

**264. Richard Kuhn und Theodor Wagner-Jauregg:  
Geschwindigkeit der Oxydation von Zuckern durch Permanganat.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

In der Literatur der letzten Jahre finden sich zahlreiche Angaben über das Verhalten von Kohlenhydraten und verwandten Verbindungen gegen Kaliumpermanganat. Als besonders reaktionsfähig gelten die sogenannten  $\gamma$ -Zucker, die sich durch die Spannweite der Sauerstoff-Brücken von den stabileren, meist (1.4)-oxydischen Formen unterscheiden. Diese Angaben, die vielfach sogar zur Entscheidung von Konstitutionsfragen benützt werden, stützen sich lediglich auf qualitative Beobachtungen, die ohne genaue Berücksichtigung der Versuchsbedingungen leicht irreführen können. Es genügt auch durchaus nicht, Versuche mit wenigen Tropfen sehr verdünnter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung anzustellen, wenn keine Gewähr für absolute Reinheit der betreffenden Verbindung gegeben ist<sup>1)</sup>.

Im Bestreben, die Auffindung und Erforschung labiler Zucker-Modifikationen zu fördern, beschreiben wir ein Verfahren, das die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Zuckerarten quantitativ zu messen gestattet. Es beruht auf der Titration von Permanganat in Gegenwart von Zucker bei geringer Acidität. Wir lassen die Reaktion bei Anwesenheit von Phosphat-Gemischen vor sich gehen, um die bei der Oxydation stattfindende Aciditäts-Änderung zu verringern, und der  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der Zucker-Permanganat-Reaktion Rechnung zu tragen, die nach R. Kuhn und P. Jacob<sup>2)</sup> mit der  $p_{\text{H}}$ -Abhängigkeit der Mutarotations-Geschwindigkeit übereinstimmt. Die wichtigeren Zucker charakterisieren wir durch den „Zeitwert der Permanganat-Reaktion“, d. h. durch die Zeit in Minuten, die 5.00 g Hexose oder die äquivalente Menge Pentose bzw. Disaccharid braucht, um 20 ccm  $n_{10}^{\prime}$ - $\text{KMnO}_4$ , die in 100 ccm  $n_{25}^{\prime}$ -prim.-Phosphat-Phosphorsäure-Mischung (1:1) enthalten sind, bei 18° zu 25% zu reduzieren.

<sup>1)</sup> So geben W. N. Haworth und J. G. Mitchell, Soc. **123**, 301, und zwar S. 305 [1923], an, daß die aus permethyliertem Rohrzucker gewonnene Tetramethyl- $\gamma$ -fructose in neutraler Lösung nur wenige Tropfen sehr verdünnter  $\text{KMnO}_4$ -Lösung entfärbt. Beträchtliche Mengen  $\text{KMnO}_4$  werden erst auf Zusatz von Alkali rasch verbraucht, wenn man für Aufrechterhaltung der alkalischen Reaktion Sorge trägt. Diese Erscheinung wird von Haworth und Mitchell auf Enolisierung der Tetramethyl- $\gamma$ -fructose zurückgeführt. Besondere Reaktionsfähigkeit gegen  $\text{KMnO}_4$  kommt dem Spaltprodukt des Oktamethyl-rohrzuckers offenbar nicht zu, da in alkalischer Lösung alle Zucker mit  $\text{KMnO}_4$  schnell reagieren. Die Angaben der deutschen referierenden Literatur über die Permanganat-Reaktion von Derivaten der Rohrzucker-Fructose entsprechen den Originalangaben der englischen Autoren keineswegs. Siehe z. B. den Vergleich mit dem  $\delta$ -Aceto-*n*-butylalkohol, der auch in neutraler Lösung von  $\text{KMnO}_4$  sehr rasch oxydiert wird, bei M. Bergmann, B. **56**, 1227 [1923]. Der Aceto-butylalkohol reagiert ferner nach M. Bergmann und A. Miekeley, B. **55**, 1390, und zwar S. 1395 [1922], rasch mit Brom, während Tetramethyl- $\gamma$ -fructose aus Rohrzucker unter denselben Bedingungen nicht verändert wird (Soc. **123**, 301, und zwar S. 307 [1923]).

