

## Ueber die Gährung der Pentosen.

Von

E. Salkowski.

(Aus dem chem. Laboratorium des Pathologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaction zugegangen am 1. August 1900.)

Nach den übereinstimmenden Beobachtungen zahlreicher Autoren — ich nenne Ebstein, Cremer, Tollens und vor Allem Jaksch —, auf welche ich hier wohl nicht im Einzelnen einzugehen brauche, steht es fest, dass von eingegebenen Pentosen zwar der grösste Theil, augenscheinlich durch Oxydation, im Organismus verschwindet, ein nicht unerheblicher Theil aber unverändert im Harn erscheint, ja, dass selbst nach kleinen Gaben von Pentosen Reste davon im Harn zu finden sind. Dies gilt nicht allein für den Menschen, sondern, wie ich gelegentlich festgestellt habe, auch für den Pflanzenfresser (Kaninchen). Dem gegenüber ist es auffallend, dass der Harn der Pflanzenfresser, welche so grosse Mengen von Pentosen bzw. ihrer Anhydride aufnehmen, so äusserst arm an Pentosen, ja fast frei davon ist. Wenn diese Erscheinung sich auch zum grossen Theil dadurch erklären mag, dass die Pentosane unverändert durch den Darmkanal ausgeschieden werden, und auch nicht zu verkennen ist, dass die Bedingungen für die Oxydation von Pentosen, welche etwa im Darm aus Pentosanen entstehen, günstiger sind, als bei Einführung in den Magen — es macht natürlich einen Unterschied, ob die Pentosen in dem Maasse, wie sie aus den Pentosanen entstehen, resorbirt werden oder ob grösser Mengen davon auf einmal in den Magendarmkanal eingeführt werden —, so liegt doch der Gedanke sehr nahe, dass die Pentosen zum

Theil durch Gährvorgänge im Darm zersetzt werden könnten und gar nicht zur Resorption gelangen.

Ueber die Gährung der Pentosen ist wenig bekannt. Als feststehend gilt, dass sie der Alkoholgährung durch Hefezellen nicht zugänglich sind, ausserdem liegt meines Wissens nur eine kurze Bemerkung hierüber von Tollens<sup>1)</sup> vor. Tollens sagt in einer Anmerkung zu einer Mittheilung von ihm und v. Feilitzen über Gährungsversuche mit Torf:

„Neuere von Herrn Schöne im agricultur-chemischen Laboratorium in Göttingen mit Biertrebern und mit Jute angestellte Gährungsversuche haben ebenfalls Zersetzung der sogenannten Pentosane der eben genannten Materialien, und zwar besonders unter Bildung von Säuren gezeigt. Näheres hoffen wir bald mitzuthéilen.“ Tollens bezieht sich dabei auf eine mir nicht zugängliche Mittheilung von Cross und Bevan, nach welcher die Stoffe der Biertreber, welche beim Destilliren mit Salzsäure Furfurol geben, zum grossen Theil und zuweilen vollständig durch die Gährung mit Hefe zersetzt werden.

Tollens ist, soweit mir bekannt, nicht mehr auf den Gegenstand zurückgekommen und, soviel ich weiss, liegt auch von anderer Seite keine Mittheilung hierüber vor, namentlich nicht über die, mich im Hinblick auf das Verhalten der Pentose im Thierkörper interessirende, Frage, wie sich die Pentosen den Fäulnissbakterien gegenüber verhalten.<sup>2)</sup> Es fragt sich, ob sie überhaupt zersetzt werden und welche Produkte sie bilden. Bei Anstellung von Versuchen hierüber, welche auch im Hinblick auf die Frage der Möglichkeit der Alkoholbildung aus Pentosen als technisches Problem von Interesse waren, schien es mir, da die Pentosen biologischen Vorgängen gegenüber augenscheinlich resistenter sind, als die Hexosen, nothwendig, die Bedingungen für die Fäulnisszersetzung so günstig wie möglich zu gestalten, d. h. eine Mischung zu wählen, in welcher sich eine erhebliche Quantität eines sehr fäulnissfähigen

1. Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXX, S. 2577.

