

Malein- und Fumarsäure, Zimtsäure, Zimtsäure-äthylester und Zimtaldehyd auf Brom-acetamid nicht einwirken. Von den diesbezüglichen Versuchen seien die mit Äthylen und Acetylen noch etwas näher beschrieben.

Versuche mit Äthylen.

Es wurde 5 g Brom-acetamid in 100 ccm Aceton gelöst, mit Eis gekühlt und Äthylen durch die dauernd gekühlte Lösung geleitet. Der tarierte Kolben nahm nicht an Gewicht zu, sondern etwas ab, infolge Mitreißen von Aceton, das in einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage sich kondensierte. Es wurden dann noch 5 g Brom-acetamid hinzugefügt so daß zum Schluß 10 g Brom-acetamid in 100 ccm Aceton gelöst waren.

Nach eintägigem Stehen zeigte sich, daß das in der Vorlage befindliche Produkt nur aus Aceton bestand; beim Verdunsten der Lösung im Kolben hinterblieb unverändertes Bromacetamid.

Versuch mit Acetylen.

Um ein annähernd quantitatives Bild zu erhalten, wurde 0.1 g Brom-acetamid in 1.8 ccm Aceton gelöst, der Kolben tariert und durch die gekühlte Lösung Acetylen geleitet. Auch hier kam eine mit Äther-Kohlensäure gekühlte Vorlage zur Anwendung. Bis zur Sättigung mit Acetylen hatte die Lösung einschließlich des sich in der Vorlage ansammelnden Acetons um ca. 0.2 g zugenommen, das ist gegenüber dem verwendeten Brom-acetamid etwa das Zehnfache der Theorie. Es war aber während des Einleitens und auch nach mehrtägigem Stehen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung gegen Jodkalium-Stärke Papier bemerkbar.

9. Felix Ehrlich: Über Fumarsäure-Gärung des Zuckers.

(Bemerkung zu der Arbeit von C. Wehmer.)

(Eingegangen am 7. November 1918.)

Unter dem gleichen Titel hat C. Wehmer¹⁾ kürzlich eine Arbeit veröffentlicht, in der er die Bildung von Fumarsäure durch den Schimmelpilz *Aspergillus fumaricus* beschreibt und u. a. angibt, daß die von ihm nachgewiesene Entstehung von freier Fumarsäure bei derartigen Vorgängen bisher nicht beobachtet sei.

Demgegenüber möchte ich darauf hinweisen, daß ich schon vor einigen Jahren in diesen Berichten²⁾ Versuche mitgeteilt habe, die zeigen, daß der Schimmelpilz *Rhizopus nigricans* (*Mucor stolonifer*) aus Invertzucker nicht unbeträchtliche Mengen freier Fumarsäure bildet, so daß hiermit zum ersten Male eine ungesättigte Verbindung als

¹⁾ B. 51, 1663 [1918].

²⁾ B. 44, 3737 [1911].

Zuckerspaltprodukt nachgewiesen war. Wehmer erwähnt diese Arbeit, gibt aber an, daß bei meinen Versuchen die Fumarsäure nicht frei, sondern als Alkalisalz entstanden wäre, aus der ich die Säure erst durch Schwefelsäure freigemacht hätte. Diese Schlußfolgerung Wehmers aus meinen Versuchsbedingungen ist nicht zutreffend. Tatsächlich entstehen bei der Vegetation des betreffenden Schimmelpilzes auf ursprünglich neutralen Zuckerlösungen sehr beträchtliche Mengen freier Säuren, unter denen Fumarsäure überwiegt, wenn Zucker im Überschuß geboten wird. So entsprach in einem Falle, wo 2.6 g Fumarsäure entstanden waren, die Gesamtacidität der Lösung 82 ccm *n*-1 Schwefelsäure, in einem anderen Falle 92.5 ccm *n*-1 Schwefelsäure bei einer Ausbeute von 31 g Fumarsäure. Aus den vergorenen Lösungen war die Fumarsäure stets direkt durch Äther extrahierbar. Um indes die Säure gleich von anderen ätherlöslichen Stoffen gereinigt zu erhalten, verfuhr ich in der Weise, daß ich die Flüssigkeit erst nach Zusatz von Natriumbicarbonat in schwach alkalischer Lösung ausätherte und dann nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Fumarsäure mit Äther auszog. Aus dieser Versuchsanordnung scheint Wehmer irrtümlich gefolgert zu haben, daß die Fumarsäure in meinen Versuchen als Alkalisalz entstanden ist. Daß der von mir verwendete Schimmelpilz eine geringere Ausbeute an Fumarsäure liefert, als sie Wehmer bei seinem Mikroorganismus gefunden hat, erklärt sich aus dem langsamen Wachstum des *Rhizopus nigricans* und aus der Tatsache, daß die ursprünglich gebildete Fumarsäure durch den Pilz leicht weiteren Abbau erfährt. Immerhin ist die Ausbeute an Fumarsäure auch in meinen Versuchen nicht unbeträchtlich, wenn man in Betracht zieht, daß in den Fällen, wo Fumarsäure auftritt, die vergorenen Lösungen, wie aus der Polarisation zu folgern war, stets noch wesentliche Mengen unverbrauchten Zuckers enthielten. Bemerkenswert ist auch, daß die starke Säurebildung in diesen Versuchen immer unter normalen natürlichen Verhältnissen ohne Zusatz von Kalk erfolgte. Man kann also hier mit gleichem Recht von einer Fumarsäure-Gärung des Zuckers sprechen, wie bei den Versuchen von Wehmer.

Bei näherem Studium der Fumarsäure-Bildung des *Rhizopus nigricans* aus Zucker zeigte es sich, daß dieser Pilz neben Fumarsäure und flüchtigen Säuren häufig auch Bernsteinsäure, *l*-Äpfelsäure und *d*-Milchsäure produziert. Ähnlich verhält sich der verwandte Pilz *Rhizopus tritici*. Hierüber werde ich gelegentlich an anderer Stelle berichten.

Breslau, Landw.-technol. Institut der Universität.