

4. Cellulose.

Über die Konstitution der Cellulose ist schon sehr viel gearbeitet, und noch mehr geschrieben worden. Ich brauche auf die zahlreichen älteren Theorien über Celluloseaufbau hier nicht einzugehen, da sie heute als überholt gelten dürfen und ihre Geschichte und Entwicklung kürzlich von zwei Seiten trefflich geschildert worden sind: von E. Heuser in seinem Lehrbuch der Cellulosechemie³⁰⁾ und durch H. Hibbert im Journal of Industr. and Engineering Chemistry³¹⁾.

Die Cellulose läßt sich durch Säurehydrolyse fast quantitativ in Glucose verwandeln, wie Willstätter und Zechmeister³²⁾, E. Heuser und Boedecker³³⁾ und G. W. Monier-Williams³⁴⁾ gezeigt haben. Dagegen ist es viel schwieriger, den Abbau der Cellulose bei gut charakterisierten Zwischenstufen festzuhalten. Bis heute ist das einzige sicher einheitliche Zwischenprodukt, das man isolieren konnte, die Cellobiose geblieben, die Franchimont in Form des Acetates aus Cellulose durch sog. Acetolyse vor längerer Zeit zum ersten Male herstellte. Die Acetolyse führten Franchimont sowie später Ost, Skraup und Schliemann u. a. mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure aus. Die Ausbeute an Cellobioseacetat, die bei der Acetolyse erhalten wird, ist jedoch weit von der theoretisch möglichen entfernt; nimmt man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor, so kann man 37–43%, bei 105° nur etwa 15% derjenigen Cellobioseacetatmenge isolieren, die man theoretisch erhalten könnte, wenn die Cellulose ganz aus Cellobioseresten bestehen würde.

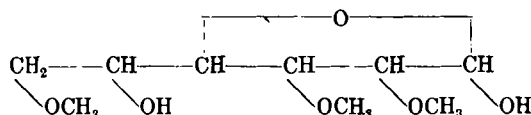
Da nun die Bedingungen der Acetolyse derartige sind, daß hierbei ohne Zweifel ein Teil der bereits gebildeten Cellobiose weiter in Glucose zerfällt, und nur unter Berücksichtigung dieses Anteils etwas über die in der Cellulose vorkommende Menge von Cellobiose ausgesagt werden kann, so habe ich folgende Versuche durchgeführt. Es wurde Oktacetylcellobiose unter den gleichen äußeren Bedingungen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt wie Cellulose selbst. Hierbei fanden wir, daß bei 105° Reaktionstemperatur und einer Hydrolysendauer von 1/2 Minute 70% Acetylcellobiose zerstört werden, und da man unter denselben Reaktionsbedingungen aus Cellulose 15% Acetylcellobiose gewinnt, so können diese konsequenterweise höchstens auch nur 30% der in der Cellulose vorgebildeten Cellobiose repräsentieren. Dies führt zum Schluß, daß in der Cellulose mindestens gegen 50% Cellobiose vorgebildet sein müssen. Diese Zahl bedeutet einen unteren Schwellenwert, einen Minimalwert; der wirkliche Prozentgehalt der Cellulose an Cellobioseresten kann nicht kleiner sein, sehr wohl aber größer, sofern nämlich die Acetolyse der Cellulose noch anderen Störungen ausgesetzt ist als diejenige der Cellobiose.

Auf ähnlichem Wege ist kurz nach uns K. Freudenberg zu demselben Resultat gekommen; er fand, daß in der Cellulose im Minimum 50–60% Cellobiose enthalten sind.

Leider gibt auch die Acetylhydromidspaltung, die für die Konstitutionserforschung der Stärke so ausgezeichnete Dienste geleistet hatte, bei der Cellulose unbefriedigende Resultate. Erst bei etwa 30–40° tritt der Umsatz ziemlich schnell ein und man erhält dabei neben sehr wenig Acetobromglucose hauptsächlich Acetobromcellobiose, indessen ist die Ausbeute schlecht, und der Verlauf der Acetylhydromidspaltung für die Beurteilung des Celluloseaufbaues daher von geringem Wert.