2. Bezüglich einer später mir bekannt gewordenen Mittheilung siehe weiter unten.

Eiweissmaterials bei Gegenwart von Alkali in vollster Fäulniss befand, und dieser Mischung die Pentose hinzuzusetzen. Durch diese Versuchsanordnung erschwerte ich mir allerdings, wie mir nicht entgehen konnte, meine Aufgabe nach einer Richtung hin sehr. Das Eiweiss selbst liefert bei der Fäulniss so erhebliche Quantitäten von Säuren, namentlich flüchtigen fetten Säuren, dass wohl noch Aussicht war, durch quantitative Bestimmungen zu ermitteln, ob die Pentosen überhaupt flüchtige fette Säuren liefern, aber nur geringe Aussicht, die Natur dieser Säuren näher festzustellen. Auch bezüglich der etwa gebildeten nichtflüchtigen Säuren brachte diese Versuchsanordnung eine Erschwerung. Dennoch habe ich fast alle Versuche nach dieser Versuchsanordnung angestellt, weil es mir in erster Linie darauf ankam, festzustellen, ob die Pentosen zersetzt werden und ob sie Alkohol liefern, die Feststellung der Natur der flüchtigen Säuren erst in zweiter Linie in Betracht kam.

Was die Wahl der Pentosen betrifft, so kamen naturgemäss nur die leicht zu beschaffenden, die l-Arabinose und l-Xylose, in Betracht. Aus einem bestimmten Grunde habe ich beide Pentosen gleichzeitig zur Untersuchung herangezogen. Ich habe früher gefunden, dass Hungerkaninchen nach Eingabe von Arabinose eine mitunter recht erhebliche Anhäufung von Glycogen in der Leber zeigen,<sup>1)</sup> während die Xylose nach Versuchen von J. Frentzel<sup>2)</sup> ganz unfähig ist, eine Glycogenbildung herbeizuführen. Nun kann man es als durch die Untersuchungen von C. v. Voit und seinen Schülern festgestellt ansehen, dass von den Hexosen nur den der alkoholischen Gährung fähigen das Glycogenbildungsvermögen zukommt, den nicht gährungsfähigen dagegen nicht. Es war denkbar, dass sich etwas Aehnliches auch für die Pentosen herausstellen könnte und so der Widerspruch aufgehoben werden könnte, welcher zwischen den Beobachtungen Frentzel's und den meinigen dann besteht, wenn man beide einfach auf »Pentosen« bezieht.

1 Centralbl. f. d. m. W., 1893, S. 193.

2 Pflüger's Arch., Bd. 56, S. 273.

Bei der Untersuchung der gefaulten Flüssigkeit war es sehr schwer, einen Gang einzuhalten, welcher alle in Betracht kommenden Gesichtspunkte in gleicher Weise berücksichtigte, vollständig ist dieses auch nicht gelungen. Kleine Variationen finden sich ausserdem in den einzelnen Versuchen. Um dem Leser in dieser Beziehung ein Urtheil zu ermöglichen, theile ich die Versuche sämmtlich kurz mit — den ersten etwas ausführlicher — und zwar aus einem bestimmten Grunde in derselben Reihenfolge, in welcher sie angestellt sind.

#### Versuch I (Arabinose).

Am 8. IX. 1899 wurden in einer Glasstöpselflasche angesetzt: 100 g feingehacktes Fleisch, 1 Liter Leitungswasser, 10 ccm. gesättigte Natriumcarbonatlösung. Die Mischung reagirt nach starkem Umschütteln alkalisch, sie kommt in den Thermostaten bei 40°.

Am 9. IX. werden der stark faulig riechenden Mischung 5 g Arabinose hinzugesetzt, weiter digerirt.

Am 11. IX. noch reichlich Arabinose vorhanden (kleine Proben der Mischung im siedenden Wasserbad erhitzt, das klare Filtrat geprüft).

Am 13. IX. nur noch Spuren von Arabinose vorhanden.

Am 15. IX. derselbe Befund; die Flasche aus dem Thermostaten genommen. Die Mischung reagirt sehr schwach alkalisch.

