

tung trat fernerhin ein beim Kochen mit Salzsäure und Digerieren mit Cyankalium-Lösung.

Spaltung mit Phenyl-magnesiumbromid.

Es wurden 2 g des Arsenchlorid-Kupfers in eine Lösung von 10 g Brombenzol, 1.5 g Magnesium und etwa 50 g Äther eingetragen. Die Reaktion trat bereits in der Kälte ein und wurde nach dem Nachlassen durch Erwärmen unterstützt. Die Lösung färbte sich tiefgrün, was möglicherweise auf Bildung geringer Mengen Kupferbromids zurückzuführen ist.

Nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure ließen sich 1.2 g Triphenyl-arsin nachweisen (ber. 1.5 g). Die Reaktion mit Kupfer-arsenbromid verlief in derselben Weise.

Einwirkung von Arsendampf auf Chlorsilber und Kupferchlorür.

1 g trocknes Chlorsilber wurde mit 2 g Arsen im zugeschmolzenen Rohr auf 520° 3 Stunden erhitzt. Das Chlorsilber nahm hierbei eine tiefschwarze Farbe an und war mit überschüssigem Arsen durchsetzt. Beim Digerieren mit Ammoniak ging lediglich Arsen und Chlor in Lösung, während das Silber metallisch zurückblieb.

Die Eigenschaften des Produktes entsprechen also denen der aus Arsenchlorid und Silber erhaltenen Verbindung.

Das Kupferchlorür wurde in der gleichen Weise mit Arsen behandelt. Auch hier trat Schwarzfärbung ein und das Produkt zeigte die gleichen Eigenschaften wie das aus dem Metall erhaltene.

285. C. Neuberg und Joh. Kerb: Über die Vorgänge bei der Hefegärung.

[Aus d. chem. Abteil. d. Tierphysiolog. Instituts d. Kgl. Landw. Hochsch. Berlin.]
(Eingegangen am 23. Juni 1913; vorgetragen ¹⁾ in der Sitzung vom 9. Juni 1913.)

In der Hefe findet sich, wie in einer längeren Reihe von Mitteilungen ²⁾ Neuberg und Mitarbeiter gezeigt haben, ein Ferment, das α -Ketosäuren unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt. Dieses Enzym haben wir wegen dieser Wirkung Carboxylase genannt und den Vorgang, der sich bei Nichtzuckerstoffen abspielt, als zuckerfreie Gärungen bezeichnet.

¹⁾ Erscheint ausführlich in der Biochem. Zeitschr.

²⁾ Die gesamte Literatur, die wir hier nicht anführen, ist kritisch behandelt bei C. Neuberg »Der Zuckumsatz der Zelle« in Oppenheimer's Handb. der Biochemie. Ergänzungsband 1913.

Besonderes Interesse bietet das Verhalten der Brenztraubensäure. Dieselbe zerfällt mit Hefe außerordentlich leicht und glatt in Acetaldehyd und Kohlendioxyd, $\text{CH}_3\text{CO.COOH} = \text{CH}_3\text{COH} + \text{CO}_2$. Dieselbe Zerlegung bewirken auch von der Hefe abgetrennte Fermente, so daß die Vergärung der Brenztraubensäure als ein echter enzymatischer Vorgang gelten kann.

Schon vor mehr als Jahresfrist haben wir in Laboratoriumsversuchen gefunden¹⁾), daß bei der gemeinschaftlichen Vergärung von Brenztraubensäure und Glycerin beträchtliche Mengen von Äthylalkohol gebildet werden. Die Wiederholung dieser Versuche im großen schien uns nun so wichtig, daß wir uns zur Anstellung von Gärversuchen mit bedeutenden Mengen Brenztraubensäure entschlossen haben. Da man zweckmäßig nur in 1-proz. Lösungen arbeitet, so kommt man bei Verwendung von 1 kg Brenztraubensäure ohne weiteres auf 100 l Flüssigkeit.

Die gleich zu erwähnenden notwendigen Kontrollen ergaben 3 weitere Hektoliter, also Flüssigkeitsmengen, auf deren Verarbeitung unser Laboratorium nicht eingerichtet ist. Hier war es Hr. Geheimrat Delbrück, welcher uns durch die Überlassung der im Wasserbad heizbaren Gärbottiche und schönen Destillationsapparate des Instituts für Gärungsgewerbe die Ausführung unserer Versuche ermöglicht und zu größtem Dank verpflichtet hat, während die Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering, in liberaler Weise unsere Versuche durch Überlassung von Brenztraubensäure gefördert hat.

Wir haben 4 Versuche angestellt, wobei uns folgende Überlegungen leiteten:

1. Die benutzte Hefe mußte eine möglichst geringe Selbstgärung bei möglichst hoher Gärenergie besitzen. Diesen Anforderungen entsprach nach unseren Erfahrungen am besten die Reinzuchthefe II des Instituts für Gärungsgewerbe.

2. Es mußte die Alkoholmenge bestimmt werden, die durch die unvermeidliche Selbstverzuckerung des Hefeglykogens entsteht.

3. Es mußte der Einfluß ermittelt werden, den ein Zusatz von Glycerin wie Brenztraubensäure, beide allein, auf die Selbstgärung ausüben und

4. mußte die Menge des präformierten Alkohols bekannt sein, den die Hefe stets einschließt.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Wir bemerken hierzu, daß die verwendete Hefe in einem Würzeausatz gezüchtet war, also als völlig gleichmäßig gelten kann.