Die Spaltung der methylierten Cellulose, die von verschiedenen Seiten experimentell bearbeitet worden ist, hat bisher ebenfalls wenig positive Resultate gefördert. Meistens sind amorphe Abbauprodukte erhalten worden, deren Zusammensetzung wenig aussagt, und die keine Gewähr für Einheitlichkeit bieten. Wenn irgendwo, so ist in der Zuckergruppe ein grenzenloses Mißtrauen gegen jeden amorphen Körper berechtigt; in Mischungen können sich die Eigenschaften der Komponenten bis zur Unkenntlichkeit verwechseln, und eine Trennung der Bestandteile wird fast unmöglich. Ich habe kürzlich bei Gelegenheit der Synthese kristallisierter Gerbstoffe ein drastisches Beispiel dieser Art aufgefunden³⁵⁾.

Auch die durch Hydrolyse methylierter Cellulose gewonnene kristallisierte Trimethylglucose



wird leider in geringer Menge erhalten.

Die Verbrennungswärme der Cellulose beträgt für 1 g 4183 cal; sie ist somit gleich hoch wie diejenige der Stärke. Weiter oben ist auseinander gesetzt worden, daß eine Verbindung, deren Molekel einzig aus einer Kette glucosidisch aneinandergeketteter Glucosereste besteht, theoretisch eine so große Verbrennungswärme nicht besitzen darf. Man wird darum auch bei der Cellulose die Kettenformel zugunsten einer Anhydridformel aufgeben müssen.

Tatsächlich verhält sich die Cellulose auch wie ein polymerer Anhydrozucker; so gibt sie wie die polymeren Amylosen, wie Stärke, Glycogen und Inulin mit Natriumhydroxyd eine Additionsverbindung. Diese entsteht z. B. bei der täglich technisch durchgeführten Mercerisation der Baumwolle. Man hat bis zum heutigen Tage darüber diskutiert, ob bei der Mercerisation eine Addition oder Adsorption der Natronlauge an Cellulose stattfindet. Brieggs, Thiess, Hübner und Telscher, Leighton, Miller sprachen sich für die Adsorptionstheorie aus, Mercer, Thiele, Gladstone, Vieweg, Cross und Bevan, Haupt für das Vorliegen chemischer Additionsverbindungen. Ich selbst muß mich der letzteren Auffassung anschließen, denn einmal bestätigten unsere eigenen Versuche die Angaben von Gladstone und Vieweg, daß aus genügend konzentrierter Natronlauge von Cellulose immer gleich viel Natronlauge aufgenommen wird, so viel als der Formel $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH}$ entspricht, und dann sprechen auch Analogiegründe dafür; denn die Alkali Amylosen, Alkalistärke und Alkaliiulin sind sicher richtige Molekülverbindungen dieser Anhydrozucker mit NaOH, und die Cellulose wird sich daher wohl ähnlich verhalten.

Wenn Cellulose aus verdünnter Natronlauge weniger Natriumhydroxyd aufnimmt, so ist dies nichts Befremdendes, denn die Alkalicellulose teilt mit sehr vielen anderen Molekülverbindungen die Eigenschaft, durch die Gegenwart von viel Wasser ganz oder teilweise in die Komponenten zu dissoziieren.

Die Zusammensetzung der Natriumhydroxydcellulose ist also $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10} \cdot \text{NaOH})_x$ und dieser Umstand, zusammen mit der an den polymeren Amylosen, der Stärke und dem Inulin abgeleiteten Erfahrung, daß von polymeren Anhydrozuckern 1 Mol NaOH pro Grundkörper aufgenommen wird, besagt, daß die Cellulose eine polymere Form eines Bioseanhydrids $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ist, als welches nur Anhydrocellobiose in Frage kommt. Die Celluloseformel ist darum zunächst zu schreiben $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_x$.