Der Inhalt der Flasche wird in einen grossen Kolben entleert, derselbe mit Watte gut zugestopft und auf dem Wasserbad erhitzt: das gelöste Eiweiss coagulirt gut aus. Nach dem Erkalten wird filtrirt, nicht nachgewaschen. Das Filtrat wird auf 1100 ccm. aufgefüllt.

1. N-Bestimmung: 20 ccm. erfordern 13,05  $\frac{1}{5}$  Säure, für die ganze Flüssigkeit ergibt dieses 2,020 g N, etwa 60 g in Lösung gegangenen und zersetztem Fleisch entsprechend.<sup>1)</sup>

2. Die ganze übrige Flüssigkeit 1060 ccm. in 2 annähernd gleiche Theile getheilt und destillirt. Von jedem Antheil werden ca. 15 ccm. abdestillirt und vereinigt = 30 ccm. Das Destillat ist stark ammoniakalisch und riecht gleichzeitig nach Alkohol, zeigt Neigung, mit bläulicher Flamme zu brennen, gibt mit  $K_2CrO_4$  und  $SO_4H_2$  Grünfärbung, Aldehydgeruch, starke Aldehydreaction: ein mit ammoniakalisch-alkalischer Silberlösung getränkter Papierstreifen schwärzt sich sofort beim Einführen in das betreffende Reagensglas. Der von den Versuchen noch übrige, bei Weitem grösste Theil dieses Destillates wird nach dem Ansäuern mit Oxalsäure destillirt, das sauer reagirende Destillat wird fractionirt, das bis 90° Uebergehende aufgefangen.

1) Die N-Bestimmung ist selbstverständlich nur approximativ, da Ammoniak verloren gegangen war, sie sollte nur zur Orientirung dienen.

3. Behufs quantitativer Bestimmung der gebildeten flüchtigen Säuren werden 100 ccm. der enteweissten Faulflüssigkeit mit 50 ccm. verdünnter Schwefelsäure (200 g aufgefüllt zu 1 Liter) versetzt, 125 ccm. abdestillirt, zum Rückstand 150 ccm. Wasser hinzugegeben und wieder 150 ccm. abdestillirt. Das Volumen des gesammten Destillats betrug also etwa 275 ccm.; dasselbe wird auf 300 ccm. aufgefüllt, 100 ccm. mit  $\frac{1}{4}$  Lauge titirt. Erfordert 16.3 ccm. Dieses ergibt für die 30 ccm.  $3 \times 16.3 = 48.9$  ccm., für die ganze filtrirte Faulflüssigkeit  $48.9 \times 11 = 537.9$  ccm.  $= 5.379$  NaHO, entsprechend 8,069 g Essigsäure. Selbstverständlich soll damit nicht gesagt sein, dass die flüchtige fette Säure Essigsäure war.

Der Rest des Destillats = 200 ccm. wurde auf etwa noch darin enthaltenen Alkohol geprüft: das Destillat gibt Jodoformreaction, mit  $K_2CrO_4 + SO_4H_2$  Aldehydreaction; bei nochmaligem Destilliren riechen die ersten Tropfen nach Alkohol. Derselbe ist also unvollständig abgetrieben. Dies war zu erwarten und ist in dem ersten Versuch absichtlich geschehen, um die erhaltene alkoholhaltige Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen.

4. Ueber die Bearbeitung des Haupttheils der Faulflüssigkeit wird weiter unten im Zusammenhang berichtet werden.

### Versuch II (Xylose).

Am 29. IX. wird, wie in dem ersten Versuch, ein Gemisch von 100 g Fleisch, 1 Liter Wasser, 10 g Natriumcarbonatlösung in den Thermostaten gebracht bei 40°.—

Am 30. IX. ist die Mischung stark faulig. Es wurde ihr eine Lösung von 5 g Xylose in wenig Wasser hinzugesetzt.

Am 1. X. Xylosereaction sehr stark, am 2. X. sehr schwach, am 3. X. Null.

