

ausgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindunsten einen öligen, bei Eiskühlung erstarrenden Rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 48° zeigte und durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Mischprobe als Imidodicarbonsäure-diäthylester⁷⁾ gekennzeichnet wurde.

Heidelberg, Chem. Institut d. Univ., 17. August 1924.

327. C. Wehmer: Oxalsäure- und Citronensäure-Entstehung in ihrer gegenseitigen Beziehung bei verschiedenen Rassen des Pilzes *Aspergillus niger*.

[Aus d. Bakteriolog.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 5. August 1924.)

Der bekannte Versuchspilz *Aspergillus niger*, seit langem auch Objekt für das Studium der Säurebildung bei Pilzen, erzeugte in meinen ersten älteren Versuchen¹⁾ in Zuckerkulturen nur Oxalsäure, einzelne Rassen bei späteren Experimenten auch Citronensäure²⁾. Thom und Currie³⁾, unabhängig davon auch Elfving⁴⁾, machten die ersten Mitteilungen über Vorkommen dieser Säure in dessen Kulturen und das dabei beobachtete auffällige unterschiedliche Verhalten verschiedener Rassen bzw. Stämme des physiologisch interessanten Pilzes.

Die hier vielleicht bestehenden engeren Beziehungen der beiden Säuren zueinander, die Currie³⁾ in einer, hauptsächlich anderen Fragen gewidmeten, bemerkenswerten Arbeit bereits berührte, sind bislang noch nicht geklärt; dieser Punkt verlangt eine weiter ausgreifende, besondere Bearbeitung, der ich mich inzwischen unterzog. Über die Ergebnisse sei hier nur in den Hauptzügen berichtet, die mancherlei methodischen Einzelheiten seien einer ausführlichen Mitteilung a. a. O. vorbehalten.

Auch der oxydative Abbau des Zuckers im Pflanzenreich geht sicherlich über verschiedene Zwischenstufen, man kann heute nicht mehr annehmen, daß er direkt Oxalsäure oder gar Kohlensäure liefert; anscheinend schaltet sich da u. a. die Citronensäure ein, ohne daß sie gerade stets das erste Umwandlungsprodukt des Zuckers zu sein braucht. Dagegen deutet alles auf ihren unmittelbaren Zerfall zu Oxalsäure, ein Vorgang, dem auch das

⁷⁾ Bl. [2] 44, 30 [1885].

¹⁾ „Entstehung und Bedeutung der Oxalsäure im Stoffwechsel einiger Pilze“, Botan. Ztg. 1891.

²⁾ Die Ergebnisse dieser Versuche sind nicht veröffentlicht [1914]. Auf Vorhandensein von Citronensäure wurde ich zuerst bei mikroskopischer Prüfung der Ca-Oxalat-Abscheidungen meiner Kulturen aufmerksam (Citratnadeln).

³⁾ Thom and Currie, „*Aspergillus niger* Group“, Journ. Agric. Res. 1, Nr. 1 [1916]. Ausführlich bei Currie, „Citric Acid Fermentation of *Aspergillus niger*“, Journ. Biol. Chem. 31, 15 [1917]; vergl. Martin, Am. Journ. Pharm. 1916, 337.

⁴⁾ Elfving, „Bildung organischer Säuren durch *Aspergillus niger*“, Ofvers. Finsk. Vetensk.-Soc. Förhandl. 61 [1918—1919], Afd. A. Nr. 15. — Weitere Mitteilungen von Lappalainen 1920, Molliard 1922, Raybraud 1923, Butkewitsch 1923—1924, Falck und V. Beyma 1924, Falck und Kapur 1924, Suhr 1924, folgten später. — Molliard fand als dritte Säure in den Kulturen noch Glykonsäure [1922], sie ist nach Falck Zwischenprodukt zwischen Zucker und Citronensäure [1924].