Da die Verbrennungswärme der Cellulose gleich groß ist wie diejenige der Stärke, so kann aus analogen Gründen, wie sie bei der Stärke entwickelt worden sind, für die Cellulose mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß das Cellobioseanhydrid in ihr auch in niedrigem Polymerisationszustand vorliegt. R. O. Herzog und W. Janke haben dann aus dem Röntgendiagramm der Cellulose berechnen können, daß der Grundkörper, dessen Symmetrie im Cellulosekristall immer wiederkehrt, die Größe $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2$ besitzt. Daraus wäre der Schluß zu ziehen, daß das Cellulosemolekül ein dimeres Cellobioseanhydrid $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10})_2$ darstellt. Auf jeden Fall darf der Polymerisationsgrad als klein angesehen werden.

Die Cellulosefaser fasse ich — ähnlich wie das Stärkekorn — als einen aus polymeren Cellobioseanhydridkomplexen aufgebauten Kristall auf. Die den Kristall zusammenhaltenden Kristallvalenzkräfte sind so groß, daß sie nahe an jene Valenzkräfte heranreichen, die den Zusammenhalt der polymeren Moleküle bewirken und in diesen selbst tätig sind. Deshalb wird es schwierig sein, Reagenzien zu finden, die eine Kristallzertrümmerung bewirken, ohne die Cellulosemolekel und die Cellobioseanhydridkomplexe anzugreifen. Infolge dieser stark ausgebildeten Kristallvalenzen ist ein hoher Polymerisationszustand der Cellulose vorgetäuscht, der indessen, wie wir gesehen haben, in Wirklichkeit nicht besteht.

Es ist mein Bestreben gewesen, in den voranstehenden Ausführungen zu zeigen, daß man auch solchen relativ komplizierten Naturstoffen, wie sie die zuckerunähnlichen Kohlehydrate sind, deren Synthese uns vorläufig verschlossen bleibt, auf organisch-analytischem Wege zu Leibe rücken kann. Die Untersuchungsmethoden, die wir verwendeten, sind neu, und ihre Resultate wurden zum Teil — Zusammensetzung der Alkali-Anhydrozucker — erst dadurch verwertbar, daß wir die zuckerunähnlichen Polysaccharide als eine Gruppe verwandter Körper behandelten.

Für wertvolle Hilfe danke ich meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. C. Nägeli, Dr. Fr. Widmer, Alex. P. Smirnoff, Dr. H. Salomon, H. Hoffmann, Fr. Lina Lang, Herren A. Wälti, M. Staub, J. Peyer, O. Hurwitz und Fr. E. Bürklin. [A. 22.]

Biosynthetischer Kohlenstoffbrückenbau.

Von CARL NEUBERG, Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 18./1. 1922.)

Im vergangenen Weltkriege haben wir Deutschen am eigenen Körper die Erfahrung machen müssen, daß infolge des lange anhaltenden Mangels an Fett andere Stoffe, insbesondere die Kohlenhydrate, in unserer Ernährung die Lipide weitgehend ersetzen können. Dem Biochemiker ist das Problem der Bildung von Fett aus Zucker schon lange geläufig. Die Fettmast unserer Nutztiere ist ein anschauliches Beispiel für diesen Vorgang. Auf welchem Wege jedoch die Zuckerarten zu Fett werden, mit anderen Worten, wie diese sauerstoffreichen Gebilde, die hauptsächlich der 6-Kohlenstoffreihe angehören, durch eine weitgehende Reduktion und Kondensation in Substanzen mit 16 und 18 Kohlenstoffatomen, in die eigentlichen Fettsäuren und Hauptbestandteile der Lipide, übergehen, ist im einzelnen nicht bekannt

³⁰⁾ Berlin 1921. ³¹⁾ Bd. 13, p. 256, uff. ³²⁾ Bd. 46, 2401 [1913].

³³⁾ Zt. Ang. 34, 461 [1921]. ³⁴⁾ Soc. 119, 803 [1921].

