

**426. A. v. Lebedew und N. Griaznoff:
Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung. II.**

[Aus dem Agrrikultur-Chem. Labor. des Donauer Polytechn., Nowotscherkassk.]

(Eingegangen am 17. September 1912.)

Vor Jahresfrist hat der eine von uns über das Entstehen des Hexose-diphosphorsäureesters bei der Vergärung des Dioxyacetons an dieser Stelle berichtet¹⁾.

Es war nun von großem Interesse, experimentell festzustellen, ob sich bei der Vergärung des Glycerinaldehyds durch Hefe-Macerationssaft derselbe Ester bildet. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, und einige davon möchten wir nun hier beschreiben.

Vergärung

des Glycerinaldehyds durch Hefe-Macerationssaft.

Glycerinaldehyd wurde von uns nach der vorzüglichen Methode Wohls dargestellt²⁾.

Hrn. Prof. Dr. Wohl möchten wir für die uns lebenswürdig überreichten Impfkristalle des Glycerinaldehyds nicht unterlassen, unseren aufrichtigen Dank hiermit auszusprechen.

Das Ausgangsmaterial — Acrolein — haben wir nach der bequemen Methode von J. B. Senderens³⁾ aus Glycerin gewonnen.

Der Glycerinaldehyd wurde aus 40-proz. Methylalkohol umkristallisiert und in vacuo über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Da die Darstellung des Glycerinaldehyds nach der Wohlschen Methode viel Zeit in Anspruch nimmt, so haben wir auch versucht, ihn auf einem anderen kürzeren Wege zu synthetisieren, nämlich durch die Überführung des Acroleins in Dibrom-acrolein und Umsetzung des letzteren mit Silberacetat zu Diacetoxy-acrolein. Doch haben wir, nach der Spaltung dieser Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure und Entfernen derselben mit der berechneten Menge Baryt nicht Glycerinaldehyd, sondern eine Hexose erhalten, deren Osazon, 5-mal aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 210° besaß. Wahrscheinlich ist das Maskieren der Aldehydgruppe, nach Vorgang von Wohl, zum Gelingen der Operation unbedingt nötig, sonst polymerisiert sich das Produkt schon in statu nascendi zur Hexose (Acrose?). Leider hatten wir keine Zeit zur Verfügung, um die Reaktion näher zu verfolgen.

¹⁾ B. 44, 2932 [1911]; C. r. 153, 136 [1911].

²⁾ B. 31, 1796 [1898]; Wohl und Neuberg, B. 33, 3095 [1900].

³⁾ C. r. 151, 530 [1910].

Für die folgenden Versuche haben wir den Macerationssaft aus der trocknen Hefe, der nach der Lebedewschens Methode vorbereitet wurde, angewandt¹⁾. Zur Gewinnung des Macerationssaftes wurde die Hefe mit 3 Gewichtsteilen Wasser 2 Stunden lang bei 35° stehen gelassen, dann abfiltriert. Das Filtrat zeigte keine Selbstgärung und besaß, nach E. Buchner bestimmt, eine Gärkraft von 2.1.

Wir haben versucht, um die Gärkraft noch mehr zu steigern, die getrocknete Hefe nicht mit Wasser, sondern mit Kochsaft zu macerieren, doch haben wir, wider Erwarten, eine Abnahme der Gärkraft konstatiert, nämlich statt 2.10 g Kohlensäure 2.03 g auf 20 ccm Saft und 8 g Zucker.

Versuch 1 (Tabelle I). In 12 Erlenmeyer-Kölbchen (Nr. 1–12) mit Meißlschem Gärverschuß wurden je 20 ccm Saft gegeben. Zu den Kölbchen 1, 2, 5, 6, 9, 10 haben wir 0.1, 0.1, 0.2, 0.2, 0.4, 0.4 g Glycerinaldehyd, zu den Kölbchen 3, 4, 7, 8, 10, 12 entsprechend 0.1, 0.1, 0.2, 0.2, 0.4, 0.4 g Zucker zugefügt. Die Kölbchen wurden mit je 0.2 ccm Toluol versetzt, gewogen und im Thermostaten bei 25° stehen gelassen, nach 48 Stunden wieder gewogen.

Versuch 2 (Tabelle II). In den Kölbchen A, A' und B, B' wurden je 20 ccm Saft + 0.2, 0.2 resp. 0.4, 0.4 g Glycerinaldehyd, zu den Kölbchen C, C' und D, D' je 20 ccm + 0.2, 0.2 resp. 0.4, 0.4 g Glycerinaldehyd gegeben, außerdem noch 0.2, 0.2 resp. 0.4, 0.4 g Phosphatgemisch (2Na₂HPO₄ + 1NaH₂PO₄). Zu allen Kölbchen wurde Toluol zugesetzt.

Tabelle I.

Nr.	Zucker und Glycerinaldehyd in g	CO ₂ nach 48 Stdn. in g
1	0.1 G	0.013
2	0.1 G	0.014
3	0.1 Z	0.054
4	0.1 Z	0.056
5	0.2 G	0.050
6	0.2 G	0.045
7	0.2 Z	0.088
8	0.2 Z	0.088
9	0.4 G	0.018 ²⁾
10	0.4 G	0.017 ²⁾
11	0.4 Z	0.186
12	0.4 Z	0.183

Tabelle II.

Nr.	Glycerinaldehyd in g	Zusatz des Phosphats	CO ₂ in g pro Stde.		
			24	48	72
A	0.2	—	0.016	0.036	0.036
A'	0.2	—	0.017	0.038	0.038
B	0.4	—	0.016	0.018	0.018 ²⁾
B'	0.4	—	0.014	0.015	0.015 ²⁾
C	0.2	0.2	0.008	0.018	0.018
C'	0.2	0.2	0.009	0.021	0.021
D	0.4	0.4	0.015	0.017	0.017 ²⁾
D'	0.4	0.4	0.016	0.019	0.019 ²⁾

¹⁾ C. r. 152, 49; Bl. [4] 9, 76, 411, 672, 744 [1911]; H. 73, 447 [1911]; Ann. l'Inst. Pasteur. 26, 8 [1912].

²⁾ koag.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, daß Glycerinaldehyd bedeutend schwächer vergoren wird, als Saccharose. Bei 2-prozentiger Konzentration wird der Saft schon nach einigen Stunden zum Teil koaguliert, demnach ist die schädliche Wirkung des Glycerinaldehyds auf Macerationssaft sehr ausgeprägt. Wenn man sich vor Augen hält, daß der nach der Wohlschen Methode dargestellte Glycerinaldehyd eine racemische Verbindung ist und beachtet, daß höchstwahrscheinlich nur der eine optische Antipode vergoren wird, d. h. 50 %, so wird man schließen können, daß der Glycerinaldehyd durch den Macerationssaft bis 1 % Konzentration ebensogut wie Saccharose vergoren wird, nur langsamer¹⁾.