Auf Grund der bisherigen Literaturangaben ist es zweifelhaft, ob die durch die Spannweite der Sauerstoff-Brücken von den stabilen Hexosen unterschiedenen Zuckerarten allgemein mit  $\text{KMnO}_4$  besonders leicht reagieren.

<sup>2)</sup> Ph. Ch. **113**, 389, und zwar S. 411ff. und S. 428ff. [1924].

Zeitwerte der Permanganat-Reaktion  
für  $\alpha$ ,  $\beta$ -Gleichgewichts-Lösungen.

Maltose ..... 9.0	Arabinose ... 10.0	Mannose ..... 21.0
Fructose ..... 9.5	Galaktose .... 13.5	Glucose ..... 30.5
	Lactose ..... 34.0	

Beim Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zuckern wurde gefunden, daß die letzteren durchwegs rascher mit  $\text{KMnO}_4$  reagieren als die  $\alpha$ -Formen<sup>3)</sup>. Die Zeitwerte der Permanganat-Reaktion für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose verhalten sich wie 1.7:1. Bei Galaktose und Mannose ist dieses Verhältnis von gleicher Größenordnung. Bei Lactose ist der Unterschied geringer (für 5.0-proz. Lösung bei 20.5<sup>0</sup>),  $\alpha$ : $\beta$  wie 1.25:1. Von den stereoisomeren Formen der *l*-Arabinose reagiert gleichfalls die  $\beta$ -Form, als welche wir in Übereinstimmung mit C. S. Hudson<sup>4)</sup> die Modifikation von  $[\alpha]_D = +175^0$  bezeichnen, rascher als die Gleichgewichts-Lösung. Bei der Fructose, die sehr rasch mutarotiert, konnte kein die Versuchsfehler überschreitender Unterschied zwischen  $\beta$ - und  $\alpha$ , $\beta$ -Zucker festgestellt werden. Der Vergleich von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Mannose lehrt, daß die Reaktionsfähigkeit gegen Permanganat nicht in einfacher Weise durch die relative Stellung der Hydroxyl-Gruppen im Zucker-Molekül bedingt wird.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose werden nicht nur durch  $\text{KMnO}_4$ , sondern auch im tierischen Organismus verschieden rasch angegriffen. Das erste Stadium des Zucker-Abbaues, nämlich die Bildung von Milchsäure, erfolgt nach F. Laquer<sup>5)</sup> erheblich leichter aus  $\alpha$ - als aus  $\beta$ -Glucose.

Für Fructose wurde bei wechselnder Acidität (Phosphat-Puffer) ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit mit  $\text{KMnO}_4$  bei  $p_H =$  etwa 4 festgestellt. (Fig. 3.) Die früher<sup>6)</sup> auf Grund der Ermittlung von Entfärbungszeiten aufgestellte Kurve für die Permanganat-Reaktion (P.-R.) der Fructose konnten wir bei Anwendung der Titrationsmethode nicht bestätigen. Die Verschiedenheiten der nach beiden Methoden gewonnenen Ergebnisse führen wir darauf zurück, daß sich die Entfärbungsdauern bei verschiedenen  $p_H$  nicht ohne weiteres vergleichen lassen, da die Reduktion des Permanganats bei Beendigung der Reaktion bald bis zum 2-wertigen, bald nur bis zum 4-wertigen Mangan fortgeschritten ist<sup>7)</sup>.

Nach W. N. Haworth und J. Law<sup>8)</sup> soll reine Fructose in wäßriger Lösung  $\text{KMnO}_4$  nicht reduzieren, wohl aber, wenn man die Fructose eine

<sup>3)</sup> Die Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose haben schon E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch, Soc. **115**, 1410, Tab. I, IV und VII [1919], verglichen. Die gefundenen Unterschiede überschreiten nicht die Fehlergrenzen der angewandten Methode. Vor allem sind die Entfärbungsdauern für die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose dargestellten Gleichgewichts-Lösungen stark verschieden.