³⁵⁾ Helv. chim. Acta 5, Heft 1 [1922].

geworden. So ist das Problem der biosynthetischen Kohlenstoffkettenentstehung für die Chemiker und Physiologen seit langem ein desiderium incogniti.

Die hier in Betracht kommenden Kohlenstoff-Kohlenstoffkettenverknüpfung ist von ganz anderer Art als die sonst auch auf physiologischem Wege erzielte Vereinigung niedriger Einheiten zu höherem Molekülverbänden. Wohl bekannt ist es, daß eine Reihe enzymatischer Abbauprozesse umkehrbar ist. Unter dem Einflusse der α - und β -Glucosidase werden Disaccharide und Glucoside, die von demselben Ferment hydrolysiert werden, unter anderen Bedingungen der Konzentration gebildet. Es handelt sich um wesentlichen um eine Verschiebung des Gleichgewichtes, bei der das ursprüngliche oder auch ein isomeres Produkt auftritt. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der lipolytischen Spaltung der Fette und bei ihrem Wiederaufbau mit Hilfe der Lipase; dabei wird Glycerin mit den Fettsäuren verestert. Der Säurerest kann auch anorganischen Charakter aufweisen, wie das Beispiel des Hexosediphosphats lehrt, das von einem in der Hefe enthaltenen Ferment erzeugt und wieder in Zucker sowie mineralisches Phosphat getrennt werden kann. Selbst in der Reihe der Proteinstoffe dürften solche reversiblen Reaktionen vorkommen. Die sogenannten Plasteine, die von russischen Forschern entdeckt worden sind, stellen allem Anscheine nach eine polypeptidartige Vereinigung von Aminosäureaggregaten dar, die von sonst als Eiweiß hydrolysierend bekannten Agentien, wie Papayotin, Lab, Pepsin oder auch von Organsäften, herbeigeführt wird.

In allen den genannten Fällen handelt es sich um rückläufig gemachte Hydrolysen, bei denen die auf biochemischem Wege sprengbare Kohlenstoff-Sauerstoffbrücke (der Ester, Glucoside oder Disaccharide) oder Kohlenstoff-Stickstoffbindung (beim Säureamidbau der Polypeptide) wieder hergestellt werden kann. Jüngst haben ferner S. Fränkel u. Feldsberg eine enzymatische Anhydrierung von Aminosäuren lediglich an der Carboxylgruppe beschrieben: Säureanhydridstruktur. Hierzu ist, wenn auch formal anderen Charakters, die Zersetzung und Bildung (Rosenthaler) der Oxynitrile zu zählen, die von Emulsin oder dem in ihm enthaltenen Fermentgemisch katalysiert wird. Die Zerlegung der Oxynitrile und ihre Umkehrung, die Cyanhydrinsynthese, gleicht in wichtigen Punkten den Erscheinungen der H_2O -Aufnahme und -Abspaltung bei der Hydrolyse oder Entstehung von Estern, Glucosiden oder Proteinen.

Völlig abweichender Natur sind dagegen diejenigen Kohlenstoffkettenverknüpfungen, die sich bei der natürlichen Fettsäuresynthese abspielen müssen und von deren einfachen Vorbildern nachstehend die Rede sein soll. Denn betrachten wir das Molekül der Palmitin- oder Stearinsäure, so sehen wir, daß für eine Zerreißen der langen fortlaufenden Reihe von Kohlenstoffatomen weder ein Enzym bisher beobachtet worden ist, noch daß wir ein Ferment kennen, das eine derartige Aneinanderlagerung vollbringt.

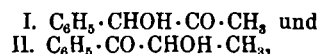
Und doch müssen bei den immer mehr auf Fermentleistungen, also in letzter Linie auf chemisch erklärbare Katalysatorwirkungen zurückzuführenden Zellvorgängen enzymatische Prozesse im Spiele sein. Einem derartigen Ferment sind C. Neuberg und J. Hirsch zunächst bei dem Studium der Gärungsvorgänge begegnet. Es ist dies die Carboligase. Sie erhielt diesen Namen, weil sie Ketten von mehrgliedrigen Kohlenstoffverbindungen knüpft, und zwar einen paarigen Aufbau von Substanzen besorgt, die mit meßbarer Geschwindigkeit freiwillig nicht zusammentreten und nicht wieder in die Komponenten zerfallen.