Zusatz von Phosphat übt keine günstige Wirkung aus.

Versuch 3. In 4 Erlenmeyer-Kölbchen (A, B, C, D) wurden je 20 ccm Saft + 0.2 ccm Toluol gegeben, außerdem wurden zum Kölbchen A 0.8 g Dioxyaceton, das nach der Bertrandschen²⁾ Methode dargestellt wurde, zum Kölbchen B 0.4 g Dioxyaceton + 0.4 g Glycerinaldehyd, zum Kölbchen C 0.4 g Dioxyaceton und zum Kölbchen D 0.2 g Dioxyaceton + 0.2 g Glycerinaldehyd zugefügt. Alle 4 Kölbchen wurden mit Toluol versetzt, im Thermostaten bei 25° stehen gelassen und dann in den bestimmten Zeitperioden gewogen.

Tabelle III.

Kölbchen	CO ₂ in g pro Stde.			Dauer der Gärung	CO ₂ in g	Zusatz des Dioxyacetons und Glycerinaldehyds
	2	17	24			
A	0.170	0.022	0.012	43	0.204	0.8 g Dioxyaceton
B	0.020	0.000	0.000	2	0.020	0.4 g Dioxyaceton + 0.4 g Glycerinaldehyd
C	0.100	0.000	0.000	2	0.100	0.4 g Dioxyaceton
D	0.084	0.010	0.002	43	0.096	0.2 g Dioxyaceton + 0.2 g Glycerinaldehyd

Man sieht nun, daß in diesem Versuche die Gärung nach 2 Stdn. schon fast zu Ende war, und daß das Gemisch des Glycerinaldehyds und Dioxy-acetons bis zu 2-prozentiger Konzentration ebensogut gärt wie die 2-prozentige Lösung des Dioxy-acetons. Beim Zusatz von 4 % des Gemisches findet fast keine Gärung statt, da bald nach der Zugabe eine partielle Koagulation des Saftes eintritt.

Versuch 4. Dieselben Bedingungen wie oben. In die Kölbchen (Nr. 1—9) wurden je 20 ccm Saft gegeben. In die Kölbchen 1, 2, 5, 6 wurden je 0.2 g. resp. 0.4 g Dioxyaceton gegeben, in die Kölbchen 3 und 4

¹⁾ Nach Buchner und Meisenheimer werden nur 10—25 % des Glycerinaldehyds vergoren (B. 43, 1778 [1910]).

²⁾ A. ch. [8] 3, 181 [1904].

je 0.2 g Glycerinaldehyd-Gemisch gegeben. Außerdem in Kölbchen 7 — 0.2 g Dioxyaceton + 0.2 g Glycerinaldehyd, in Kölbchen 8 — 0.2 g Triosegemisch + 0.9 g Phosphatgemisch, in Kolben 9 — 0.2 g Saccharose.

Tabelle IV.

Nr.	CO ₂ in g pro Stde.			Dauer der Gärung in Stdn.	CO ₂ in g	Bemerkungen
	6	18	24			
1	0.042	0.000	0.000	6	0.042	0.2 g Dioxyaceton
2	0.043	0.000	0.000	6	0.043	0.2 g Dioxyaceton + 0.9 g Phosphatgemisch
3	0.008	0.022	0.005	48	0.035	0.2 g Glycerinaldehyd
4	0.008	0.024	0.004	48	0.036	0.2 g Glycerinaldehyd + 0.9 g Phosphatgemisch
5	0.098	0.000	0.000	6	0.098	0.4 g Dioxyaceton
6	0.088	0.003	0.000	18	0.091	0.4 g Dioxyaceton + 0.9 g Phosphatgemisch
7	0.064	0.000	0.000	6	0.064	0.2 g Dioxyaceton + 0.2 g Glycerinaldehyd
8	0.060	0.004	0.000	6	0.064	0.2 g Dioxyaceton + 0.2 g Glycerinaldehyd + 0.9 g Phosphatgemisch
9	0.050	0.000	0.000	6	0.050	0.2 g Saccharose

Die Tabelle zeigt wieder, daß die 1-prozentige Lösung des Glycerinaldehyds fast ebenso stark gärt, wie die 1-prozentige Lösung des Dioxyacetons, nur viel langsamer. Ein Zusatz von Phosphatgemisch blieb ohne Einfluß.

Versuch 5. 4 Kölbchen: das erste (A) wurde mit 100 ccm + 1 g Glycerinaldehyd beschickt, das zweite (B) mit 40 ccm Saft + 1 g Dioxyaceton, das dritte (C) mit 40 ccm Saft + 1 g Rohrzucker und das vierte (D) mit 30 ccm Saft. Nach 20 Stdn. wurden die Kölbchen wieder gewogen, sie zeigten folgende Gewichtsabnahme:

Kölbchen A — 0.138 g; B — 0.259 g; C — 0.300 g; D — 0.003 g.

Dann wurde der Saft in Kölbchen A und B mit der vierfachen Menge 96-prozentigen Alkohols gefällt, nach einer Nacht abfiltriert und der Rückstand auf dem Filter abgepreßt. Der Preßkuchen wurde dreimal nach einander mit 100 resp. 40 ccm Alkohol zerrieben und abgepreßt. Die klaren Filtrate wurden zusammengewaschen und im Vakuum konzentriert. Die so erhaltenen Flüssigkeiten A, B, C, D wurden mit Phenylhydrazin in der Kälte behandelt. Die Flüssigkeit A gab kein Osazon; die Flüssigkeit B ein Osazon vom Schmp. 131°, d. h. Triosazon. Die abgepreßten Rückstände A und B wurden 1 Stde. lang mit je 150 ccm Wasser stehen gelassen, dann filtriert und wieder abgepreßt. Diese Operation wurde noch einmal mit je 100 ccm Wasser wiederholt. Es wurden die beiden vereinigten Filtrate im Vakuum bis auf 50 ccm konzentriert, in ein Erlenmeyer-Kölbchen gegossen und mit dem gleichen Volumen Aceton versetzt. Sofort nach dessen Zugabe entstand eine Emulsion, und auf dem Boden des Kölbchens erschien eine gelb-

braune, dicke Flüssigkeit. Nach einiger Zeit wurde die obenstehende acetonhaltige Flüssigkeit dekantiert und der Rückstand mit Bleiacetatlösung behandelt. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Auswaschen mit schwacher Bleiacetatlösung in Wasser aufgeschlämmt und mit H_2S behandelt. Das Filtrat A gab nach einstündigem Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade kein Osazon. Das Filtrat B dagegen ein Osazon vom Schmp. 152° , d. h. das früher von dem einen von uns beschriebene Osazon des Hexose-diphosphorsäureesters¹⁾.

