

Fructose in destilliertem H ₂ 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_H = 5.9 ist also die Reaktionsgeschwindigkeit in 0.60-n. Phosphat-Lösung geringer als im p_H-Minimum für 0.04-n. Phosphat-Mischung.

4. Rohrzucker-Inversion durch Saccharase.

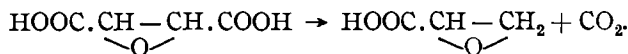
Beispiel: 5.1 g Rohrzucker wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm *m*/₁₅-KH₂PO₄ und 5 ccm Saccharase (± 0° = 0.17 Min.) versetzt. Nach 11.5 Min. füllten wir mit 10 ccm 8-proz. Sublimat-Lösung + 5 ccm *n*/₅-H₃PO₄ + 10 ccm *n*/₁₀-KMnO₄ auf 50 ccm auf und versetzten zur Titration 10 ccm des Reaktionsgemisches mit 15 ccm *m*/₁₅-H₃PO₄:KH₂PO₄ = 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. Na₂CO₃, die andere mit dem gleichen Volumen HgCl₂-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 HgCl₂ 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“¹⁾ haben wir das Verhalten von *trans*- und *cis*-Äthylenoxyd- α , β -dicarbonsäure, sowie das Verhalten der Äthylenoxydmonocarbonsäure gegen Hefe geprüft. Im Hinblick auf die Ansichten C. Neubergs²⁾ 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 CO₂-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:



¹⁾ B. 58, 919 [1925].

²⁾ vergl. den zusammenfassenden Vortrag B. 55, 3624 [1922].

Es ist uns zwar nicht gelungen, kleine Mengen von Glycid-monocarbonsäure neben viel Glycid-dicarbonsäure nachzuweisen, doch sprechen für die aufgestellte Gärungsgleichung die folgenden Umstände: 1. Glycid-monocarbonsäure wird von den untersuchten Hefen nicht angegriffen. 2. Im Gärgut der Glycid-dicarbonsäuren läßt sich kein Acetaldehyd nachweisen.

Beschreibung der Versuche.

Substrate: *trans*- und *cis*-Äthylenoxyd-dicarbonsäure nach dem früher angegebenen¹⁾ Verfahren. Glycidsaures Kalium nach K. Freudenberg³⁾. Brenztraubensäure (C. A. F. Kahlbaum), im Vakuum destilliert. Oxy-maleinsäure nach L. J. Simon⁴⁾.

Angewandt wurden die Kaliumsalze, hergestellt durch Neutralisieren der Säure-Lösungen mit Kaliumhydroxyd gegen Lackmus. Vor Zusatz der Hefe wurde mit Essigsäure auf den Umschlagspunkt von Methylrot angesäuert. Die freien Glycid-dicarbonsäuren waren in wäßriger Lösung infolge zu großer Wasserstoff-ionen-Konzentration gegen die von uns untersuchten Hefen beständig. Die Versuche wurden mit 1–3-proz. Lösungen der Substrate (auf freie Säure berechnet) ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Gär-Geschwindigkeit in diesem Konzentrationsbereich unabhängig ist von der Verdünnung. Die weiter unten angeführten Zahlen beziehen sich auf äquimolare Mengen, nämlich 0.50 g Brenztraubensäure, 0.75 g Glycid-dicarbonsäure bzw. Oxy-maleinsäure und 0.72 g glycidsaures Kalium in 50 ccm Wasser bei 18°.

Hefen: Zu obigen Ansätzen je 3 g Frisch-Hefe oder 1 g Trocken-Hefe oder 10 ccm Macerations-Saft 1:3.

Die Gärkölbchen wurden während der Reaktion dauernd geschüttelt, die entbundene Kohlensäure über CO₂-gesättigtem Wasser in Azotometern aufgefangen. Von unseren Versuchen stellen wir in der folgenden Tabelle einige Beispiele zusammen. Die Zahlen bedeuten ccm Kohlendioxyd nach den jeweils angegebenen Zeiten.

	Löwenbräu- Hefe I (10 Stdn.)	Löwenbräu- Hefe II (16 Stdn.)	Löwenbräu- Trocken-Hefe (16 Stdn.)	Macerations- Saft (12 Stdn.)
<i>trans</i> -Glycid-dicarbonsäure	12.0	6.0	2.0	1.2
<i>cis</i> -Glycid-dicarbonsäure	—	6.0	—	—
Glycidsäure	0.0	0.0	0.0	0.0
Brenztraubensäure	26.5	27.0	6.0	2.0
Oxy-maleinsäure	—	66.5	—	—

Die Selbstgärung der angewandten Hefen wurde in jedem Falle gleichzeitig ermittelt und berücksichtigt. Kontrollversuche mit durch Erhitzen abgetöteter Hefe ließen keine CO₂-Entwicklung erkennen. Mit obergäriger Hefe der Sinner-A.-G. reagierten weder Brenztraubensäure noch die Glycidsäuren.