Auftreten dieser Säure in Zucker-Kulturen des *Aspergillus* oder anderer Pilze entstammen könnte; ausbleibender Zerfall würde dann zur Citronensäure-Ansammlung führen, unvollständiger dagegen Gemenge der beiden Säuren in wechselndem Verhältnis liefern. Diese Punkte sind Gegenstand nachfolgender Darstellung.

1. Regelloser Schwanken des Citronensäure-Auftretens in Zucker-Kulturen.

Die entstehenden organischen Säuren wurden hier durch vorweg zugesetzte Kreide gebunden. Dies sofortige Abfangen hat seinen guten Grund, ich ziehe es dem von anderen Forschern (Currie, Elfving) befolgten Verfahren der Säure-Bestimmung in kalkfreier Flüssigkeit vor, entstandene Säure kann dann nicht wieder restlos verschwinden, und daß sofortige Absättigung in einer der Einwirkung lebender Pilzdecken ausgesetzten Flüssigkeit mehr davon liefert, scheint mir zweifellos.

Trennung der Oxalsäure von der Citronensäure erfolgte durch Abscheidung aus salzsaurer Lösung durch Wiederabscheiden der Calciumsalze in bekannter Weise; diese mit einem Verlust von Citrat (ca. 10%) verbundene Methode ist roh, für vorliegende Zwecke aber ausreichend, der Vergleichswert der Zahlen leidet kaum. Mir lag daran, die Calciumsalze in Substanz rein zu erhalten.

Unter Wirkung der aus Sporenaussaat in den sterilen Flüssigkeiten erwachsenen Pilzdecken geht alsbald unter Kohlensäure-Entwicklung ein Teil des Kreide-Bodensatzes in Lösung, erst Tage darauf beginnt allmähliche Abscheidung von Calciumsalzen, die in den größeren Versuchen mit 75–100 g Zucker unter andauernder Gasentwicklung sich viele Wochen hinzieht. Unterbrochen wurde in der Regel erst, wenn der Zucker ganz oder doch annähernd verschwunden war (8–19 Wochen). Es kommt also unter Wirkung der entstehenden freien Säuren auf das Calciumcarbonat zunächst zur Bildung gelöster, z. T. saurer Calciumsalze; offenbar können solche nun weiterer Pilzwirkung unterliegen oder sie setzen sich mit dem Kreide-Bodensatz um (Abscheidung neutraler Salze). Hier kann je nach Fall ein verschiedenes Bild herauskommen, jedenfalls scheidet sich das oxalsäure Salz zuerst, neutrales citronensaures — wo es entstanden — aber stets erst nach einer gewissen Zeit ab. Direkte Umwandlung des Kalk-Bodensatzes in Oxalat kommt im allgemeinen nicht in Frage, für die Deutung ist das wichtig; vielmehr setzt sich dieses Salz in dichten, krystallinischen Krusten an den Gefäßwänden ab, ein großer Anteil — bisweilen die Hauptmenge — findet man aber in den dadurch völlig brüchig und hart werdenden Pilzdecken: Alles so abgeschiedene Oxalat kann nach meiner Vorstellung nur der Zersetzung primär entstandener gelöster Calciumsalze entspringen. Calciumcitrat dagegen findet man gewöhnlich in derben, aus Aggregaten der charakteristischen Nadelchen bestehenden Schollen nur am Boden liegend.

Für die Versuche wurden besonders die 3 Mutanten des *Aspergillus niger* von E. Schieman (unten kurz als Pilz 1, 2 und 3 bezeichnet), zwei hiesige Isolierungen und ein aus Berlin stammender *Aspergillus niger* (Pilz 4–6) benutzt; ihre Durchführung fand in verschiedenen Reihen mit variiertem Zuckergehalt (8–20%) bei wechselnder Stickstoffquelle (KNO_3 und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$) und Temperatur statt, überall noch KH_2PO_4 und MgSO_4 , stets neben Calciumcarbonat. In zwei Reihen ist auch ungehopfte Brauereiwürze verwendet. Flüssigkeitsvolumina 100 und 500 ccm.