Um zu sehen, ob eventuell das Filtrat nach der Behandlung mit Bleiacetatlösung den Zucker enthält, haben wir es mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Bleisulfid abfiltriert und das Filtrat mit Phenylhydrazin eine Nacht lang stehen gelassen. Dabei entstand kein Osazon. Der Inhalt des Kölbchens D, ebenso behandelt, gab kein Osazon.

Versuch 6. Wir haben den Versuch 4 wiederholt, nur wurde die Gärung nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. unterbrochen und weiter wie oben verfahren, doch konnten wir auch dieses Mal in der Probe mit Glycerinaldehyd kein Osazon erhalten, weder aus der eingeengten alkoholhaltigen Flüssigkeit, noch aus dem gefällten Rückstande²⁾. Es wurden darum zwei Reihen von Versuchen angestellt, um erstens die Balance der Phosphorsäure bei der Vergärung des Glycerinaldehyds festzustellen, zweitens, die Natur der durch Aceton fällbaren Flüssigkeit zu ermitteln.

Versuch 7. Zwei Erlenmeyer-Kölbchen mit Meißelschem Gärverschluß (A und B). Das Kölbchen A wurde mit 90 ccm, Kölbchen B mit 30 ccm Macerationssaft gefüllt. Zu dem Kölbchen A haben wir außerdem 0.9 g Glycerinaldehyd + 0.9 g KH_2PO_4 , zum Kölbchen B (Kontrolle) 0.3 g KH_2PO_4 zugefügt.

Nachdem alles aufgelöst war, haben wir aus beiden Kölbchen sofort je 1 ccm Saft entnommen und zu jeder Portion 10 ccm normaler Schwefelsäure hinzugefügt und gleich darauf mit 10 ccm normaler Natronlauge neutralisiert. Im 10 ccm-Filtrat wurde P_2O_5 nach der von A. M. Vozarik³⁾ verbesserten Uranmethode bestimmt.

Die Verbesserung der üblichen Methode besteht darin, daß man als Indicator nach einander Ferrocyankalium und Cochenilletinktur verwendet und die H-Ionen-Konzentration in bestimmten Grenzen hält. (Näheres siehe im Original.) Die Bestimmungen des P_2O_5 wurden dann nach $2\frac{1}{2}$, $19\frac{1}{2}$ und $22\frac{1}{2}$ Stdn. wiederholt. Die Menge des Phosphor-pentoxyds ist auf 100 ccm Saft berechnet.

¹⁾ Bio. Z. 86, 248 [1911].

²⁾ Die Versuche hat der eine von uns (Lebedew) in Aussicht genommen, um zu sehen, in welche Verbindung der zugesetzte Glycerinaldehyd übergeht, und nach welcher Zeitperiode er als solcher im Saft noch nachweisbar ist.

³⁾ H. 76, 433 [1912].

Tabelle V.

0 Stdn.	CO ₂ in Grammen, P ₂ O ₅ in Prozenten							CO ₂ in 22 1/2 Stdn.
	P ₂ O ₅	CO ₂ 2 1/2 Stdn.	P ₂ O ₅	CO ₂ 17 Stdn.	P ₂ O ₅	CO ₂ 3 Stdn.	P ₂ O ₅	
0	1.33	0.003	1.33	0.110	1.33	0.016	1.34	0.129
0	1.35	0.000	1.36	0.001	1.35	0.000	1.34	0.001

Aus den Versuchen Nr. 5, 6 und 7 geht hervor, daß bei der Vergärung des Glycerinaldehyds keine Bildung des Zuckeresters stattfindet.

Um die Natur der durch Aceton abgeschiedenen Flüssigkeit, die, wie oben gesagt, nach dem Abdampfen im Vakuum des Alkohols, kein Osazon mit Phenylhydrazin liefert, festzustellen, haben wir die folgenden Versuche ausgeführt.

Versuch 8. Wir haben 20 ccm frischen Saft mit 80 ccm 95-prozentigem Alkohol gefällt, den Niederschlag abgepreßt, mit 30 ccm Alkohol zerrieben und wieder abgepreßt, die klaren Filtrate zusammengewaschen und unter vermindertem Druck bis 10 ccm konzentriert. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde nun mit 30 ccm Aceton gefällt. Nach einiger Zeit befand sich am Boden des Gefäßes eine gelbliche dicke Flüssigkeit. Die obenstehende, vollständig klare, acetonhaltige Flüssigkeit wurde vorsichtig dekantiert und der Rückstand in eine Krystallisierschale übergewaschen, nachgespült und bis zum konstanten Gewicht im Exsiccator getrocknet und dann gewogen.

Die zweite Portion des Saftes (20 ccm) haben wir im Thermostaten zwei Tage bei 37° stehen gelassen und weiter wie oben behandelt.

Erste Portion: Gewicht des Trockenrückstandes 0.877 g oder 4.81 %.

Zweite » : » » » » 1.585 g » 7.93 %.

Man sieht nun, daß beim Stehenlassen des Saftes sich Stoffe bilden, die im wäßrigen, ca. 75-proz. Alkohol sich lösen und mit Aceton gefällt werden. Es ist klar, daß es in der Hauptmasse die Produkte der Eiweißspaltung durch Endotryptose (Hahn) sind. Man kann auf diese Weise den Gang der Hydrolyse mit der Zeit verfolgen.

Versuch 9. 4 Kölbchen (A, B, C, D). Das Kölbchen A wurde mit 100 ccm Saft und 1 g Glycerinaldehyd, B mit 40 ccm Saft und 2 g Dioxyaceton, C mit 40 ccm Saft und 2 g Zucker, D mit 45 ccm Saft gefüllt. Alle vier Kölbchen wurden im Thermostaten bei 25° für 24 Stunden stehen gelassen und dann die in ihnen befindende Flüssigkeit mit 4 Volumen Alkohol gefällt. Das Koagulat¹⁾ wurde auf einem Faltenfilter abgepreßt, wieder mit Alkohol zerrieben und abgepreßt, die klaren Filtrate zusammengewaschen und im Vakuum konzentriert; das Kölbchen A bis 10 ccm, B und C bis 4 ccm

¹⁾ Das Koagulat A, wie oben behandelt, gab kein Osazon, das Koagulat B ein Osazon mit dem Schmp. 152°.

und D bis $4\frac{1}{2}$ ccm. Hierzu wurde das gleiche Volumen Aceton zugefügt und nach einer Nacht die obenstehende Flüssigkeit dekantiert, dann etwas Wasser zum Rückstande zugefügt, mit dem gleichen Volumen Aceton gefällt und wieder, nachdem die obenstehende Flüssigkeit vollständig klar war, dekantiert. Die Rückstände (dicke, gelblich gefärbte Flüssigkeiten) wurden in vier Krystallisatoren gegossen, nachgespült und im Exsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Sie zeigten die folgende (auf 100 ccm berechnete) Gewichtszunahme:

A (Glycerinaldehyd-Zusatz)	2.352 g	oder	2.35 %
B (Dioxyaceton- »)	2.661 »	»	2.66 »
C (Saccharose- »)	1.542 »	»	1.54 »
D (Saft ohne Zusatz)	2.775 »	»	2.77 »

Die Rückstände A und B wurden im Wasser aufgelöst und mit Phenylhydrazin behandelt. Im ersten Falle entstand kein Osazon, im zweiten dagegen ein Osazon mit dem Schmp. 131° , d. h. Triosazon.