<sup>4)</sup> Am. Soc. **33**, 66, 72 [1909]. Siehe auch E. F. Armstrong, The Carbohydrates and the Glucosides, 4. Aufl., London 1924, S. 51; H. Pringsheim, Zuckerchemie, Leipzig 1925, S. 152. Nach C. S. Hudson ist das Spiegelbild der  $\alpha$ -*D*-Glucose als  $\alpha$ -*l*-Glucose zu bezeichnen.

<sup>5)</sup> H. **116**, 169 [1921], **122**, 26 [1922]; F. Laquer und P. Meyer, H. **124**, 211 [1923].

<sup>6)</sup> a. a. O., siehe Anm. 2.

<sup>7)</sup> Die Entfärbungsdauer gibt die Zeit bis zum Verschwinden der Permanganat-Farbe an. Bei Anwendung von Glucose ergab sich nach der Titrationsmethode innerhalb der Versuchsfehler dieselbe  $p_H$ -Kurve der Permanganat-Reaktion wie a. a. O. 2. Das  $p_H$ -Minimum liegt bei etwa 4.2.

<sup>8)</sup> Soc. **109**, 1320 [1916].

Zeitlang in saurer Lösung stehen läßt und nach dem Neutralisieren  $\text{KMnO}_4$  zusetzt. Die quantitative Prüfung dieser Angabe hat keinen Anhaltspunkt für die von den englischen Autoren angenommene Bildung einer  $\gamma$ -Fructose in der sauren Lösung ergeben. Die Zeitwerte der Permanganat-Reaktion (Z.-W. d. P.-R.) sind bei übereinstimmendem  $\text{pH}$  unabhängig davon, ob die Fructose der Einwirkung von Säure ausgesetzt war oder nicht. Die abweichenden Angaben der Literatur<sup>9)</sup> führen wir auf Außerachtlassung der starken  $\text{pH}$ -Abhängigkeit der Reaktion, auf unscharfe Neutralisation, zurück.

Anders liegen die Verhältnisse bei Vorbehandlung der Zucker mit Alkalien. Schon E. F. Armstrong und Th. P. Hilditch<sup>10)</sup> geben an, daß mit Alkali gestandene Zuckerlösung nach dem Neutralisieren  $\text{KMnO}_4$  rascher entfärbt als ohne Vorbehandlung, und sie führen dies auf Enolisierung zurück. Den von Armstrong und Hilditch beschriebenen Effekt konnten wir in quantitativen Versuchen bestätigen. Er läßt sich nicht auf die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Fructose, Glucose und Mannose zurückführen (Lobry-de-Bruyn-Reaktion), da auch der mit  $\text{KMnO}_4$  am raschesten reagierende Zucker, nämlich die Fructose, durch Einwirkung von verd. Alkali eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit erfährt. Würde die Erscheinung im Sinne von Armstrong und Hilditch ausschließlich auf der Bildung von Enol-Molekülen des Zuckers beruhen, so wäre zu erwarten, daß der Permanganat-Wert der neutralisierten Lösung allmählich auf den Normalwert zurückgeht. Beim Stehen der neutralisierten Lösung beobachteten wir jedoch nur eine geringe Zunahme des Zeitwertes der Permanganat-Reaktion, die nur etwa  $\frac{1}{6}$  der durch das Alkali bewirkten Abnahme betrug. Die für die Änderung des Verhaltens gegen  $\text{KMnO}_4$  verantwortliche Veränderung der Fructose in alkalischer Lösung ist also zum größten Teil irreversibel.

Von der von O. Warburg und M. Yabusoe<sup>11)</sup>, wie von O. Meyerhof und K. Matsuoka<sup>12)</sup> untersuchten Oxydation der Fructose durch molekularen Sauerstoff unterscheidet sich die Permanganat-Oxydation der Fructose dadurch, daß sie auch in Abwesenheit von Phosphat vor sich geht, und daß bei gleichbleibendem  $\text{pH}$  mit steigender Phosphat-Konzentration die Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu-, sondern im Gegenteil erheblich abnimmt.