Die Verarbeitung der Kulturen lieferte nun folgende Ergebnisse: Neben durchweg viel Oxalsäure wurde in den Würze-Versuchen nur bei einem von 4 Pilzen auch Citronensäure gefunden, ebenso in Zuckerlösung bei 36°, bei 20° dagegen bei 3 Pilzen; für die einzelnen Pilzformen ergab sich bei Pilz 1 überall Citronensäure, bei Pilz 2 und 4 nur in 2 von 5 Versuchen, bei Pilz 6 ebenso nur in 3 von 5 Fällen. Die absoluten Mengen des gefundenen Calciumcitrats schwankten zwischen 1.84 und 6.35 g, nur in einem Falle

(Ammoniumnitrat statt Kaliumnitrat) war seine Menge bei allen Pilzen außerordentlich vermehrt, hier trat das Maximum (15.72 g) gerade bei dem Pilz auf, der vorher auf 13- und 20-proz. Zuckerlösung überhaupt keine Citronensäure ergeben hatte. Gefundenes Citrat (g):

Pilz ⁵⁾	I Würze	II Zucker 8 %	III Zucker 13.8 %	IV Zucker 20 %	V Zucker 20 %
1	6.35	1.84	5.67	(0.520)	(0.230)
2	0	2.75	0	0	15.72
3	0	0	0	2.05	13.57
4	0	1.85	0	3.36	4.40

Diese Resultate sagen eigentlich nur aus, daß in alten Kulturen Citronensäure bald vorhanden sein kann, bald fehlt; wo solche nachweisbar war, handelt es sich nach meiner Deutung stets nur um Reste unzersetzter Säure, die vielleicht durch Ausfallen als neutrales Calciumsalz der Weiterzersetzung in Oxalsäure bzw. Ca-Oxalat entging; bei den Ammoniumnitrat-Versuchen (V) ist diese Weiterzersetzung primär gebildeten sauren Calciumcitrat wohl irgendwie gestört, nicht um Mehrbildung handelt es sich, sondern Verzögerung des Zerfalls, dies Moment ist ja Grund der Ansammlung freier organischer Säuren überhaupt; wenn in der Literatur mehrfach von „Bildungsbedingungen“ gesprochen wird, so sind das nur die Bedingungen für ihre Anhäufung.

Auch das ganze Bild des Gärungsverlaufes spricht für jene Deutung: Das zuerst vorhandene gelöste organischsaure Calciumsalz kann doch eigentlich nur saures Calciumcitrat sein, die besondere Art der Entstehung bzw. Abscheidung des Calciumoxalats erfolgt aus einem in der Flüssigkeit gelösten Calciumsalz; ebenso spricht das Mengenverhältnis des entstandenen Oxalats zum Citrat gelegentlich in diesem Sinne, gerade in der Reihe mit Ammoniumnitrat (V) sinkt mit steigender Citratzahl die des Oxalats (g):

Pilz	III		IV		V	
	Oxalat	Citrat	Oxalat	Citrat	Oxalat	Citrat
2	26.88	0	(16.53)	2.05	16.60	15.72
4	24.62	0	28.82)	0	13.71	13.57

Um diese Frage auf eine sichere Basis zu stellen, war das Verhalten der Pilze gegen gelöste citronensaure Salze zu untersuchen. Es sind hier nur Versuche mit Pilz 2 aufgeführt. Ihr Ausfall entsprach völlig der Erwartung.

