

Die Hauptversuche ergeben 0.0070 g und 0.0074 g,  
die Kontrollen 0.0724 g und 0.0752 g.

Alle Versuche dieser Mitteilung stehen also durchaus in Einklang mit v. Kaufmanns Anschauung und im Widerspruch zu den Behauptungen Wokers. Dieses klare Ergebnis scheint um so bemerkenswerter, weil die Resultate auf einer anderen experimentellen Basis als bei den Voruntersuchern sich aufbauen.

Die Formaldehyd-Einwirkung auf Stärke hat mit der Diastase-Wirkung nichts zu tun; der Formaldehyd ist kein Diastase-Modell.

## 69. C. Wehmer: Über Fumarsäure-Gärung des Zuckers.

(Eingegangen am 24. Januar 1919.)

In einer Bemerkung<sup>1)</sup> zu meiner Mitteilung<sup>2)</sup> über Fumarsäure-Gärung des Zuckers führt F. Ehrlich aus, daß in seinen früher mitgeteilten<sup>3)</sup> beiden Versuchen seiner Meinung nach gleichfalls freie Fumarsäure zugegen gewesen sei. Demgegenüber bemerke ich vorweg, daß der auch von mir untersuchte *Rhizopus nigricans* gleich anderen Spezies dieser Gattung weder nachweisbare Mengen freier Säure bildete, noch aus zugesetzter Kreide faßbare Mengen von Calciumfumarat erzeugte, solche vielmehr unverändert ließ. Dieser Pilz ist also kein Säuregärungs-Erreger, selbst wenn er gelegentlich kleine Mengen fumarsaurer Salze abspaltet, ebensowenig wie andere Pilzarten, von denen Bildung solcher ja lange bekannt ist.

Übrigens hat Ehrlich auch an keiner Stelle seiner früheren Mitteilung den Nachweis des Vorhandenseins freier Fumarsäure geführt, ebensowenig, wie er diese Tatsache dort angegeben hat; daß man sie nicht aus einer Titrierung der Kulturflüssigkeit mit Phenolphthalein als Indicator folgern kann, brauche ich wohl kaum hervorzuheben; da können ja die verschiedensten Dinge in Frage kommen, die nichts mit Fumarsäure zu tun haben. Aber selbst wenn man einmal annehmen wollte, daß auch kleine Mengen freier organischer Säure beteiligt sind, so wäre es angesichts der Tatsache, daß sonstige saure Bestandteile notorisch vorhanden sind<sup>4)</sup>, doch

<sup>1)</sup> B. 52, 63 [1919].

<sup>2)</sup> B. 51, 1663 [1918].

<sup>3)</sup> B. 44, 3737 [1911].

<sup>4)</sup> Oxyphenyl-milchsäure, sowie nach neuerer Angabe Ehrlichs auch Bernstein-, Äpfel-, Milchsäure und flüchtige Säuren (B. 52, 64 [1919]), so daß der Vorgang offenbar kompliziert und nichts weniger als eine glatte »Fumarsäure-Gärung« ist; die gefundene Fumarsäure von 2.6 g würde auch nur die Hälfte der beobachteten »Acidität« (82 cem *n*-NaOH) decken.

wohl rein willkürlich, jene gerade als freie Fumarsäure anzusprechen.

Über Darstellung seiner Säure sagte Ehrlich (l. c. 3738) früher: »Man gewinnt die Säure . . . , indem man die vom gebildeten Mycel abfiltrierte Lösung eindampft und, nach dem Ansäuern, mit Äther extrahiert«; dagegen sagt er nicht, daß Fumarsäure überhaupt (und wieviel) von ihm vor Zusatz von Natriumbicarbonat und folgender Zersetzung durch Schwefelsäure ausgeäthert wurde.

Übrigens ist der Laugen-Verbrauch von 82 bezw. 92.5 ccm *n*-Natron<sup>1)</sup> in den beiden Ehrlichschen Versuchen nur ein recht bescheidener, denn er bezieht sich tatsächlich auf nicht weniger als 1—2 l Flüssigkeit; auf 10 ccm Kulturflüssigkeit berechnet sind das 0.4—0.7 ccm *n*-NaOH; eine gewisse Acidität muß ja schon deshalb vorhanden sein, weil der Pilz seinen Stickstoff-Bedarf aus Aminosäuren decken muß (je 5 g Tyrosin bezw. Glykokoll). Gewöhnliche Schimmelpilz-Kulturen können nun schon bis zum Dreifachen dieser Zahl an Lauge verbrauchen (2.3 ccm *n*-NaOH auf 10 ccm Kulturflüssigkeit), das wären nach der Rechnung Ehrlichs nicht weniger als ca. 460 ccm *n*-NaOH auf 2 l Flüssigkeit! Derselbe gibt die ursprüngliche Acidität seiner Nährlösungen nicht an, tatsächlich liegt diese bei den üblichen Zucker-Mineral-salz-Nährlösungen von vorherein oft schon bei ca. 0.2—0.4 ccm *n*-NaOH gegen Phenol-phthalein (auf 10 ccm), was auf 2 l nicht weniger als 40—80 ccm *n*-NaOH ausmacht; gegen Kongo haben diese dann aber eine Acidität von Null<sup>2)</sup>. Aciditäts-Bestimmungen kompliziert zusammengesetzter Flüssigkeiten mit Phenol-phthalein führen lediglich zu Selbsttäuschungen.