¹⁾ C. Neuberg und Joh. Kerb, Zt. f. Gärungsphysiol. 1, 114 [1912].

	sofort	Gärdauer 4 Tage, Temperatur 28°			
	102 l H ₂ O 22 kg Hefe	102 l H ₂ O 22 kg Hefe	101 l H ₂ O 1.1 kg Glycerin 22 kg Hefe	101 l H ₂ O 1 kg Brenz- traubensäure 22 kg Hefe	100 l H ₂ O 1 kg Brenz- traubensäure 1.1 kg Glycerin 22 kg Hefe
Alkohol in g	170	208	266.1	489	626.1

Diese Zahlen zeigen ohne weiteres, daß bei der gemeinschaftlichen Vergärung von Brenztraubensäure und Glycerin eine sehr beträchtliche Menge von Alkohol gebildet wird, die weit das durch Selbstgärung entstandene Quantum übertrifft. Diese Ergebnisse bestätigen vollkommen unsere früheren Versuche im kleinen, auch entspricht das Verhältnis der erhaltenen Alkoholmengen recht annähernd den damaligen Resultaten. Bemerkenswert ist der Befund, daß bei der Vergärung von Brenztraubensäure allein ebenfalls unzweifelhaft Alkohol entsteht. Diese Bildung kommt natürgemäß bei Versuchen im kleinen nicht so deutlich zum Ausdruck.

Dieser Umstand läßt es nun durchaus möglich erscheinen, daß die Wirkung des Glycerins überhaupt nur eine indirekte ist, indem es als bekanntes Enzym-Konservierungsmittel in irgend einer Weise die der Hefe eigene Reduktionskraft erhöht.

In Wirklichkeit sind die Zahlen für den aus Brenztraubensäure gebildeten Alkohol wohl noch ein wenig höher zu veranschlagen und zwar aus folgendem Grund:

Wir haben in allen Fällen den Alkohol nach den üblichen Methoden der anreichernden Destillation abgeschieden. Dabei zeigte sich, daß die aus Brenztraubensäure gewonnenen Destillate natürlicherweise einen sehr viel stärkeren Aldehydgehalt aufwiesen, als die Destillate von Hefe allein, bzw. Hefe + Glycerin, die nur jene geringen Mengen Aldehyd enthielten, wie sie ja bei jeder normalen Gärung auftreten. Die größeren Quantitäten Aldehyd haben wir zunächst versucht, mit Fehlingscher Mischung zu entfernen. Dies gelang jedoch nur bis zu einem gewissen Grade, und wir haben kein anderes einfaches Verfahren zur völligen Vernichtung des restierenden Aldehyds ausfindig machen können, als das Kochen und Abdestillieren über frisch gefälltem Silberoxyd.

Dabei wird aber auch etwas Alkohol zerstört. Wir haben jedoch diesen Verlust in Kauf genommen, um zu einem einwandsfreien Sprit zu gelangen. Wir behielten in unserem Hauptversuch nach verschiedenen Manipulationen etwa $\frac{1}{2}$ l 95-prozentigen Alkohols übrig. Er

stellt die erste größere Menge Spiritus dar, der durch einen Gärakt aus einem Nichtzuckerstoff gewonnen ist.

Der Gedanke, daß in der Hefe selbst gelegene Faktoren die Reduktion des Acetaldehyds zu Äthylalkohol zuwege bringen, ist durchaus nicht unerhört. Wir wollen hier nicht im einzelnen auf die hierüber von uns¹⁾ sowie von Paladin, v. Lebedew und Kostytschew entwickelten Anschauungen eingehen und nur auf die erste grundlegende Beobachtung von Lintner und v. Liebig (1911) hinweisen, derzufolge Hefe Furfurol nahezu quantitativ zu Furfuralkohol hydrieren kann.

Diese Resultate bei der Brenztraubensäure-Gärung und der Befund von Propylalkohol bei der Gärung von α -Ketobuttersäure sind uns Veranlassung gewesen zu umfangreichen Versuchen über das Verhalten verschiedener Aldehyde zu Hefen, die an anderer Stelle²⁾ veröffentlicht werden sollen. Hier sei nur kurz das bemerkenswerte Ergebnis erwähnt. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit den HHrn. Steenbock und Ohta werden zugesetzter Isobutyraldehyd sowie Valeraldehyd mit besonderer Leichtigkeit in die entsprechenden Alkohole übergeführt; letzterer liefert bis 85% der möglichen Menge Amylalkohol.

Versetzt man z. B. das gärende Gemisch von 400 g Rohrzucker, 4 l Wasser und 400 g Hefe (obergärtige Hefe XII), das auf 4 Flaschen verteilt ist, pro Portion mit 8.6 g frisch bereitetem Valeraldehyd, läßt 5 Tage stehen und destilliert dann ab, so kann man bei Verwendung eines Birektifikators 23.8 g Amylalkohol vom Sdp. 127–132° isolieren, die aus den verwendeten 34.4 g Valeraldehyd entstanden sind²⁾.

Darin darf man weitere Beweise für die Anschauung erblicken, daß sich die biologische Alkoholbildung ganz allgemein über die Stufe der Aldehyde vollziehen kann. Auch sonst verdienen diese Reduktionsprozesse Beachtung. Denn oxydative Leistungen der Zelle, die sich in letzter Linie auf Kosten des atmosphärischen Sauerstoffs vollziehen, sind vielfach bekannt, während die Kenntnis neuer Reduktionsprozesse recht wünschenswert ist.

¹⁾ l. c.

²⁾ Erscheint ausführlich in der Biochemischen Zeitschrift.