2. Umsetzung von Citraten in Oxalate.

Als alleinige Kohlenstoffquelle wurden in den Kulturflüssigkeiten Salze der Citronensäure geboten, Stickstoffverbindung und sonstige Nährsalze wie vorher. Sporenaussaat lieferte nach langsamer Keimung nach Wochen die charakteristischen hellbraunen Decken. Diese und alle folgenden Versuche nur bei Zimmertemperatur (20–22°).

a) Ammoniumcitrat (saures Salz, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) wurde von dem Pilz restlos in Ammoniumoxalat umgesetzt, die Kulturflüssigkeit lieferte bei der Verarbeitung nur noch Calciumoxalat. Aus je 3 g des Salzes (6-proz. Lösung) in g:

⁵⁾ Es sind hierunter nicht alle Pilze aufgeführt. Abrundung der Zahlen auf die 2. Dezimale. Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf Versuche, die wegen Infektion neu sterilisiert und später nachgeimpft wurden.

Alter (Tage)	Ca-Oxalat	Ca-Citrat	Pilzgewicht (Trockensubstanz)
53	2.042	o	0.205
60	1.601	o	0.160
153	1.770	o	0.092

b) Natriumcitrat (saures Salz $C_6H_5O_7Na_3$, je 2.5 g, 5-proz. Lösung) gab das gleiche Resultat (g):

Tage	Ca-Oxalat	Ca-Citrat	Pilzgewicht
50	1.003	o	0.153
64	0.452	o	0.144

Die anfangs lackmusrötenden farblosen Kulturflüssigkeiten verfärbten sich dabei tiefbraun (Pilzfarbstoff), infolge Entstehung von neutralem Salz werden sie deutlich alkalisch.

c) Calciumcitrat (wasserlösliches saures Salz, $(C_6H_7O_7)_2Ca$). Diese Versuche sind von besonderem Interesse, sie entsprechen den Verhältnissen, wie sie in kreide-haltigen gärenden Zuckerlösungen vorliegen dürften. Als bald nach Ausbildung der langsam heranwachsenden Pilzdecke begann bereits Abscheidung eines grauen, krystallinischen Salzes an Gefäßwänden und Mycel, genau wie in jenen Zucker-Kulturen. Das Salz war Calciumoxalat. Die Verarbeitung ergab (g):

Tage	Oxalat	Citrat
50	1.622	0.098
54	1.262	o

(Infolge Extraktion der Decken mit heißer Salzsäure sind ihre Gewichte hier wertlos.) In älteren Kulturen finden sich bei schwach alkalischer Reaktion reichlich große Körnchen von Calciumcarbonat, das Oxalat wird also z. T. weiter zersetzt.

Es ist hiernach kaum noch daran zu zweifeln, daß meine obige Annahme zutrifft, das Calciumoxalat der Zuckerversuche sich demnach aus saurem Citrat bildet, die Oxalsäure der Kulturen von *Aspergillus niger* also aus präexistierender Citronensäure entsteht. Bereits aus den Gärflüssigkeiten abgeschiedenes neutrales Calciumcitrat kann dieser Umwandlung nicht unterliegen; das sind die in obigen Versuchen gefundenen Reste.

3. Citronensäure-Auftreten in Kulturen bei Fehlen von Oxalsäure.

Wie die Ammoniumnitrat-Versuche zeigen, kann der Abbau des Citrats zu Oxalat aus irgendeinem Grunde recht unvollständig bleiben — mit der in der Literatur vielgenannten „Stickstoffquelle“ hat das wohl nichts zu tun, es spielen sicher andere Dinge (wie Wasserstoff-ionen-Konzentration u. dergl.) mit —, er kann aber auch völlig ausbleiben. Man erreicht das durch Verwendung einer anderen Pilzrasse. Das Ausschlaggebende ist hier somit die besondere Art des Organismus, gewisse Rassen bilden aus Citronensäure in der Regel keine Oxalsäure, hier kommt es in Zuckerlösungen somit zu einer Citronensäure-Gärung.