Der Umstand, daß der Rückstand des Kölbchens A, der den unvergorenen Glycerinaldehyd enthalten sollte, kein Osazon gab, hat uns veranlaßt, die acetonhaltige Flüssigkeit, nach dem Abdampfen des Acetons mit Phenylhydrazin zu behandeln, doch ebenso ergebnislos.

Aus allen oben beschriebenen Versuchen geht hervor, daß die Vergärung des Glycerinaldehyds auf Kohlensäure und Alkohol direkt erfolgt, jedenfalls nicht über die Zwischenverbindung — Zuckerester.

Wenn nun die Triose, wenigstens Glycerinaldehyd, direkt in Kohlensäure und Alkohol durch die Zymase gespalten werden kann, so muß man versuchen, den Weg aufzuklären, auf welchem die Reaktion stattfindet.

Auf Grund von Versuchen von Buchner und Meisenheimer¹⁾ über Milchsäure als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung, hat Schade²⁾ die Hypothese aufgestellt, daß Milchsäure bei der Gärung zuerst in Acetaldehyd und Ameisensäure gespalten wird, die letzteren reagieren dann unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol. Doch haben später Buchner und Meisenheimer, durch die Slatorschen³⁾ Versuche veranlaßt, die Baeyersche Hypothese, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt ist, aufgegeben⁴⁾, womit der Schadeschen Theorie der Boden entzogen wurde.

In der letzten Zeit sind bemerkenswerte Arbeiten über die zuckerfreien Gärungen von Neuberg⁵⁾ und seinen Schülern und über den Abbau der Aminosäuren bei Zuckergärungen von Neubauer und

¹⁾ B. 37, 419 [1904].

²⁾ Bio. Z. 7, 299 [1908].

³⁾ Soc. 89, 141 [1906]; 93, 231 [1908]; B. 40, 123 [1907].

⁴⁾ Thiels Landw. Jahrb. 38, Erg.-Bd. 5, 272 [1909]; B. 43, 1773 [1910].

⁵⁾ Bio. Z. 1911 u. 1912. Eine Reihe von Mitteilungen.

Fromherz¹⁾ erschienen. Der erste Forscher hat gezeigt, daß die α -Ketonsäuren durch die sich in der Hefe findende Carboxylase in Aldehyd und Kohlensäure gespalten werden; die beiden Autoren, daß die α -Ketonsäuren bei den Umwandlungen der Aminosäuren intermediär entstehen und Kohlensäure und Alkohol liefern; so wandelt sich z. B. *p*-Oxyphenyl-brenztraubensäure in *p*-Oxyphenyl-äthylalkohol um.

Wir haben nun Versuche ausgeführt, um zu sehen, wie sich Acetaldehyd verhält, wenn er sich im gärwirksamen Saft mit und ohne Zucker befindet²⁾.

Das Verhalten des Acetaldehyds zum Hefe-Macerationssaft.

Zuerst haben wir eine Methode ausgearbeitet, um die Gärflüssigkeit sicher vom zugefügten Acetaldehyd zu befreien, ohne den anwesenden Alkohol zu schädigen.

20 ccm einer wäßrigen Lösung von Äthylalkohol, die, nach Duclaux bestimmt, 3,8 % Alkohol enthält (123 Tropfen bei 17,5° C), wurden mit 0,5 ccm Acetaldehyd und 80 ccm Fehlingscher Lösung gemischt und am Rückflußkühler 5 Minuten lang gekocht. Dann wurden $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit aus einem Kolben mit einkugeligem Ansatz abdestilliert³⁾, vom Destillat wurden wieder $\frac{2}{3}$ abdestilliert. Auf diese Weise verfahren wir, bis wir schließlich 20 ccm Flüssigkeit erhielten. Dann wurde das Volumen genau in einem kleinen, 25 ccm fassenden Zylinder mit etwas destilliertem Wasser auf die Marke (20 ccm) eingestellt, 1 g Knochenkohle (Kahlbaum) zugefügt und einige Zeit stehen gelassen, wobei der zugestopfte Zylinder oft geschüttelt wurde. Die abfiltrierte Flüssigkeit gab mit dem Tropfenzähler von Duclaux 123 Tropfen bei 17,5°, d. h. der Acetaldehyd war zerstört worden, ohne daß dabei der ursprüngliche Alkoholgehalt sich geändert hätte.

Kontrollversuch I. 20 ccm desselben wäßrigen Alkohols (3,8 %) haben wir genau wie oben, mit Fehlingscher Lösung behandelt. Zahl der Tropfen: 123 bei 17,5°.

Kontrollversuch II. Zwei Kölbchen (A, B) wurden mit je 20 ccm frischem Saft gefüllt und zum Kölbchen B außerdem 0,5 ccm Acetaldehyd zugefügt. Die beiden Kölbchen wurden dann mit je 40 ccm Wasser versetzt,

¹⁾ H. 70, 326 [1911].

²⁾ Ähnliche Versuche mit Hefemacerationssaft sind inzwischen von S. Kostytschew (H. 79, 359 [1912]) ausgeführt worden, doch ist er zu entgegengesetzten Schlüssen gekommen; darum scheint es uns angebracht, unsere Versuche über denselben Gegenstand hier mitzuteilen, umso mehr, als sie von uns noch vor dem Erscheinen der eben erwähnten Arbeit begonnen wurden. Außerdem ist die von uns angewandte Methode der Trennung des Äthylalkohols vom Acetaldehyd zuverlässiger als die von Kostytschew (mit Hilfe von Natriumbisulfit und nachfolgender Destillation).

