, 1009 [1908].

³⁾ Ph. Ch. **57**, 1 [1906]. Vergl. auch Buchner und Meisenheimer, B. **39**, 4217 [1906].

⁴⁾ Buchner und Meisenheimer, B. **43**, 1782, 1794 [1910].

⁵⁾ B. **44**, 2915 [1911]; H. **77**, 129 [1912].

silberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat¹⁾, die übrigens mit der von uns früher empfohlenen: Reduktion unter Zusatz von Natriumnitrit²⁾ im wesentlichen übereinstimmt und vor ihr keine Vorteile besitzt, zu solch scharfen Analysen ausreicht, scheint es uns z. B. nicht bewiesen, daß die Ameisensäure gerade ein Zwischenprodukt vorstellt. Sie könnte, in so kleinen Mengen auftretend, ebensogut Nebenprodukt, d. h. Ergebnis einer besonderen Einwirkung von Hefe auf Zucker sein oder aus den Eiweißstoffen abgespalten werden. Beachtung verdienen jedoch vielleicht die Bemühungen von Franzen und Steppuhn³⁾, die schwierige Vergärung mancher hypothetischen Zwischenphasen durch das Auftreten von komplizierten Additionsprodukten zwischen Enzym und Substrat zu erklären, worauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

212. S. Gabriel und J. Colman: Zur Kenntnis des [β -Amino-äthyl]-mercaptans.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 20. Mai 1912; vorgetr. in der Sitzung vom 11. März 1912.)

Das Amino-äthyl-mercaptan, $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, welches man über das β -Mercapto-äthyl-phthalimid, $\text{HS} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$, aus dem Brom-äthyl-phthalimid bereitet, ist bisher nur in Form seines Chlorhydrates bekannt.

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die freie Base kennen zu lernen, sie durch einige Derivate zu charakterisieren und einen bequemeren Weg zur Bereitung des als Ausgangsmaterial dienenden Mercapto-phthalimides aufzufinden.

Hierbei ist eine eigentümliche, dem Mercapto-phthalimid isomere Verbindung basischen Charakters beobachtet worden.

[Amino-äthyl]-mercaptan.

1.2 g salzsaures Aminoäthylmercaptan werden in wenig Holzgeist mit der äquimolaren Menge Natriummethylat-Lösung (11.0 ccm; pro 100 ccm Holzgeist 2 g Na enthaltend) versetzt, die Mischung vom Kochsalz abfiltriert und der Alkohol abdestilliert; das Destillat reagiert alkalisch, verbraucht ca. 1.8 ccm *n*-HCl zur Neutralisation und gibt

¹⁾ H. Franzen und F. Egger, J. pr. [2] 83, 323 [1911].

²⁾ Buchner, Meisenheimer und Schade, B. 39, 4219 [1906].

³⁾ H. 77, 182 [1912].