Die Mischung wird nun aus einer grossen Blechflasche destillirt, 100 ccm. abdestillirt, das Destillat wird zur Bindung von  $H_2S$  mit etwas Bleicarbonat geschüttelt, filtrirt, mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, nochmals destillirt. Die ersten Tropfen dieses neuen Destillates riechen nicht nach Alkohol; indessen sind Spuren von Alkohol in den ersten Antheilen des Destillates durch die Jodoformreaction und Aldehydreaction nachzuweisen. Der Versuch, durch fractionirte Destillation Alkohol zu isoliren, verlief negativ. Zur Sicherung des Befundes von Spuren von Alkohol wurde das Destillat nach Zusatz von  $K_2CrO_4$  und  $SO_4H_2$  destillirt. Das Destillat gab mit Natronlauge Gelbfärbung und Aldehydharz, starke Silberreduction, intensive Reaction mit Nitroprussidnatrium, Natronlauge und Eisessig.

Die in der Blechflasche befindliche Flüssigkeit wird in eine Schale entleert, nachgespült, auf 1200 ccm. aufgefüllt, dann filtrirt.

1. N-Bestimmung. 20 ccm. erfordern 10.7 ccm.  $\frac{1}{5}$  Säure, für die ganze Flüssigkeit ergibt dieses 1,798 g N.

2. Behufs quantitativer Bestimmung der gebildeten flüchtigen Säuren wurden 100 ccm. genau so wie im Arabinoseversuch verarbeitet. Das Destillat auf 300 ccm., 100 ccm. erfordern 49.2 ccm. Viertelnormalnatron. Daraus berechnet sich das für die ganze Quantität erforderliche Natron auf 5.90 g entsprechend 8,85 g Essigsäure.

3. Ueber die Verarbeitung des Haupttheils der Flüssigkeit siehe weiter unten.

### Versuch III (Kontrollversuch).

Eine ebenso angesetzte Mischung mit Fleisch ohne Pentosezusatz wird ebenso untersucht.

Von der Mischung wurden 100 ccm. aus der Blechflasche abdestillirt, wie im Versuch II verarbeitet; Alkohol daraus nicht isolirbar, aber durch Jodoformbildung und Aldehydbildung mit  $K_2CrO_4$  und  $SO_4H_2$  nachweisbar. Die rückständige Flüssigkeit auf 1100 ccm., filtrirt.

1. N-Bestimmung in 20 ccm., erfordert 12,05 ccm.  $\frac{1}{5}$  Säure; die ganze Flüssigkeit enthielt demnach 1,856 g N (immer abgesehen von dem bei der Destillation übergegangenen Ammoniak).

2. 100 ccm. auf flüchtige fette Säure untersucht. Die ganze Flüssigkeit erfordert 3.52 g NaHO = 5,28 g Essigsäure.

3. Ueber die Verarbeitung der Hauptmenge siehe weiter unten.

### Versuch IV (Kontrollversuch).

Ist eine genaue Wiederholung von III mit demselben Resultat. Die flüchtigen Säuren erfordern für die ganze Quantität berechnet 3,70 g NaHO = 5,55 g Essigsäure.

### Versuch V (Arabinose).

Fäulnissmischung angesetzt am 13. X. Am 14. X. volle Fäulniss, 5 g Arabinose hinzugesetzt. Bereits am folgenden Tage sind nur noch Spuren von Arabinose vorhanden.

Die ganze Mischung wird aus einer grossen Blechflasche destillirt, zwei Antheile zu je 100 ccm. abdestillirt.

1. Die ersten 100 ccm. mit etwas Bleicarbonat geschüttelt, filtrirt, mit  $SO_4H_2$  angesäuert, destillirt, 30 ccm. aufgefangen, diese mit aufgesetztem Linnemannschen Siederohr fractionirt, das bis 90° Uebergehende aufgefangen; das Destillat brennt mit blauer Flamme, gibt starke Jodoform- und Aldehydreaction.

Die zweiten 100 ccm. gaben schwache Jodoform- und Aldehydreaction und wurden nicht weiter verarbeitet.