Den Vorgang selbst kann man in folgender Weise beobachten: Setzt man zu einer gärenden Lösung von Zucker Benzaldehyd, so bilden sich beträchtliche Mengen einer Substanz, die den Charakter eines Ketonalkohols besitzt. Ihr kommt die Formel $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_3$ zu, d. h. sie ist Oxy-oxo-propyl-benzol. Wie der Augenschein lehrt, handelt es sich um eine benzoinartige Verbindung zwischen je einem Molekül Acetaldehyd und Benzaldehyd. Diese Reaktion läßt sich sowohl mit lebenden Hefen als mit Hefesäften, also rein enzymatisch, bewerkstelligen, so daß der fermentative Charakter des Vorgangs außer Zweifel steht.

Es ist nun bemerkenswert, daß diese Synthese zwischen Benzaldehyd und Acetaldehyd nicht zuwege gebracht wird, wenn fertig vorliegender Acetaldehyd mit Benzaldehyd in Gegenwart von Hefe digeriert wird. Bittermandelöl und Essigaldehyd vereinigen sich auch nicht von selbst (in absehbaren Zeiten), und sofern mit chemischen Mitteln eine Reaktion zwischen beiden Substanzen erzwungen wird, so führt sie — wohl über das entsprechende Aldol — nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen zum Zimtaldehyd, nimmt daher einen ganz anderen Verlauf, als die biosynthetische Aneinanderreihung. Wenn auch Acetaldehyd an sich in freiem Zustande untauglich befunden wurde, so ist doch seine biologische Vorstufe, die Brenztraubensäure, ebenso gut wie Zucker befähigt, die genannte carboligatische Synthese einzugehen. Es hängt dies damit zusammen, daß nach neueren Feststellungen Brenztraubensäure als ein Zwischenprodukt bei der alkoholischen Zuckerspaltung zu gelten hat, die ihrerseits leicht durch das in allen Hefenarten und überhaupt in den Organismen weit verbreitete Ferment Carboxylase zu Kohlendioxyd und Acetaldehyd vergoren wird. Man kann sich ohne Zwang vorstellen, daß energetische Verhältnisse oder der Übergang des Acetaldehyds in eine reaktionsfähige, wenn auch vielleicht nur ungemein kurze Zeit vorhandene tautomere oder hydratisierte Form den Eintritt des carboligatischen Vorgangs ermöglichen. Der genannte Ketonalkohol, für den

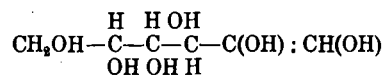
die Aldolstruktur (Benzaldehyd-acetaldehyd) vollkommen ausgeschlossen ist, konnte als α - β -Ketol durch Überführung in das Osazon leicht gekennzeichnet werden. Die Osazonbildung ist nur möglich bei benachbarter Stellung von Carbonyl- und Hydroxylgruppen. Charakterisiert ist der Ketonalkohol weiter durch ein schön kristallisiertes Hydrazon, Semicarbazon und Thiosemicarbazon. Da er ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann er auch in einer stark drehenden und zwar lävozyren Modifikation auftreten.

Ursprünglich schienen zwei Formeln für diesen biochemisch gewonnenen Ketonalkohol denkbar:



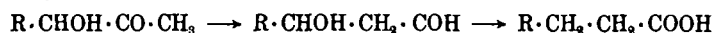
d. h. er konnte Phenyl-acetyl-carbinol oder Benzoyl-methyl-carbinol sein. Neuerdings ist es C. Neuberg und H. Ohle gelungen, zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, und zwar auf folgendem Wege. Bei Einwirkung von Phenyl-magnesium-bromid geht der Ketonalkohol in α - β -Biphenyl-propylenglykol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COH(CH_2)(C_6H_5)$ über, das bei der Behandlung mit Schwefelsäure infolge der für derartige Glykole bekannten Abspaltung von Wasser und Sauerstoffverschiebung Methylphenyl-acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2)(C_6H_5)$ liefert. Der Beweis, daß bei der Grignardierung keine Veränderung am ursprünglichen Ketonalkoholgerüst vor sich geht, ließ sich dadurch erbringen, daß das durch Umsetzung mit Phenyl-magnesium-bromid erhaltene α - β -Biphenyl-methyl-glykol gleich dem Ausgangsmaterial noch optisch aktiv ist. Das biosynthetische Produkt ist also Phenyl-acetyl-carbinol.

Übrigens sei bemerkt, daß ähnlich den Ketozuckern das carboligatische Erzeugnis, das Oxy-oxo-propyl-benzol, gegen Alkalien sehr empfindlich ist, indem es vermutlich über das Dienol $C_6H_5 \cdot C(OH) : C(OH) \cdot CH_3$ leicht racemisiert wird, wobei sowohl die inaktive Form des Ausgangsmaterials (I) als auch der isomere Körper (II) entstehen können. Die Verhältnisse liegen in gewissem Sinne so wie bei der Fruktose, die unter dem Einflusse von Alkalien nach bestimmten Gesetzen in ein Gleichgewichtsverhältnis mit den isomeren Hexosen Glucose und Mannose tritt. (Nur wird in diesem Fall keine Racemisierung erzielt, da im Gegensatz zu unserem benzoinartigen Ketonalkohol die Fruktose nicht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist, sondern deren drei, und die Umlagerungen, die sich nach A. Wohl und C. Neuberg auch hier über ein Enolgebilde



vollziehen, die asymmetrische Struktur nicht aufheben.)

Die Analogie des Oxy-oxo-propyl-benzols zu den Zuckerarten, die sich zugleich in dem starken Reduktionsvermögen äußert, läßt es nun als denkbar erscheinen, daß eine in der Kohlenhydratreihe auch sonst geläufige Reaktion, nämlich die Saccharinumlagerung, eintreten könnte. Stellt man sich vor, daß eine Isomerisierung etwa im Sinne der Formeln:



erfolgt, so kann das Zwischenerzeugnis unschwer — genau wie etwa Galactose in Meta- oder Parasaccharinsäure — in eine mehrgliedrige, nunmehr bis auf die Carboxylgruppe sauerstofffreie Kohlenstoffkette übergehen. Da die Carboligase nicht nur Benzaldehyd auf die vorerwähnte Weise mit dem Acetaldehyd verknüpft, sondern auch substituierte Benzaldehyde, wie o-Chlorbenzaldehyd, $C_6H_4Cl \cdot CHO$, oder Anisaldehyd (p-Methoxy-benzaldehyd), $C_6H_4(OCH_3) \cdot CHO$, indemsie ferner in der aliphatischen Reihe angreift, so ist hier ein Einblick in die biochemische Synthese höherer Kohlenstoffketten getan worden.