Zu den Vertretern dieser zweiten physiologischen Gruppe der *Aspergillus-niger*-Formen — den Citronensäure-Bildnern, im Gegensatz zu obigen Oxalsäure-Bildnern — gehört auch mein Pilz 8 (*Aspergillus niger japonicus*), ein typischer schwarz-

brauner *Aspergillus niger*, morphologisch völlig mit den Oxalsäure-Bildnern übereinstimmend und allein durch die genannte Eigentümlichkeit charakterisiert. Von den zahlreichen Versuchen führe ich nur einzelne Beispiele auf: Aus ca. 30 g Zucker wurden erhalten (g):

Tage	Oxalat	Citrat
30	0	18.06
42	0.340	20.10

Hier sind aus 30 g Zucker fast ebensoviel Citronensäure entstanden, als bei Pilz 2 aus 100 g Zucker an Oxalsäure. Versuch 2 soll zeigen, daß unter Umständen auch etwas Oxalsäure gebildet wird. Suhr⁶⁾ erhielt bei mir in kleineren Gärversuchen mit je 10 g Zucker (g):

Tage	Oxalat	Citrat
10	0	4.82
14	0	6.51
30	0	8.10

Bezeichnend für diesen Pilz ist somit das meist völlige Fehlen von Oxalsäure, und zwar unter genau den gleichen Bedingungen, wo Pilze vom Typ des Pilzes 2 nur oder fast ausschließlich gerade diese Säure erzeugten. Nach den obigen Erfahrungen ist übrigens keineswegs ausgeschlossen, daß auch bei Pilz 8 unter bestimmten Umständen teilweise Weiteroxydation der Citronensäure stattfinden kann, sind uns doch die Reaktionsbedingungen im einzelnen noch ziemlich dunkel; so konnte Suhr, l. c., unter anderen Verhältnissen tatsächlich beide Säuren erhalten, Daß aber der Effekt in erster Linie von den Eigenschaften des Pilzes, nicht dagegen von den Kulturbedingungen abhängt, brauche ich nach allem kaum besonders zu betonen.

Nach meiner Auffassung würde also dieser Pilz 8 deshalb keine Oxalsäure bilden, weil er die intermediäre Citronensäure in anderer Weise abbaut, er müßte sich demnach auch gegen ihm gebotene fertige Citrate anders verhalten wie Pilz 2. Die Prüfung dieser Frage fiel gleichfalls positiv aus.

4. Zersetzung von Citraten ohne Oxalsäure-Entstehung.

Diese Versuche liefen mit denen des Pilz 2 parallel, deren Gegenstück sie sind, der charakteristische Unterschied der beiden Pilztypen trat dabei schlagend hervor. Benutzt sind also dieselben Salze in gleichen Mengen und Konzentrationen (Vol. 50 und 100 ccm), auch alles übrige wie dort. Die Deckenbildung war hier mehrfach noch langsamer, nicht selten unvollständig.

Die auffälligste Erscheinung war zunächst, daß dieser Pilz selbst bei längster Kulturdauer (153 Tage) nie das ihm gebotene Salz ganz verbrauchte, stets blieben ansehnliche Mengen davon unzersetzt zurück. Die Deckengewichte waren ähnlich, doch zeigte sich Oxalsäure nur in minimalen Mengen oder überhaupt nicht. Einige Beispiele seien angeführt. Gefunden wurden (g):

Tage	Oxalat	Citrat	Pilzgew.
50	0.022	0.810	0.151
64	0	0.650	0.252
153	0	1.881	0.091

} aus 2.5 g saurem Natriumcitrat
} aus 3 g saurem Ammoniumcitrat

⁶⁾ H. Suhr, „Untersuchungen über Bildung organischer Säuren durch verschiedene Stämme von *Aspergillus niger*“, Dissertat., Hannover 1924.