2. N-Gehalt der ganzen Flüssigkeit — abgesehen von dem in den 200 ccm. Destillat enthaltenen Ammoniak — 1,571 g.

3. Die flüchtigen Säuren der ganzen Flüssigkeitsmenge erfordern 4,71 g NaHO = 7,075 g Essigsäure.

Zur annähernden Bestimmung der Menge des entstandenen Alkohols wurden die noch vorhandenen Reste — es war bei Weitem die Hauptmenge, da zu den Proben nur wenig verbraucht war — aus Versuch I und V, beide aus Arabinose, vereinigt, geglühtes Kaliumcarbonat hinzugesetzt, welches sich grösstentheils löste. Es bilden sich 2 Schichten, die obere Schicht wird mit dem Scheidetrichter abgetrennt und aus einem ganz kleinen Siedekölbchen mit Linnemann'schem Siederohr destillirt; etwas unter und bei  $79^{\circ}$  gehen 3,5 ccm. Alkohol über. Zur Bestimmung des specifischen Gewichts wurden 2 ccm. mit einer genauen Messpipette abgemessen und in ein vorher bei  $100^{\circ}$  getrocknetes und gewogenes Wäggläschen eintropfen gelassen. Das Gewicht des Alkohols ergab sich zu 1,6184 g. Somit betrug das specifische Gewicht 0,809 g, entsprechend fast 97%igem (Volumprocent) Alkohol. Es sind somit aus 10 g Arabinose, abgesehen von kleinen anderweitig verbrauchten Mengen, 3,5 g fast 97%iger Alkohol erhalten worden.

Es wurde nun zunächst ein weiterer Versuch mit Xylose angestellt, um zu sehen, ob diese in der That im Gegensatz zur Arabinose keinen Alkohol liefert.

#### Versuch VI (Xylose).

Die Fäulnismischung angesetzt 1. XI., am 2. XI. volle Fäulnis. 5 g Xylose hinzugesetzt. Schon am 3. XI. Xylosereaction sehr schwach. Am 4. XI. fast Null.

1. Untersuchung auf Alkohol in 2 von der ganzen Mischung abdestillirten Antheilen von 100 ccm. negativ, abgesehen von Spuren, welche sich auch in den Kontrollversuchen fanden.

2. N in der ganzen Flüssigkeit 1,61 g (immer abgesehen von dem zuerst übergegangenen Ammoniak).

3. Die flüchtigen Säuren erfordern 4,811 g Natron, entsprechend 7,216 g Essigsäure.

Der Sicherheit halber wurde noch ein dritter Versuch mit Xylose angestellt.

#### Versuch VII (Xylose).

Derselbe ist eine genaue Wiederholung von VI, es wurde indessen nur auf Alkohol untersucht. — mit negativem Resultat.

Nach den bisherigen Versuchen schien es also, dass die Xylose nur flüchtige fette Säuren liefere, die Arabinose ausserdem Alkohol. Der nächste Versuch, welcher etwas anders angeordnet war, zeigte, dass dieses auch bei der Arabinose nicht constant der Fall ist. Das Abweichende in dem Versuch bestand darin, dass eine verdünnte Fäulnismischung angewendet wurde, um die Quantität der vom Eiweiss gelieferten flüchtigen Säure herabzusetzen.

#### Versuch VIII (Arabinose).

Fäulnismischung angesetzt am 13. XI. am 14. XI. volle Fäulniss. Von der Mischung werden 100 ccm. abgegossen, dazu 900 ccm. Wasser, 5 g Arabinose und 2 ccm. Natriumcarbonatlösung hinzugesetzt; am 16. XI. Arabinosereaction nur noch spurenweise vorhanden. Reaction der Flüssigkeit stark sauer, sie wird mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  schwach alkalisirt.

1. Von der aus einer grossen Blechflasche destillirten Mischung wurden 100 ccm. Destillat aufgefangen. Die Untersuchung dieses Antheils auf Alkohol hat ein ganz negatives Resultat.