¹⁾ B. 47, 2027 [1914].

³⁾ C. r. 137, 855 [1903]; das Verhalten gegen Hefe wurde untersucht von C. Neuberg und L. Tir, Bio. Z. 32, 330 [1911]; C. Neuberg und L. Karczag, Bio. Z. 36, 72 [1911]; B. 44, 2477 [1911]; P. Mayer, Bio. Z. 50, 283 [1913]; C. Neuberg und G. Gorr, Bio. Z. 154, 495 [1924].

Prüfung auf Acetaldehyd: 4 g *trans*-Glycid-dicarbonsäure wurden unter den oben angegebenen Bedingungen mit 20 g gut ausgewaschener frischer Löwenbräu-Hefe 20 Stdn. bei 30° der Gärung überlassen. Da bei der Unbeständigkeit der Glycid-säuren gegen heißes Wasser der Aldehyd nicht nach C. Neuberg aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden konnte, leiteten wir einen langsamen, mit KMnO_4 gewaschenen Luft-Strom durch das Gärgut, der etwa entstandenen Aldehyd mit sich führen sollte. Die Vorlage war mit 40 ccm eisgekühltem Wasser beschickt. Die Prüfung auf Acetaldehyd fiel sowohl mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin als auch mit der weit empfindlicheren Probe von Rimini vollkommen negativ aus.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. R. Willstätter danken wir für die wohlwollende Unterstützung, die er unseren Versuchen zu Teil werden ließ.

266. Walter Hückel: Die raumisomeren Formen des Dekahydro-naphthalins.

[Aus d. Allgem. chem. Univ.-Laborat. Göttingen]

(Eingegangen am 29. Mai 1925.)

Vor einiger Zeit erschien eine Arbeit von Eisenlohr und Polenske¹⁾, die sich mit der Feststellung der physikalischen Konstanten des Dekalins beschäftigt. Ihre Ergebnisse weisen ganz erhebliche Unstimmigkeiten mit den von mir im Verlaufe meiner Arbeiten²⁾ gewonnenen Resultaten auf.

Eisenlohr und Polenske stellten ihr *cis*-, wie ihr *trans*-Dekalin auf zwei verschiedene Weisen dar: Aus den Semicarbazonen der entsprechenden β -Dekalone nach der Methode von Wolff, und aus den Oktalinen³⁾ durch katalytische Hydrierung. *cis*- und *trans*-Oktalin waren aus den bekannten Dekalolen (*cis*-Dekalol vom Schmp. 105°, *trans*- vom Schmp. 75°) durch Wasser-Abspaltung mit Kaliumbisulfat gewonnen worden. Die als Konstanten für das *cis*- und *trans*-Dekalin angegebenen Wertepaare stimmen unter sich sehr gut überein.

Den Eisenlohrenschen Werten für das *cis*-Dekalin stehen mehrere andere Werte gegenüber, für die bereits eine Zusammenstellung gegeben worden ist⁴⁾. Daß beim Vergleich das von Eisenlohr beanstandete, nach Clemmensen gewonnene Präparat auszuschneiden hat, ist vor allem auf Grund der von Roth und Lassé⁵⁾ bestimmten Verbrennungswärme sicher, die auf sauerstoffhaltige Verunreinigungen hinweist. Im übrigen stimmen alle Werte für das *cis*-Dekalin untereinander so weit befriedigend überein, daß eine Kontrolle vorläufig nicht dringend erscheint.

Um so notwendiger erscheint aber eine Nachprüfung beim Vergleich der Konstanten von verschiedenen Präparaten des *trans*-Dekalins. Hier weichen auch die nach der gleichen Methode von Eisenlohr und von mir aus Oktalin dargestellten Präparate in ihren Konstanten weit voneinander ab:

trans-Dekalin. Hückel: d_4^{20} 0.8695 n_D^{20} 1.46958,

trans-Dekalin. Eisenlohr: d_4^{20} 0.8820 $n_{H_e}^{20}$ 1.47442.

¹⁾ B. 57, 1639 [1924].

²⁾ A. 441, 1 [1925].

³⁾ Die Bezeichnung „Oktalin“ für Oktahydro-naphthalin, die in die Reihe Dialin, Tetralin, Dekalin sich einfügt, scheint mir dem Ausdruck „Dekalen“ vorzuziehen zu sein; vergl. Borsche und Lange, A. 484, 223 [1923].

⁴⁾ A. 441, 45 [1925].

⁵⁾ A. 441, 48 [1925].