³⁾ Das innere Rohr des Rückflußkühlers war vordem mit Fehlingscher Lösung gefüllt und auf diese Weise nachgespült.

neutralisiert und $\frac{2}{3}$ davon am einkugeligen Ansatz abdestilliert. Weiter wurde wie oben verfahren. Zahl der Tropfen in beiden Fällen 102.5 bei 22.5°, d. h. $\frac{1}{16}$ % Alkohol.

Kontrollversuch III. In zwei Kölbchen (A, B) wurden je 20 ccm Saft, je 20 ccm Wasser und 20 ccm 3.8 % Alkohol gegeben, außerdem zu dem Kölbchen B 0.5 ccm Acetaldehyd zugefügt und weiter wie im Kontrollversuch II behandelt. Zahl der Tropfen in beiden Fällen 123.5 bei 17.5°.

Es schien uns infolgedessen die ausgearbeitete Methode zuverlässig zu sein, um die weiteren Gärversuche in Anwesenheit des Acetaldehyds anzustellen. Einige davon seien hier mitgeteilt.

Versuch I. In zwei Erlenmeyer-Kölbchen (A, B) mit Meißelschem Gärverschluß wurden je 30 ccm Saft und 2 g Zucker und zum Kölbchen B außerdem 0.1 g Acetaldehyd gegeben, dann wurde gewogen und im Thermostaten bei 20° stehen gelassen, Tabelle VI, S. 3265.

Im ganzen sind nach 76 Stunden aus dem Kölbchen A (mit 0.424 g Acetaldehyd) 1.164 g, aus dem Kölbchen B (Kontrolle) 1.171 g Kohlensäure entwichen. Man sieht nun, daß im Gegensatz zu der lebenden Hefe, für die Acetaldehyd bekanntlich ein Gift ist, Hefe-Macerationssaft den Aldehyd gut verträgt.

Selbstverständlich bleibt nicht die gesamte zugesetzte Menge Acetaldehyd in der Lösung, da ein Teil, durch Kohlensäuregas verdrängt, allmählich aus der Gärflüssigkeit entweicht und durch die Schwefelsäure im Meißelschen Gärverschluß aufgehalten wird (diese ist nach der Beendigung der Gärung bräunlich gefärbt). Jedoch bleibt noch eine ziemlich große Menge Acetaldehyd in der Lösung, wie bei der nachfolgenden Behandlung mit Fehlingscher Lösung sehr deutlich zu sehen ist; bei Erwärmung der Lösung wird eine große Menge davon schon nach einer Minute entfärbt.

Der Inhalt der beiden Kölbchen wurde in zwei Kölbchen mit kugeligem Ansatz übergewogen, neutralisiert, mit je 60 ccm Wasser verdünnt und $\frac{2}{3}$ davon abdestilliert. Das Destillat (60 ccm) des Kölbchens A wurde mit 190 ccm Fehlingscher Lösung versetzt und $\frac{2}{3}$ davon (150 ccm) wieder abdestilliert. Die Operation wurde in dieser Weise fortgesetzt, dabei haben wir noch mehrere Male 10—20 ccm Fehlingscher Lösung in die zu destillierende Flüssigkeit gegeben, bis die Flüssigkeit auch beim Sieden klar und rein blau blieb. Schließlich wurde die Flüssigkeit bis auf 20 ccm konzentriert und mit 1 g Tierkohle stehen gelassen. 5 ccm des Filtrats haben wir mit 5 ccm Fehlingscher Lösung 3 Minuten lang gekocht; dabei entstand beim Erkalten kein Niederschlag, das Filtrat war also frei von reduzierenden Stoffen.

Das Destillat des Kölbchens B (60 ccm) wurde auf ähnliche Weise bis auf 20 ccm konzentriert. Es sei bemerkt, daß die mit Fehlingscher Lösung versetzte Flüssigkeit bei der Destillation vollständig blau blieb und keinen Niederschlag enthielt, d. h., daß sie frei von Acetaldehyd war.

Die Zahl der Tropfen war für A und B dieselbe, nämlich 131 bei 22.5°. Alkohol nach der Menge Kohlensäure berechnet: für A 3.88 %, für B 3.90 %. Alkohol nach Duclaux bestimmt für A und B 3.5 %.

Tabelle VI.

Hölzchen	Saft in cem	Saccharose in g	Acetaldehyd in g	Zeit in Stdn.	CO ₂ in g	Acetaldehyd in g	Zeit in Stdn.	CO ₂ in g	Acetaldehyd in g	Zeit in Stdn.	CO ₂ in g	Zeit in Stdn.	CO ₂ in g	Zeit in Stdn.	CO ₂ in g	Dauer der Gärung in Stunden	Acetaldehyd in g	CO ₂ in g
A	30	3	0.1	1	0.090	0.127	1 1/4	0.062	0.197	19	0.711	6 1/2	0.032	48	0.269	75 3/4	0.424	1.164
B	30	3	—	1	0.115	—	1 1/4	0.113	—	19	0.727	6 1/2	0.108	48	0.108	75 3/4	—	1.171

Tabelle VII.

Kölzchen	Saft in cem	Saccharose in g	Acetaldehyd in g	CO ₂ in g	Acetaldehyd in g	CO ₂ in g	CO ₂ in g pro Stunde			Acetaldehyd in g	Dauer der Gärung in Stunden	CO ₂ in g	Acetaldehyd in g				
							1 Std.	2 Std.	17					17 1/2	4	2 1/2	17
A	20	2	0.061	—	0.131	0.068	0.051	0.061	0.131	0.131	0.446	0.065	0.034	0.086	44	0.750	0.323
B	20	2	—	—	—	0.112	0.056	—	—	—	0.395	0.064	0.034	0.068	44	0.729	—

Versuch II. In zwei Erlenmeyer-Kölbchen (A, B) wurden je 20 ccm Saft und 2 g Zucker gegeben, außerdem zum Kölbchen A Acetaldehyd portionsweise zugefügt (sonst koaguliert die Flüssigkeit schon nach einigen Stunden) und im Thermostaten bei 20° stehen gelassen, Tabelle VII, S. 3265.

Im ganzen waren also 0.323 g Acetaldehyd in das Kölbchen A gegeben oder 1.6 ‰, die Menge der entwichenen Kohlensäure war aber für A und B fast dieselbe — 0.75 g und 0.73 g.

Die Bestimmung des Alkohols ergab für das Kölbchen A 125 Tropfen bei 22.5° oder 4 ‰; für das Kölbchen B 123½ Tropfen oder 3.6 ‰.

	gefunden	berechnet
Kölbchen A Alkohol	4 ‰	3.75 ‰
» B »	3.6 ‰	3.65 ‰

Die beiden Versuche lehren, daß der Zusatz von Aldehyd keine merkliche Wirkung auf die Menge des bei der Gärung einer 10-proz. Lösung von Saccharose gebildeten Alkohols ausgeübt hat, und daß die berechnete Menge Alkohol ziemlich gut mit der gefundenen übereinstimmt.