2. Die flüchtigen fetten Säuren erfordern im Ganzen 1,458 g  $\text{NaHO}$  = 2,187 g Essigsäure.

Der Misserfolg bezüglich der Alkoholbildung in diesem Versuch konnte vielleicht davon abhängen, dass die Fäulnismischung nur  $\frac{1}{10}$  so concentrirt war, wie bisher, es wurde daher noch ein weiterer Versuch angestellt.

#### Versuch IX (Arabinose).

Fäulnismischung wie gewöhnlich angesetzt am 7. XI. am 8. XI. volle Fäulniss, 5 g Arabinose hinzugesetzt. Am 9. XI. starke Pentosereaction, am 11. XI. Arabinose verschwunden.

Es wird nur auf Alkohol untersucht, das Resultat war negativ.

Ebenso negativ verlief ein 5. Versuch mit einer grösseren Quantität Arabinose.

#### Versuch X (Arabinose).

Fäulnismischung angesetzt am 13. XII. am 14. XII. wurden ca. 17 g Arabinose hinzugesetzt. An den folgenden Tagen starke Pentosereaction, am 20. XII. nur noch geringe Pentosereaction, sehr starke saure Reaction: es wird Natriumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugesetzt.

21. XII. immer noch etwas Pentosereaction. 23. XII. keine Pentosereaction. Ganz schwach saure Reaction.

Die Untersuchung auf Alkohol hatte ein ganz negatives Resultat.

Gehen wir nun zur Besprechung der Ergebnisse über.

1. Bildung von Alkohol. — Die Kontrollmischungen enthalten nach Ablauf der Fäulniss, wie es scheint, Spuren von Alkohol, mindestens machen die Reactionen der Destillate dieses sehr wahrscheinlich. Diese Spuren mögen im Fleisch präformirt oder auch erst bei der Fäulniss aus Kohlehydraten oder woraus sonst entstanden sein, diese Frage kann hier auf sich beruhen. Von diesen äusserst geringen Spuren ist hier für die Beurtheilung der Frage, ob sich aus den Pentosen Alkohol gebildet hat, abzusehen.

Aus Xylose ist in keinem Falle unzweifelhaft Alkohol erhalten worden, die Reaction auf Alkohol war vielleicht in einem Falle stärker, als mit der Kontrollmischung, doch ist dieser Befund natürlich ziemlich unsicher.

Was die Arabinose betrifft, so enthält das Destillat in 2 Fällen unter 5 relativ reichliche Mengen von Alkohol. Aus 10 g Arabinose wurden schliesslich, nachdem verschiedentlich kleine Proben zu Reactionen und zum Versuch über Entflammbarkeit abgenommen waren, noch 3,5 ccm. Alkohol von fast 97 Volumprocent erhalten. Dabei ist der Alkohol nachgewiesenermassen nicht ganz vollständig abgetrieben worden. Man wird sicher nicht zu hoch greifen, wenn man die Quantität des entstandenen Alkohols auf 40% veranschlagt. Wie ist es nun zu erklären, dass unter 5 Versuchen nur 2 positiv waren, 3 gänzlich oder so gut wie gänzlich negativ? Gewiss ist dieser Befund, wenn es sich um den Nachweis einer chemischen Substanz handelt, welche in einem Laboratorium, wenn ich mich so ausdrücken soll, so verbreitet ist, recht misslich. Man wird natürlich den Verdacht hegen, dass der Alkohol zufällig hineingelangt ist; auch ich habe diesen Verdacht Anfangs nicht unterdrücken können, bin aber doch zu der Ueberzeugung gekommen, dass er unbegründet ist. Erstens ist es selbstverständlich, dass auf die Ausschliessung von Alkohol als Verunreinigung die äusserste Sorgfalt verwendet worden ist, weil ich gerade die Möglichkeit der Alkoholbildung ins Auge gefasst hatte, zweitens aber steht der zweite Arabinoseversuch zeitlich unter einer Reihe von Kontrollversuchen und