Wirklich säuernde Pilze geben ganz andere Zahlen, so bei *Aspergillus* z. B. auf 10 ccm Kulturflüssigkeit gegen 20 ccm *n*-NaOH (Phenol-phthalein) bezw. ca. 3 ccm *n*-NaOH (Kongo), also auf 2 l Kulturflüssigkeit gegen 4000 ccm *n*-NaOH (Phenol-phthalein); was besagt dagegen die von Ehrlich bei *Rhizopus* bestimmte Acidität von ca. 80—90 ccm *n*-NaOH?

Wenn Ehrlich trotzdem meint, daß in seinen beiden Versuchen gleichfalls von einer »Fumarsäure-Gärung« des Zuckers gesprochen werden kann, so werden dem wohl nur wenige beipflichten können; die Merkmale einer Gärung fehlen. Niemand wird z. B. bei einem Pilz, in dessen Kulturen nach Monaten Bruchteile von Prozenten Alkohol gefunden werden, im Ernst von einer Alkoholgärung sprechen.

<sup>1)</sup> Die jetzt von Ehrlich angegebene Acidität von 82 bezw. 92.5 ccm *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist also wohl nicht richtig (l. c. 64).

<sup>2)</sup> Vergl. meine Angaben in Bio. Z. 59, 68 u. f. [1914].

Nach 2 Monaten lieferten Ehrlichs Versuche aus 100—125 g angewandtem Zucker ca. 2—3 g Fumarsäure in 1—2 l Flüssigkeit; mein Pilz macht aus ebensoviel Zucker bis rund 80 g Fumarsäure schon in einem Teil dieser Zeit, pro Tag berechnet weit über das 100-fache; bei Verwendung von 25 g Zucker fand Ehrlich gar keine Fumarsäure, mein Pilz dagegen arbeitet hier in gleichem Verhältnis. Schon dies macht zweifelhaft, ob bei *Rhizopus* die Fumarsäure überhaupt aus Zucker entsteht oder nicht vielmehr irgend welchem anderem Material und andern Prozessen entstammt; sie könnte sich ja z. B. aus Bernsteinsäure bilden, die ihrerseits etwa dem Eiweiß-Zerfall in der alten Kultur entstammend gedacht werden kann. Derselbe Stoff kann im Umsatz natürlich nicht nur verschiedenartigen Prozessen, sondern auch recht verschiedenen Muttersubstanzen entstammen, Oxalsäure z. B. entsteht bei Pilzen bald aus Kohlenhydraten, bald aus Peptonen, auch aus sonstigen organischen Säuren. So läßt Ehrlich an anderer Stelle<sup>1)</sup> ja auch selbst die Fumarsäure in Pilzkulturen sich aus Eiweiß bilden.

Der Unterschied zwischen *Rhizopus* und *Aspergillus* betreffs der Ausbeute erklärt sich nicht — wie Ehrlich meint — aus dem angeblichen langsamen Wachstum des ersteren — *Rhizopus*-Arten gehören zu den schnellst wachsenden Pilzen — oder aus einer Wiederzersetzung der (nicht vorhandenen) freien Fumarsäure, die in Ehrlichs beiden Versuchen außerdem voraussichtlich ja durch den noch unzersetzten Zucker gedeckt würde, sondern allein aus dem völlig verschiedenen Chemismus der beiden Pilze; der Zucker nur träge umsetzende *Rhizopus* kann schon dieserhalb keine »Gärung« erregen; er ist bekanntlich auch kein Bewohner zuckerreicher Substrate.

Auf die Ehrlichschen Versuche komme ich an anderer Stelle noch näher zurück, möchte dafür aber seine früher<sup>2)</sup> in Aussicht gestellte ausführliche Mitteilung abwarten; hier beschränke ich mich auf den Einspruch dagegen, daß aus dem Vorkommen von etwas Alkalifumarat in alten, kompliziert zusammengesetzten Kulturflüssigkeiten auf eine »Fumarsäure-Gärung des Zuckers« geschlossen wird.

Hannover, 22. Januar 1919.

<sup>1)</sup> »Über die Bedeutung des Eiweißstoff-Wechsels für die Lebensvorgänge in der Pflanzenwelt« (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausgeg. von W. Herz, Bd. 17, 1911, S. 9 des S. A.).

<sup>2)</sup> B. 44, 3739 [1911].