Versuch III. In 3 Kölbchen (Nr. 1, 2, 3) wurden je 20 ccm Saft gegeben. Kölbchen Nr. 4 wurde mit 20 ccm Saft, der zuerst 24 Stunden im Thermostaten bei 37° gestanden hatte, gefüllt. Zum Kölbchen Nr. 5 wurden 20 ccm Kochsaft, der aus frischem Saft bereitet wurde, zugefügt. Die Kölbchen Nr. 1, 2, 4, 5 wurden verschlossen, im Thermostaten bei 22° aufgestellt und 5-mal alle 2 Stdn. je ca. 0.03 g Acetaldehyd zugefügt, also in 10 Stdn. 0.15 g oder 0.75 ‰. (Bei der Zugabe der doppelten Menge Acetaldehyd wird der Saft nach einer Nacht zum Teil koaguliert.) Das Kölbchen Nr. 3 wurde ohne Zusatz von Acetaldehyd im Thermostaten bei 22° stehen gelassen.

Nach 48 Stunden haben wir die Menge des Alkohols in allen 5 Kölbchen nach der oben beschriebenen Methode bestimmt.

Dabei wurde das Destillat unter Zusatz Fehlingscher Lösung stufenweise bis auf 10 ccm konzentriert.

Tabelle 8.

Nr.	Zahl der Tropfen bei 22½°	Alkohol in Prozenten	Temperatur des Thermostaten	Zusatz des Acetaldehyds in g	Wirkliche Menge des Alkohols in Prozenten
1	109½	1.12	22	0.15	0.56
2	109½	1.12	22	0.15	0.56
3	104	0.25	22	—	0.12
4	103	0.06	22	0.15	0.06
5	102½	0.12	37	0.15	0.03

Die dritte Spalte zeigt eine doppelte Menge Alkohol, da das Destillat statt bis auf 20 ccm bis auf 10 ccm kondensiert wurde; die wirkliche Menge ist in der sechsten Spalte angegeben. Man sieht

also, daß von 150 mg Acetaldehyd 87 mg in Alkohol verwandelt wurden.

Der Saft, der vorher bei 37° 24 Stunden gestanden hatte, zeigte ebenso wie Kochsaft keine Zunahme an Alkohol. Im Kölbchen Nr. 3, das ohne Zuckerzusatz im Thermostaten war, ist doch etwas Alkohol gebildet worden, obwohl der Macerationssaft kein Glykogen mehr enthält¹⁾.

Das Ergebnis der Versuche ist, daß bei der Gärung des Zuckers der Acetaldehyd nicht zu Alkohol reduziert wird; im Gegensatz dazu wird er bei Abwesenheit von Zucker durch den gärwirksamen Saft zu Alkohol reduziert. Außerdem spricht der Umstand, daß der Kochsaft oder der bei 37° 24 Stunden lang aufbewahrte Saft keine auf Acetaldehyd reduzierende Wirkung ausübt, deutlich dafür, daß die Reduktion durch einen enzymatischen Prozeß herbeigeführt wird, und daß dabei wahrscheinlich die Mitwirkung des Koenzyms notwendig ist. Die Versuche, die von dem einen von uns (Lebedew) vorgenommen sind, werden nun zeigen, inwieweit die letzte Annahme richtig ist.

In Zusammenhang mit diesem Ergebnis möchten wir an die interessanten Versuche von Palladin²⁾ erinnern, nach welchen die Reduktion des Methylenblaus und des selenigsäuren Natriums fast ausschließlich in Abwesenheit von Zucker stattfindet.

In unserem Falle wird Acetaldehyd bei Anwesenheit von Zucker nicht reduziert, was auch zu erwarten war, wenn wirklich in der Spaltung des Zuckers die Reduktionsprozesse mitspielen, die Hand in Hand mit den oxydativen gehen; darum scheint uns, daß wir die Reduktionsprozesse bei der Vergärung des Zuckers nicht einer Reduktase, sondern einer gekoppelten Reaktion im Sinne von Keßler³⁾ und Luther und Schilow⁴⁾ zu verdanken haben.

Wie dem auch sei, ob bei dem Gärungsprozesse eine Reduktase mitspielt oder eine gekoppelte Reaktion Platz greift, die Folge kann dieselbe sein.

Nun hat vor Jahresfrist der eine von uns⁵⁾ ein Schema des Gärungsprozesses vorgeschlagen, nach welchem die Hexose sich in zwei Moleküle Triose spalten sollte. Als Stütze dieser Ansicht wurde auf die Tatsache hingewiesen, daß bei der Vergärung des Dioxy-acetons derselbe Zuckerester sich bildet, wie bei der Vergärung der Dextrose, Lävulose und Mannose; das wäre aber nur dann verständlich, wenn

¹⁾ Die richtig nach v. Lebedew dargestellte trockne Hefe soll keine Selbstgärung zeigen.

²⁾ H. 56, 81 [1908].

³⁾ Pogg. Ann. 119, 218 [1863].

⁴⁾ Ph. Ch. 46, 777 [1903].

⁵⁾ C. r. 158, 136 [1911]; B. 44, 2942 [1911].

man annimmt, daß die Hexose zuerst in 2 Triosen gespalten wird, die sich mit Phosphorsäure zum Hexose-diphosphat kondensieren. Damit wurde die erste Stufe des Prozesses im Einklang mit der experimentell festgestellten Tatsache erklärt, die Frage über Alkohol- und Kohlensäure-Bildung war dabei aber unberücksichtigt geblieben. Nachdem aber von uns festgestellt war, daß der Glycerinaldehyd ohne Esterbildung vergärbar ist, mußte man diesem Umstande Rechnung tragen und annehmen, daß die Esterbildung keineswegs eine unvermeidliche Stufe des Gärungsprozesses ist. Wenn die Sache so steht, muß man den Weg suchen, auf welchem der Glycerinaldehyd in die Hauptprodukte der Gärung gespalten wird. Diese Aufgabe ist übrigens viel leichter zu lösen, als die Aufklärung der Bildung des Alkohols und der Kohlensäure direkt aus Hexose; doch waren dazu noch keine Anhaltspunkte da, bis die Versuche über die Vergärung des Glycerinaldehyds von uns ausgeführt wurden. Jetzt aber, nachdem wir wissen, daß bei der Gärung aus $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COH}$ Alkohol und Kohlensäure direkt entstehen können, und daß der Acetaldehyd durch den Macerisationsaft zu Alkohol reduziert werden kann, ist es nur ein Schritt bis zu der Annahme, daß Glycerinaldehyd unter Abspaltung von H_2 in eine Vorstufe der Brenztraubensäure übergeht, die sich unter intramolekularer Umlagerung — welche letztere von der Verschiebung der Elemente des Wassers, Hydroxyl und Wasserstoff, begleitet werden kann —, oder unter Wasser-Abspaltung und Anlagerung sofort, analog der Neubergschen Reaktion, in Acetaldehyd, und Kohlensäure spaltet, wobei die Brenztraubensäure nur vorübergehend entsteht und nicht nachgewiesen werden kann¹⁾.