Mit Hilfe unserer Methode haben wir versucht, einen Beitrag zur Kenntnis der im Rohrzucker enthaltenen Form der Fructose zu liefern. Mit Saccharase rasch gespaltene Rohrzucker-Lösungen ergaben nach Unterbrechung der Enzymwirkung nur geringe Abnahmen der Zeitwerte für die Permanganat-Reaktion, die durch die Mutarotation der, bei der Hydrolyse entstandenen  $\alpha$ -Glucose bedingt waren. Würden bei der enzymatischen Inversion nennenswerte Mengen freier amylen-oxydischer,  $\text{KMnO}_4$  besonders leicht reduzierender Fructose auftreten, so wäre nach Unterbrechung der Hydrolyse eine erhebliche Zunahme des Zeitwertes der Permanganat-Reaktion zu erwarten. Wir schließen, daß entweder zwischen der gewöhnlichen und der im Rohrzucker enthaltenen Fructose in bezug auf die Permanganat-Reaktion kein Unterschied besteht, oder daß die Umlagerung der letzteren so rasch erfolgt, daß ihr intermediäres Auftreten nicht nachgewiesen werden kann.

<sup>9)</sup> siehe auch E. F. Armstrong, *The Carbohydrates and the Glucosides*, 4. Aufl., London 1924, S. 91 ff.

<sup>10)</sup> a. a. O., Anm. 3.

<sup>11)</sup> *Bio. Z.* **146**, 380 [1924].

<sup>12)</sup> *Bio. Z.* **150**, 1 [1924].

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Bestimmung des Zeitwertes.

5.0 g Hexose, bzw. die äquivalente Menge anderer Zuckerarten, werden mit 10 ccm  $m/_{15}$ -Phosphorsäure, 10 ccm  $m/_{15}$ -prim.-Kaliumphosphat- und 20 ccm  $n/_{10}$ - $KMnO_4$ -Lösung zu 100 ccm gelöst<sup>13)</sup>. Nach gemessenen Zeiten läßt man 10 ccm des Reaktionsgemisches in 15 ccm  $m/_{15}$ -Phosphorsäure-prim.-Phosphat-Mischung (1:1) + 1 ccm 10-proz. KJ-Lösung einfließen und titriert das ausgeschiedene Jod mit  $n/_{50}$ -Thiosulfat und Stärke als Indicator. Die entfärbte Lösung bläut infolge der Auflösung geringer Mengen von Braunstein bald nach<sup>14)</sup>, doch ist die Umsetzung nach etwa 3 Min. beendet. Durch den Jodkalium-Zusatz wird die Oxydation des Zuckers sofort zum Stillstand gebracht; läßt man z. B. eine Probe des Reaktionsgemisches mit der phosphorsäurehaltigen KJ-Lösung 20 Min. stehen, so ergibt sich genau dieselbe Jodmenge, die in einer zweiten, gleichzeitig entnommenen und mit KJ- + Phosphat-Gemisch versetzten Probe bei sofortiger Titration gefunden wird. Unter unseren Versuchsbedingungen findet zwar durch Braunstein und Mangano-manganite eine äußerst langsame Oxydation der Zucker statt; die beim Vermischen der permanganat-haltigen Zucker-Lösung mit KJ nicht sofort in Lösung gehende Menge der 4-wertigen Mn-Verbindungen ist jedoch so gering, daß sie keine meßbare Nach-Oxydation des Zuckers bewirkt. Durch Anwendung des angegebenen Phosphat-Gemisches wird erreicht, daß die Mutarotation der Zucker noch annähernd mit der in bezug auf die Acidität minimalen Geschwindigkeit verläuft. Der Zusatz weiterer Phosphat-Mischung zur Jodkalium-Lösung ist zur raschen Auflösung des ausgefallenen Braunsteins erforderlich.

Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf des Permanganat-Verbrauches führen wir folgende Zahlen an:

2.53 % $\alpha, \beta$ -Glucose, bei 18°.		6.3 % $\beta$ -Fructose, bei 18°.	
Zeit (Min.)	Verbr. $KMnO_4$ in ccm $n/_{50}$ - Thiosulfat für 10 ccm Reaktionsgemisch	Zeit (Min.)	Verbr. $KMnO_4$ in ccm $n/_{50}$ - Thiosulfat für 100 ccm Reaktionsgemisch
11.5	0.52	4.0	1.58
22.5	0.97	11.0	4.44
32.0	1.37	18.0	6.64
43.0	1.83	24.0	7.70
52.5	2.16	43.0	8.56
64.0	2.65	59.5	8.67

Die mit 0.277-n. Gleichgewichts-Lösungen verschiedener Zucker bei 18° ausgeführten Versuche sind in Fig. 1 zusammengestellt. Beachtenswert ist der Unterschied im Reaktionsverlauf bei den Mono- und Disacchariden. Fig. 2 bringt den Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucose zum Ausdruck.

Die für den Verbrauch von 25 und 50 % des angewandten Permanganats erforderlichen Zeiten gehen aus der folgenden Tabelle hervor. Bei Glucose und Lactose wurden die Gleichgewichts-Lösungen sowohl aus der  $\alpha$ -, wie aus der  $\beta$ -Form dargestellt. Die Übereinstimmung der Reduktionswerte für die auf beide Arten gewonnenen  $\alpha, \beta$ -Mischungen bürgt dafür, daß der Reinheits-

<sup>13)</sup> Gegen Ende der Reaktion findet Abscheidung von Mangano-manganiten statt. Der Zeitpunkt ist je nach der Natur des angewandten Zuckers und der Acidität der Lösung verschieden.

<sup>14)</sup> Die Hauptmenge des Braunsteins setzt sich sofort um.

grad der angewandten Zucker zum Zweck der Feststellung von Unterschieden zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen bezüglich des Zeitwerts der Permanganat-Reaktion genügte.

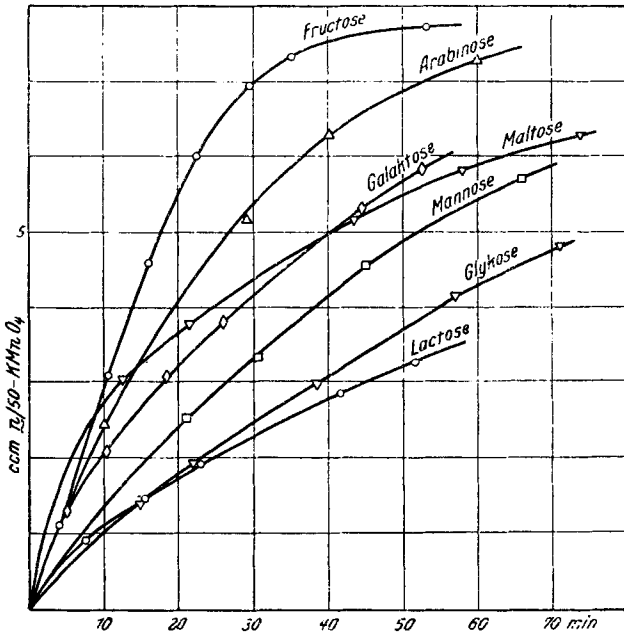


Fig. 1.

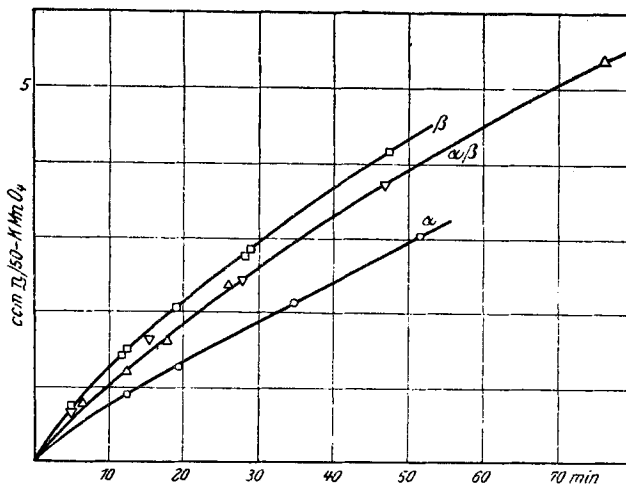


Fig. 2.