Xyloseversuchen, welche mit denselben Apparaten und ganz in derselben Weise verarbeitet keinen Alkohol ergeben haben. Es wäre doch in der That ein mehr als sonderbarer Zufall, wenn gerade in den beiden positiv ausgefallenen Versuchen mit Arabinose die Apparate mit Alkohol verunreinigt gewesen sein sollten, worauf ich natürlich sorgfältig geachtet habe, oder sonst Alkohol hineingelangt sein sollte, in den anderen nicht. Ich halte das für ganz ausgeschlossen, vielmehr für vollständig sicher, dass in den 2 Versuchen mit Arabinose Alkohol in beträchtlichen Mengen gebildet ist. Hätte ich mich auf die beiden Versuche beschränkt, so wäre ein Zweifel überhaupt nicht aufgetaucht. Warum ist nun aber nur in 2 Versuchen Alkohol gebildet, in 3 nicht? Dafür kann ich keine andere Erklärung geben, als dass das Gemisch von Fäulnissbakterien trotz aller erstrebten Gleichmässigkeit doch variabel ist, in 2 Fällen alkoholbildende Bakterien vorhanden waren, in den 3 anderen nicht. Leider habe ich, da ich nach den beiden ersten positiv ausgefallenen Versuchen natürlich nicht daran zweifelte, dass jeder weitere Versuch dasselbe geben werde, versäumt, von der Fäulnissmischung etwas abzuimpfen.

2. Flüchtige Fettsäuren. — Ein grosser Theil der Arabinose und Xylose geht sicher in fette Säuren über, welche schon Tollens als Produkte der durch Mikroorganismen bewirkten Zersetzung von Pentosen angegeben hat.

Die Kontrollfäulnissmischungen enthielten, auf Essigsäure berechnet, im Mittel 5,365 g<sup>1)</sup> Essigsäure, die Arabinosemischungen bei Anwendung von 5 g Arabinose im Mittel der beiden Versuche Nr. I und Nr. IV 7,567 g, es würden demnach auf 5 g Arabinose 2,202 g flüchtige fette Säuren, als Essigsäure berechnet, kommen. Die Xylose lieferte aus 5 g im

---

1) Diese Zahlen sind selbstverständlich nur approximative, da bei der Destillation behufs Alkoholnachweis natürlich neben Ammoniak auch flüchtige Fettsäuren übergegangen sind. Die flüchtigen Fettsäuren enthalten andererseits etwas Hydrozimmtsäure resp. Phenylessigsäure, jedoch ist diese Beimischung sehr unbedeutend, da ihre Menge an sich schon sehr gegen die Fettsäuren zurückbleibt und dieselben ausserdem zum Theil im Destillationsrückstand bleiben.

Mittel 8,033 g flüchtige Fettsäuren, auf Rechnung der Xylose käme somit 2,668 g. In Anbetracht des Umstandes, dass die Arabinose erheblich Alkohol geliefert hatte, die Xylose nicht, ist das Plus an flüchtigen Fettsäuren bei der Xylose gegenüber der Arabinose recht unbedeutend.

Wie dem nun auch sein mag, man wird jedenfalls als erwiesen ansehen dürfen, dass sich aus den Pentosen bei der Fäulnisszersetzung flüchtige fette Säuren gebildet haben.

Um über die Natur der gebildeten flüchtigen Säuren und die etwaige Bildung nicht flüchtiger Säuren Aufschluss zu erhalten, wurden folgende Versuche angestellt.

1. Die noch vorhandenen Reste der Faulflüssigkeit der beiden Kontrollversuche, zusammen 1700 ccm., wurden vereinigt, mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  alkalisirt und auf ca. 250 ccm. eingedampft, dann stark mit Schwefelsäure angesäuert und bis auf einen geringen Rest abdestillirt, das Destillat mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zur Trockne abgedampft und wieder mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  destillirt: das Destillat enthielt reichlich auf der Oberfläche schwimmende Öeltropfen, keine Ameisensäure. Um die unlösliche, ölförmige Säure möglichst abzutrennen, wurde vorsichtig Aether aufgegossen, ohne umzuschütteln, dann die ätherische und die wässrige Lösung mit dem Scheidetrichter getrennt. Dabei war allerdings eine geringe Durchmischung nicht zu vermeiden. Die ätherische Lösung wurde in eine Schale bei Zimmertemperatur der freiwilligen Verdunstung überlassen, zum Rückstand Alkohol und etwas Phenolphthalein gesetzt, mit Viertelnormallauge titirt. Es wurden gebraucht 16,65 ccm.