Man sieht nun, daß noch viel Unklarheit in den Einzelheiten der Reaktion herrscht, obwohl das Geheimnis, wie es scheint, im großen und ganzen etwas gelüftet ist.

Vor kurzem hat Mayer²⁾ im Laboratorium von C. Neuberg die interessante Beobachtung gemacht, daß Brenztraubensäure im Organismus des Kaninchens zur racemischen Milchsäure reduziert wird. Wenn es gelingt, die Bildung der Milchsäure aus Brenztraubensäure

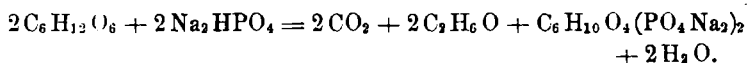
¹⁾ Als intermediäres Produkt entsteht dabei wahrscheinlich Methylglyoxalhydrat. Nach den orientierenden Versuchen von Lebedew ist Methylglyoxal durch Hefemacerationsaft vergärbar, worüber später von mir ausführlicher berichtet wird. Vergl. auch Neuberg und Kerb (Z. f. Gär. 1, 118 [1912]), die ebenfalls Methylglyoxal als Zwischenprodukt der Alkoholgärung betrachten.

²⁾ Bio. Z. 40, 444 [1912].

im Hefensaft nachzuweisen, so würde damit ein neues Licht auf die Entstehung der Milchsäure bei der Gärung geworfen.

Es ist möglich, daß die enzymatische Spaltung der Hexose in 2 Moleküle Triose eine umkehrbare Reaktion¹⁾ ist und nur dann fortschreitet, wenn die Triose durch Verestern oder direkte Vergärung aus der Lösung entfernt wird, so daß das Gleichgewicht der Gleichung $C_6H_{12}O_6 \rightleftharpoons 2C_3H_6O_3$ gestört wird. Wir schreiben also dem Zuckerester die Rolle eines regulativen Faktors beim Gärungsprozeß zu. In diesem Sinne wäre die Esterbildung ein sekundär verlaufender, wenn auch sehr wichtiger Prozeß in der Hexose-Vergärung.

Harden und Young²⁾ haben die Beobachtung gemacht, daß jedem Zusatz von Phosphat bis zu einem gewissen Schwellenwert eine bestimmte Menge der entwickelten Kohlensäure entspricht, so daß sie die folgende Gleichung aufgestellt haben:



In der letzten Arbeit³⁾ haben die Autoren einige neue Beweise für die Richtigkeit dieser Gleichung gebracht und wieder betont, daß jede Zugabe von Phosphat eine Beschleunigung der Reaktion hervorruft.

Nach der Gleichung von Harden und Young wird von 2 Molekülen Hexose nur eins vergoren, d. h. die Hälfte; nach unserer Theorie wird von 2 Molekülen Triose ebenfalls nur die Hälfte in jedem Augenblick vergoren, was auf dasselbe herauskommt. Darum sehen wir in den Versuchen von Harden und Young eine neue Stütze zugunsten unserer Auffassung, daß der Glycerinaldehyd vergoren, Dioxyaceton verestert wird. Außerdem wird auch die beschleunigende Wirkung der Phosphate auf die Gärung in ungezwungener Weise durch diese Auffassung erklärt.

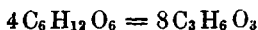
In Rücksicht auf alle bis jetzt festgestellten Tatsachen schlagen wir nun, so lange die direkte Vergärbarkeit des Dioxyacetons⁴⁾ nicht dargetan ist, das folgende Schema des Gärungsprozesses vor:

¹⁾ Daß die enzymatischen Prozesse auch reversibel verlaufen können, wurde von Croft Hill, Kastle und Loevenhart, Visser, E. Fischer und Armstrong und mehreren anderen Forschern gezeigt.

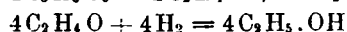
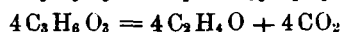
²⁾ P. Ch. S. 82, 32 [1910].

³⁾ Bio. Z. 40, 458 [1912].

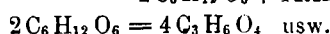
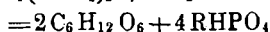
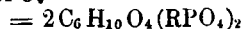
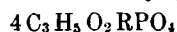
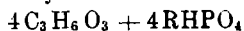
⁴⁾ Die Versuche von Lebedew (l. c.), Slator (B. 45, 43 [1912]), sowie Harden und Young (Bio. Z. 40, 458 [1912]) sprechen gegen diese Annahme.



Glycerinaldehyd



Dioxyaceton



Dabei wird erklärt:

1. Bildung des Hexose-diphosphats, die wir für einen Beweis der Spaltung der Hexose halten.
2. Direkte Vergärbarkeit des Glycerinaldehyds.
3. Spaltung des Hexose-diphosphats.
4. Der Umstand, daß in jedem Augenblick nur die Hälfte des Zuckers vergoren wird.
5. Beschleunigende Wirkung der Phosphate.
6. Reduktion des Acetaldehyds.
7. Auftreten von Milchsäure.
8. Auftreten von Glycerin.
9. Auftreten von Acetaldehyd¹⁾.

Wir möchten die Fachgenossen bitten, uns die nötige Zeit zu lassen, um diese Untersuchung, die von dem einen von uns (Lebedew) fortgesetzt wird, ungestört zu Ende zu führen.

Entgegnung an HHrn. E. Buchner und J. Meisenheimer.

In der Abhandlung »Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung«²⁾, die übrigens nichts Neues ans Tageslicht bringt, besprechen die genannten Autoren³⁾ in erregtem Tone meine Versuche über die Vergärung des Dioxy-acetons und die Isolierung des Hexose-diphosphorsäureesters⁴⁾, statt sie einer ruhigen Kritik zu unterziehen.

Ich möchte nun auf die von E. Buchner und J. Meisenheimer gemachten Einwände an dieser Stelle kurz antworten.