Temp.	Konz.	Zucker	Zeit (Min.) für					
			25 % Umsatz			50 % Umsatz		
			Modifikation			Modifikation		
$\alpha$	$\alpha, \beta$	$\beta$	$\alpha$	$\alpha, \beta$	$\beta$			
20.5°	5.0 % (0.138-n.)	Lactose	74	63	—	—	—	—
18.0°	10.0 %	„	—	63	59	—	153	144
19.6°	5.0 %	Glucose	41	29	—	90	72	—
18.0°	5.0 %	„	—	29	25	—	72	66
18.0°	2.5 %	„	—	31	—	—	85	—
18.0°	5.0 %	Mannose	—	21	14	—	53	44
18.0°	5.0 %	Galaktose	21	14	—	51	40	—
18.0°	4.19 %	Arabinose	—	10.5	9.5	—	27.5	25.0
18.0°	5.0 %	Maltose	—	37	31	—	—	—
18.0°	10.0 %	„	—	9	—	—	42	—
18.0°	5.0 %	Fructose	—	9.5	9.5	—	19.5	19.5
18.0°	2.5 %	„	—	17	17	—	33	33
18.0°	1.25 %	„	—	30	30	—	68	68
18.0°	0.62 %	„	—	50	50	—	—	—

2. Vorbehandlung mit Säure und Alkali.

Unter den Bedingungen der Zeitwerts-Bestimmung wurden in 15 Min. reduziert durch

- Fructose . . . . . 43 % d. angew.  $KMnO_4$
- Fructose 2 Stdn. in  $n/10$ - $H_2SO_4$  gestanden u. neutralisiert . . 44 % d. angew.  $KMnO_4$
- Fructose 1 Stde. in  $n/10$ - $NaOH$  gestanden u. neutralisiert . . 62 % d. angew.  $KMnO_4$
- Fructose  $1/2$  Stde. in  $n/100$ - $NaOH$  gestanden u. neutralisiert . 49 % d. angew.  $KMnO_4$
- Fructose 4 Stdn. in  $n/100$ - $NaOH$  gestanden u. neutralisiert . 56 % d. angew.  $KMnO_4$
- Fructose 4 Stdn. in  $n/100$ - $NaOH$  gestanden u. nach d. Neutralisation noch 17 Stdn. gestanden 54 % d. angew.  $KMnO_4$

Vor Zusatz des  $KMnO_4$  wurden alle Lösungen wie bei der Zeitwerts-Bestimmung mit  $m/15$ - $H_3PO_4$  +  $m/15$ - $KH_2PO_4$  (1:1) auf  $pH =$  etwa 2.3 gebracht.

3. Einfluß der  $H^+$ -Ionen- und Phosphat-Konzentration.

Für die in Fig. 3 dargestellte  $pH$ -Kurve der Fructose-Oxydation durch  $KMnO_4$  wurden Mischungen von *prim.* und *sek.* Phosphat, bzw. von *prim.* Phosphat und Phosphorsäure zur Einstellung des gewünschten  $pH$  verwendet. Bei der Stopung wurde, unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Lösung, jeweils so viel  $H_3PO_4$  angewandt, daß sich die Umsetzung mit  $KJ$  in einem Gemisch von *prim.*-Phosphat-Phosphorsäure (1:1) vollzog.

In 15 Min. wurden vom angewandten  $KMnO_4$  reduziert (Bedingungen der Zeitwerts-Bestimmung) durch

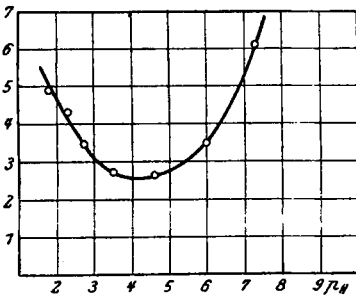


Fig. 3.