Sehr hübsch war das Ergebnis bei Verwendung von saurem Calciumcitrat, das Pilz 2 oben schlankweg in Oxalat umsetzte. Auch unser Pilz 8 gedieh auf der Lösung, schied auch gleichfalls nach einiger Zeit aus derselben ein unlösliches Calciumsalz ab, dies war aber nicht grau gefärbt, sondern schneeweiß, es lag in körnigen, aus feinen mikroskopischen Nadeln bestehenden Massen am Boden, hing auch wohl den Mycelien an. Es war echtes, neutrales Calciumcitrat, das nach Verbrauch der disponiblen Säure des sauren Salzes durch den Pilz wieder aus der Lösung ausfällt. Die analytische Bestimmung der organischen Säuren bei Verarbeitung der Versuche ergab (in g):

Tage	Oxalat	Citrat	
50	0.004	1.855	aus 5 g Citronensäure (als saures Calciumsalz)
95	o	0.490	
120	o	0.615	aus 2.5 g Citronensäure (desgl.)
153	o	0.263	

Den angewandten 5 g Citronensäure (+ 1 H₂O) würden annähernd 6 g Ca-Citrat (gefällt: (C₆H₅O₇)₂Ca₃ + 4 H₂O) entsprechen, der Verbrauch des größten Teils derselben steht also fest. Auch hier sammelte sich in älteren Versuchen reichlich körniges Ca-Carbonat an, alte Kulturen brausen bei Extraktion mit Salzsäure stark auf; das freierwerdende Ca wird an Kohlensäure gebunden.

Interessant war der Befund bei einer alten, durch grauen Schimmel infizierten Kultur, die „der Wissenschaft wegen“ trotzdem verarbeitet wurde, hier fanden sich nach 54 Tagen = 0.498 g Oxalat neben 1.510 g Citrat (aus 5 g Citronensäure, als saures Ca-Salz), die Analyse zeigt hier die Verunreinigung an.

Damit ist also bewiesen, daß ein Fehlen von Oxalsäure auch in kreidehaltigen Zuckerlösungen von Pilz 8 mit seinem Unvermögen, aus Citronensäure bzw. Citraten jene Säure abzuspalten, zusammenhängt. Es erscheint also nur Citronensäure, ihr Zerfall beim Weiterverbrauch durch den Pilz muß in anderer Richtung erfolgen, vielleicht ergibt er, wie das Erscheinen von CaCO₃ andeutet, sogleich die Endprodukte (CO₂, H₂O). Die Frage der Beteiligung etwaiger Enzyme an diesen Vorgängen lasse ich hier außer acht, bislang fehlt es an Anhaltspunkten, die zu Folgerungen über die Verschiedenartigkeit etwaiger katalytischer Agenzien bei den beiden Pilztypen berechtigten könnten.

Der Einfluß der Acidität meiner Lösungen auf die hier beschriebenen Vorgänge konnte leider nicht näher verfolgt werden; daß Umschlagen der chemischen Reaktion störend wirkt, deuten die Versuche mit den Alkalisalzen ohne weiteres an. Bietet man den Pilzen von vornherein neutrale Citrate (alkalische Reaktion), so kommt es zu einer nur bescheidenen Entwicklung und Wirkung, der Umsatz steht alsbald still, bei beiden Pilzen bleibt reichlich Citrat unzersetzt; so fanden sich nach 60 Tagen (g):

Pilz	Oxalat	Citrat	Pilzgew.	
2	0.162	1.240	0.023	aus 2.575 Citronensäure (als Na-Salz)
8	o	1.714	0.031	

Die angewandte Säuremenge entspricht 2.135 g Ca-Citrat (gefällt), selbst Pilz 2 ließ jetzt also noch fast 1 g Säure unverändert zurück, die dürrtige Pilzentwicklung ergibt sich schon aus den Trockengewichten.