¹⁾ Roeser, Ann. Pasteur, **7**, 41 [1893]; Trillat und Santon, C. r. **146**, 996 [1908]; Kostytschew, B. **45**, 1289 [1912]; H. **79**, 130 [1912]. Nach Neuberg und Kerb stammt der Acetaldehyd in Kostytschews Versuchen nicht vom Zucker, sondern von den Produkten der Autolyse, wie aus ihren Protokollen zu sehen ist. (Bio. Z. **43**, 494 [1912]).

²⁾ B. **45**, 1633 [1912]. ³⁾ B. **45**, 1641 [1912]. ⁴⁾ B. **44**, 2932 [1911].

1. Sie ziehen die von mir aufgestellte Formel des Osazons des Esters in Zweifel und verschweigen dabei, daß ich auch das Bariumsalz¹⁾ des Hexose-diphosphats analysiert habe. Es wurde von mir ebenfalls ausdrücklich betont, daß das Osazon Krystallwasser enthält und sehr hygroskopisch ist²⁾; daher darf man sich nicht wundern, daß das letzte Krystallwasser nur bei der beginnenden Zersetzung des Osazons entweicht, um so mehr, als das Osazon schon bei 100° anfängt, sich zu bräunen.

2. Ich habe den Ausdruck »Acrose« gebraucht, um darauf hinzuweisen, daß bei der Spaltung des Hexose-diphosphorsäureesters eine Keto-hexose entstehen sollte³⁾.

6. Nach den Autoren⁴⁾ kann das Dioxyaceton nicht bei der Gärung zuerst zu einer Hexose sich kondensieren, gerade das aber habe ich vor einem Jahre in meinem Schema betont; es ist mir darum dieser Einwand unverständlich.

Wenn in meinem ersten Schema des Gärungsprozesses die Bildung von Alkohol und Kohlensäure unberücksichtigt geblieben ist, so ist dies leicht begreiflich, da ich zu dieser Zeit noch keine ernsten experimentellen Anhaltspunkte dafür hatte. Ein solch schwieriges Problem — den Gärungsprozeß chemisch vollständig aufzuklären —, kann nicht mit einem Schlage gelöst werden, aber jeder Schritt nähert uns dem Ziel.

Hr. Buchner und Hr. Meisenheimer sprechen die Absicht aus, sich »an meiner Arbeit experimentell zu beteiligen«, indem sie behaupten, daß auch ich »das Studium des Phosphorsäureesters von L. Iwanoff, die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprodukt von den Autoren übernahm«⁵⁾.

Diese Behauptung ist keineswegs zutreffend. Ich habe den Zuckerester unerwartet bei den kinetischen Studien⁶⁾ der zellenfreien Gärung mit dem Walton'schen Apparat, als ich die Zwischenverbindung suchte, mit Aceton selbständig isoliert. Erst nach der Hydrolyse ergab sich, daß die isolierte Verbindung ein Zucker-ester war⁷⁾. Außerdem behauptete L. Iwanoff⁸⁾ und behauptet auch jetzt noch — wenigstens hat er diese Behauptung meines Wissens nicht zurückgenommen —, daß er einen Triose-phosphorsäureester isoliert

¹⁾ B. 44, 2941 [1911].

²⁾ Bio. Z. 28, 216 [1910]; B. 44, 2939 [1911].

³⁾ Siehe ausführlicher darüber meine Arbeit in Ann. Inst. Pasteur 26, 3 [1912].

⁴⁾ B. 45, 1639 und 1641 [1912].

⁵⁾ l. c. 45, 1641 [1912].

⁶⁾ Bio. Z. 10, 456 [1908].

⁷⁾ ibid. 20, 114 [1909].

⁸⁾ Zentralbl. f. Bakt. II, 24, 1 [1909].

hat, ich aber beschäftige mich mit einem Hexose-phosphorsäureester, der außerdem nach ganz anderer Methode isoliert wurde. Das Osazon und Hydrazon dieses Esters wurden zum ersten Male von mir dargestellt und beschrieben¹⁾. Auch der Zucker-ester, der sich bei der Vergärung des Dioxyacetons bildet, wurde von mir isoliert und auf seine chemische Natur untersucht²⁾.

Was aber die »Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprodukt« der Gärung anbetrifft, so wurde sie von Wohl³⁾ und später von Löb⁴⁾ in ihrem bekannten Schema des Gärungsprozesses formuliert. Später hat Boysen-Jensen⁵⁾ diese Auffassung experimentell nachzuweisen versucht. Obwohl auch ich nicht glaube, daß ihm dies geglückt sei, so wurde doch die ganze Frage wieder aufgenommen, und Buchner und Meisenheimer, die damals lebhaft die Ansicht von A. v. Baeyer⁶⁾, daß Milchsäure ein Zwischenprodukt der Gärung sei, unterstützten, sahen sich veranlaßt, zur Nachprüfung der Boysen-Jensenschen Versuche eigene Experimente auszuführen⁷⁾. Es sei dabei bemerkt, daß G. Bertrand schon im Jahre 1904 die Vergärbarkeit des Dioxyacetons durch Hefe nachgewiesen hat⁸⁾.

Die Auffassung des Dioxyacetons als Zwischenprodukt habe ich ausschließlich auf Grund von meinem Versuche über die Veresterung des Dioxyacetons gewonnen, während die HHrn. Buchner und Meisenheimer gerade diesen Gedanken in derselben Mitteilung doch bekämpfen⁹⁾. Auf welche Weise ich ihn von ihnen übernehmen konnte, bleibt mir unverständlich. Schon 1909 habe ich die Absicht geäußert¹⁰⁾, die Versuche mit verschiedenen Zuckerarten anzustellen, um zu sehen, ob sie im Preßsaft verestert werden.

Der Zucker-ester bei der Vergärung des Dioxyacetons wurde zum ersten Male von mir isoliert; darum hatte ich selbstverständlich das Recht, wie es auch sonst üblich ist, das weitere Studium seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften mir vorzubehalten.

Übrigens werde ich mich sehr freuen, wenn die HHrn. Buchner und Meisenheimer, meine Arbeit fortsetzend, etwas Neues finden und die Wissenschaft damit bereichern.

¹⁾ l. c. 20, 114 [1909]; 28, 213 [1910]; 36, 248 [1911].

²⁾ B. 44, 2932 [1911].

³⁾ E. v. Lippman: Chemie der Zuckerarten, 1904, S. 1891; Bio. Z. 5, 54 [1907].

⁴⁾ Landw. Jahrb. 1906, 541.

⁵⁾ Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 a, 666 [1908]. ⁶⁾ B. 3, 70, 75 [1870].

⁷⁾ B. 43, 1773 [1910]. ⁸⁾ A. ch. [8] 3, 181 [1904].

⁹⁾ l. c. S. 1641. ¹⁰⁾ Bio. Z. 20, 121 [1909].