Abzissen:  $pH$ .  
 Ordinaten: Unter den Bedingungen der Zeitwerts-Bestimmung nach 15 Min. verbrauchtes  $KMnO_4$  in %.

Fructose in destilliertem H <sub>2</sub> O (pH etwa 6) . . . . .	47 %
„ „ 0.04-n. Phosphat-Gemisch von pH 5.9 . . . . .	34 %
„ „ 0.04-n. „ „ pH 4.1 . . . . .	25 %
„ „ 0.60-n. „ „ pH 5.9 . . . . .	18 %

Bei p<sub>H</sub> = 5.9 ist also die Reaktionsgeschwindigkeit in 0.60-n. Phosphat-Lösung geringer als im p<sub>H</sub>-Minimum für 0.04-n. Phosphat-Mischung.

4. Rohrzucker-Inversion durch Saccharase.

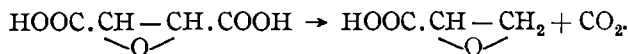
Beispiel: 5.1 g Rohrzucker wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm *m*/<sub>15</sub>-KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> und 5 ccm Saccharase (± 0° = 0.17 Min.) versetzt. Nach 11.5 Min. füllten wir mit 10 ccm 8-proz. Sublimat-Lösung + 5 ccm *n*/<sub>5</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 10 ccm *n*/<sub>10</sub>-KMnO<sub>4</sub> auf 50 ccm auf und versetzten zur Titration 10 ccm des Reaktionsgemisches mit 15 ccm *m*/<sub>15</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 1:1 + 1 ccm 50-proz. KJ-Lösung. Durch den Zusatz des Mercurichlorids wurde die Enzymwirkung sofort sistiert, wie ein Vergleich von zwei Proben zeigte, von denen die eine mit 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, die andere mit dem gleichen Volumen HgCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt und nach mehrstündigem Stehen polarisiert wurde. Es ergab sich dabei, daß 31.7 % des angewandten Rohrzuckers hydrolysiert waren. Der Zeitwert der Permanganat-Reaktion betrug sofort nach Zugabe des HgCl<sub>2</sub> 37 Min., nach 4-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur 34 Minuten.

**265. Richard Kuhn und Friedrich Ebel:  
Einwirkung von Hefe auf Glycidsäuren.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

Im Anschluß an unsere Untersuchung „Über neuartige Umkehr-Erscheinungen“<sup>1)</sup> haben wir das Verhalten von *trans*- und *cis*-Äthylenoxyd- $\alpha$ , $\beta$ -dicarbonsäure, sowie das Verhalten der Äthylenoxydmonocarbonsäure gegen Hefe geprüft. Im Hinblick auf die Ansichten C. Neubergs<sup>2)</sup> über den Mechanismus der alkoholischen Gärung war vor allem die Untersuchung der mit der Brenztraubensäure isomeren Glycidsäure von Interesse. Es war denkbar, daß der enzymatische Abbau der Glycidsäuren, dem rein chemischen Abbau entsprechend, zu Kohlensäure und dem nächst niedrigen Aldehyd führt.

Durch untergärende Hefe der Löwenbräu-A.-G., München, wurden aus *cis*- und *trans*-Glycid-dicarbonsäure genau gleiche CO<sub>2</sub>-Mengen abgespalten. Äquimolekulare Lösungen von Brenztraubensäure lieferten unter denselben Bedingungen 2–4-mal mehr Kohlensäure. Dasselbe Geschwindigkeitsverhältnis ergab sich bei Anwendung von Trocken-Hefe und von Macerations-Säften, die nach Lebedew bereitet waren. Die angewandten Dicarbonsäuren scheinen unter dem Einfluß der Hefe-Fermente nur 1 Mol. Kohlendioxyd abzugeben:



<sup>1)</sup> B. 58, 919 [1925].

<sup>2)</sup> vergl. den zusammenfassenden Vortrag B. 55, 3624 [1922].