Gerade in der Anhäufung des alkalisch reagierenden Alkalicitrats dürfen wir auch wohl bei Pilz 8 den Grund des langsameren und auffälligerweise stets unvollständig bleibenden Verbrauchs der ihm als saure Salze gebotenen Citronensäure zu suchen haben. Pilz 2, welcher Oxalsäure erzeugt, zieht

hieraus einen offenbaren Vorteil; diese ersetzt die verzehrte Citronensäure, wirkt also dem vorzeitigen Alkalisichwerden der Flüssigkeit entgegen und ermöglicht ihm so völligen Verbrauch des Citrats. Bei Pilz 8 scheint ein solcher Ersatz der verzehrten Säure durch eine andere organische Säure nicht stattzufinden, etwa entstehende Kohlensäure leistet nicht das gleiche; in den gesondert verarbeiteten Kulturflüssigkeiten mit Ca-Citrat findet man wenig mehr als Reste der angewandten Nährsalze. Die in diesen Ca-Versuchen unvollständig bleibende Zersetzung hat natürlich ihren Grund in dem teilweisen Ausfallen neutralen Ca-Citrats.

Den Pilzen gebotene freie Citronensäure wird von beiden stets restlos verbraucht, ihre Entwicklung auf 1-proz. Lösung (mit Nährsalzen) war bei $\pm 20^{\circ}$ gleichfalls sehr langsam, doch ist der Nährwert keineswegs ganz gering; aus je 1 g Säure wurden im Mittel rund 20% Trockensubstanz erhalten, aus den Versuchen mit Alkalicitrat berechnen sich ungefähr bis zu 10% der angewandten Säure.

Die scheinbar recht hohen Zahlen für gebildete Oxalsäure bzw. ungenutztes Citrat repräsentieren doch immer nur einen Bruchteil des Kohlenstoffs der angewandten Säure, der Hauptanteil bleibt trotzdem für andere Verwendung (Pilzsubstanz, CO_2) frei. Selbst das Maximum des gefundenen Ca-Oxalats von 2.042 g aus 3 g Ammoniumcitrat (Pilz 2) verlangt theoretisch wenig mehr als ungefähr $\frac{1}{3}$ der Citronensäure; bei 1.881 g unangegriffen bleibenden Ca-Citrats kann der Pilz noch über ungefähr die Hälfte der Säure verfügen. Das sind aber die Maximalzahlen.

Als Zwischenstufe des oxydativen Zucker-Abbaues ist Citronensäure bekanntlich auch bei einigen anderen Pilzen (*Citromyces*, *Penicillium*) bereits nachgewiesen, kommt ebenfalls bei höheren Pflanzen — wo sie gelegentlich wohl durch Weinsäure, Äpfelsäure u. a. „vertreten“ werden kann — vor, im allgemeinen ist ihre Ansammlung (wie die von Oxalsäure) aber Ausnahme, meist zerfallen die intermediär im Stoffumsatz auftretenden Säuren alsbald wieder. In der Pilzgattung *Aspergillus* trifft man ausgesprochenes Säuerungsvermögen nur bei 3 von den untersuchten ca. 20 Arten, und allein bei den *Aspergillus-niger*-Formen scheint es in den beiden Richtungen, die auf Entstehung von Oxalsäure oder Citronensäure hinauslaufen, ausgebildet zu sein; auch im ersteren Falle ist aber Citronensäure das Primäre.

Hannover, im Juli 1924.

328. H. Kautzky und G. Herzberg: Über die Konstitution des Siloxens.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikal. Chemie und Elektrochemie.]

(Eingegangen am 12. Juli 1924.)

Die als „Oxydisilin“¹⁾ bezeichnete Verbindung Si_2OH_2 hat, wie aus den Ergebnissen dieser Arbeit hervorgeht, die Bruttozusammensetzung $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_4$. Die Strukturformel I hat sich hauptsächlich aus dem Verhalten des Oxydisilins gegenüber Halogenen ergeben. Auf Grund dieser Zusammensetzung wurde die Bezeichnung „Oxydisilin“ in die zutreffendere Siloxen abgeändert.

¹⁾ H. Kautsky, Z. a. Ch. 117, 209 [1921].