Auch ohne Beteiligung zugesetzter fremder Aldehyde ist die Erzeugung langer Kohlenstoffketten durch Gärungsvorgänge möglich. Aufklärung nach dieser Richtung hin brachten Versuche von C. Neuberg und B. Arinstein über die synthetischen Leistungen, die bei den Butylgärungen in Erscheinung treten. Man hat zwischen drei Formen der natürlichen Entstehung von Buttersäure zu unterscheiden. Bei der ersten handelt es sich einfach um die Verseifung buttersäurehaltiger Glyceride. Die zweite betrifft nach älteren Feststellungen von C. Neuberg mit E. Rosenberg und W. Brasch die Lösung von Kohlendioxyd aus Glutaminsäure bei der Fäulnis, die bekanntermaßen zugleich desaminierend wirkt. So entsteht aus dem Eiweißspaltungsprodukt Aminoglutarinsäure die n-Buttersäure. Erheblich undurchsichtiger ist die schon frühzeitig bekannt gewordene Entstehung von Buttersäure bei Kohlehydratgärungen. Im Gegensatz zu den beiden ersten Bildungsweisen, der lipogenen und proteinogenen, ist die saccharogene ein kernsynthetischer Prozeß, da auch Körper aus der 3-Kohlenstoffreihe, wie Glycerin und Milchsäure, bei Gärungsvorgängen n-Buttersäure oder ihren zugehörigen Alkohol, den n-Butylalkohol, liefern können. Über den feineren Mechanismus dieser Buttersäuregärung der Zuckerarten war nichts bekannt. Wohl hat Fitz, dem wir eine eingehendere Untersuchung über diesen Prozeß verdanken, bereits beiläufig in Betracht gezogen, daß das vermittelnde Glied die Milchsäure sein könne, indem sie nach Spaltung in Ameisensäure und Acetaldehyd über Aldol Buttersäure gäbe. Einen Beweis für diese Auffassung hat der Autor jedoch nicht beigebracht; er hat weder Acetaldehyd noch Aldol als Zwischenstufe aufgefunden, und es haben bedeu-

tende Forscher wie Hoppe-Seyler sowie Curtius und Franzen sich gegen jene Deutung gewandt. Den ersten experimentellen Fingerzeig lieferten die Arbeiten von C. Neuberg und F. F. Nord. Die Genannten taten dar, daß die Zerlegung des Zuckers durch Mikroorganismen, die zur Gruppe der Buttersäureerzeuger gehören, über die Stufe des Acetaldehyds geschieht. Mit Hilfe des bekannten Abfangverfahrens gelang Neuberg und Nord die chemische Festlegung und Isolierung von intermediär gebildetem Acetaldehyd zunächst bei dem Erreger des Gasbrandes, einem im Erdboden vorkommenden Kleinlebewesen, das zur Gruppe der Butylbildner gehört. Dann haben Neuberg und Arinstein gezeigt, daß auch ein typischer Vertreter dieser Gruppe, der *Bacillus butylicus* Fitz, die Buttersäure auf einem Wege hervorbringt, der mit der Bildung von Acetaldehyd einhergeht. Durch Anwendung der Abfangmethode, die sich der sekund. schwefligsauren Salze bedient, gelang es den Genannten, in kurzer Zeit 10% Acetaldehyd vom Gewichte des in Arbeit genommenen Zuckers durch den erwähnten *Bacillus* zu erzeugen. Dieser Ertrag muß als hoch bezeichnet werden, wenn man bedenkt, daß bei der Buttersäuregärung viele Nebenprodukte, so Ströme von Wasserstoff und Kohlendioxyd sowie auch Milchsäure, Alkohol und Essigsäure, auftreten. Prinzipiell das gleiche Resultat ergab ein anderer Erreger aus der weitverzweigten Reihe der Buttersäureorganismen, ein *Amylobacter*.

In Analogie mit der vorher erwähnten carbolytischen Synthese ist es bisher gleichfalls nicht gelungen, festigen Acetaldehyd mit Hilfe der Kleinlebewesen in Buttersäure umzuwandeln. Man braucht hier wieder die Brenztraubensäure, die dazu auch nicht im freien Zustande,

sondern in Form ihres anhydrierten Aldols, der α -Keto- γ -valerolacton- γ -carbonsäure, befähigt ist. Diese Substanz liefert in der Tat bei der Vergärung mit den angeführten Erregern Buttersäure, wenn man, wie stets erforderlich, zur Abtumpfung der Säure kohlensauren Kalk zufügt. Die Entstehung der Buttersäure aus dem Brenztraubensäurealdol wird dadurch verständlich, daß letzteres noch eine α -Ketosäure darstellt, aus der durch Carboxylase Kohlendioxyd abgespalten und dann ein der Saccharinumlagerung zugängliches Produkt erzeugt wird. Die engen Beziehungen der biosynthetischen saccharogenen Buttersäurebildung zum Problem der Schaffung höherer Fettsäuren ergeben sich ferner dadurch, daß neben der Buttersäure aus Zuckerarten auch bei völligem Ausschluß anderen kohlenstoffhaltigen Materials, d. h. lediglich aus anorganischen Substanzen und Zucker, höhere Fettsäuren, die Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure hervorgehen.

Wir lernen durch diese biosynthetischen Bildungen längerer Kohlenstoffketten die Brenztraubensäure und den Acetaldehyd, die auch bei den Vorgängen der physiologischen Zuckerspaltung eine bedeutsame Rolle spielen, von einer neuen Seite kennen. [A. 26.]

Literatur.

- C. Neuberg u. J. Hirsch, *Bioch. Z.* 115, 282, 1921.
C. Neuberg u. L. Liebermann, *Bioch. Z.* 121, 311, 1921.
C. Neuberg u. H. Ohle, *Bioch. Z.* 127, 1922.
C. Neuberg u. F. F. Nord, *Bioch. Z.* 96, 133, 1919.
C. Neuberg u. B. Arinstein, *Bioch. Z.* 117, 269, 1921.

Verein deutscher Chemiker.

Carl Göpner zum siebzigsten Geburtstage.

Carl Göpner wird in weiten Kreisen der chemischen Industrie als eine markante Persönlichkeit verehrt. Seine Tätigkeit im Verein deutscher Chemiker und im Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, dessen Vorstände er seit mehr als vierzig Jahren angehört, sein hingebendes Wirken für die Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie erwecken heute warme Teilnahme für unseren Jubilar.

Göpner, geboren am 22. Februar 1852 zu Wolfenbüttel, wo sein Vater eine kleine Weberei besaß, durchflog als frühentwickelter und hochbegabter Knabe die Schule und wurde für den Lehrerberuf bestimmt. Schon nach einjährigem Besuche des Seminars betraute man den 17jährigen mit selbständigen Vertretungen. Gar bald befriedigte ihn der Lehrerberuf nicht mehr. Er zog mit seinen Ersparnissen auf das Polytechnikum zu Braunschweig und veröffentlichte bereits 1873 seine erste im Laboratorium von Knapp ausgeführte Arbeit: „Über das Wesen des Bleichkalkes“.

Nach einjährigem Studium in Berlin unter A. W. Hofmann und nach kurzer Beschäftigung als Assistent an der Forstakademie Eberswalde landete er 1874 in der Alizarinfabrik Leverkusen. Drei Jahre später wollte er seine Studien durch die Promotion vollenden, als ihm der Direktor-

posten der Rheinischen Dynamitfabrik in Opladen verlockender erschien. In dieser Stellung erwarb er sich rasch so hohes Ansehen, daß er 1889 bei der Verschmelzung der Deutschen Dynamitfabriken, die im Besitze der Nobel Dynamite Trust Company Ltd. waren, zugleich mit Gustav Aufschläger als Generaldirektor nach Hamburg gerufen wurde.

Nach Ausscheiden aus diesem Wirkungskreise trat er 1895 als Teilhaber in die Chemische Fabrik und Großdrogenhandlung Joh. Diedr. Bieber in Hamburg ein. Mit seinen zahlreichen Reisen, die ihn durch weite Gebiete der Erde führten und seinen Blick für weltwirtschaftliche Fragen weiteten, traten jetzt seine wissenschaftlichen Liebhabereien mit in den Vordergrund. Vor allem war es die Aufbereitung der Erze und insbesondere der Golderze. Auf diesem Gebiete hat Carl Göpner sich einen Namen gemacht und wichtige technische Verbesserungen bekanntgegeben. In jüngster Zeit sucht er eifrigst das Goldvorkommen in den Hohen-tauern der wirtschaftlichen Nutzung zuzuführen.

Diesen erfolgreichen, noch heute kraftvollen Chemiker als einen der seinen zu zählen, ehrt den Verein. Er bringt Carl Göpner zu seinem siebzigsten Geburtstage die herzlichsten Glückwünsche dar.

Verein deutscher Chemiker e. V.