Etwa die Hälfte der wässrigen Flüssigkeit wurde mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt, durch Erhitzen auf dem Wasserbad von Aether befreit, nach völligem Abkühlen und bei möglichst genau neutraler Reaction mit Silbernitrat gefällt, die entstandene dickliche Fällung abgesogen und so lange mit kleinen Portionen Wasser gewaschen, bis das Filtrat eine nur ganz minimale Reaction mit diphenylaminhaltiger Schwefelsäure gab, dann im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. 0,3788 g des Ag-Salzes gaben bei gelindem Glühen 0,2064 g Ag = 54,49%

2. 0,2364 g Ag-Salz gaben 0,1292 g Ag = 54,70%

2. Ebenso wurde die rückständige Flüssigkeit der beiden Arabinoseversuche, welche Alkohol ergeben hatten (Nr. I u. IV) vereinigt = 1650 ccm. und ebenso verarbeitet.

Die Quantität der im Wasser unlöslichen Säure war weit geringer. Dieselbe brauchte zur Neutralisirung 4,7 ccm. Viertelnormallauge.

Das Silbersalzgemisch wurde ebenso dargestellt und getrocknet.

1. 0.2578 g Ag-Salz gaben 0.1526 g Ag = 59.19%.

Beim Erhitzen des Ag-Salzes behufs Feststellung des Ag-Gehaltes schien es, dass dasselbe noch Spuren von Nitraten enthielt: die erhaltene Zahl = 59,19% muss dadurch natürlich beeinflusst werden. — Der schon merklich gebräunte Rest des Silbersalzes wurde daher in der Reibschale mit Wasser verrieben, abfiltrirt, gewaschen, bis die Reaction mit diphenylaminhaltiger Schwefelsäure nur andeutungsweise erschien, abgesogen, getrocknet.

2. 0.4084 g gaben 0.248 g Ag = 60.72%.

3. Ebenso wurden die Reste der beiden ersten Xyloseversuche bearbeitet. Es war fast nichts von ölförmiger Säure zu bemerken. Der geringfügige, beim Verdunsten des Aetherauszuges bleibende Rückstand war nach Zusatz von 0,3 ccm. Viertelnormallauge schon übertitrirt, die Quantität der in Wasser unlöslichen Säure war also fast Null.

Die Analyse des Ag-Salzes ergab

1. 0.2945 g gaben 0.1805 g Ag = 61.15%

2. 0.3532 g     >   0.2174 g Ag = 61.55%.

4. Da die Silberbestimmung in dem Ag-Salz aus den Arabinoseversuchen vielleicht nicht ganz einwandfrei war, wurde noch die Säure aus dem letzten Versuch mit ca. 17 g Arabinose dargestellt. Das Destillat enthielt keine irgend merkliche Quantität von Oeltropfen. Der Silberniederschlag aus etwa der Hälfte des Destillates war sehr reichlich und daher durch einfaches Waschen auf dem Filter nicht salpetersäurefrei zu bekommen, er wurde daher in der Reibschale aufs Neue mit Wasser verrieben, filtrirt, gewaschen, etc.

Die Analyse dieses Ag-Salzes ergab

1. 0,2061 g gaben 0,1211 g Ag = 58,76%
2. 0,1892 g     >     0,1114 g Ag = 58,88%

Das starke Auswaschen, welches erforderlich ist, um die Nitrate zu entfernen, hat nun den Nachtheil, dass die leichter löslichen Silbersalze, also namentlich das essigsäure Silber, in grösserer Menge in Lösung gehen, wie die schwerer löslichen, sodass das erhaltene Ag-Salzgemisch nicht dem ursprünglich vorhandenen entspricht. Es wurde daher noch Silbersalz durch Erhitzen eines Theils des Destillats mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  hergestellt. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung auf dem Wasserbad trat eine geringe bräunliche Ausscheidung ein, von welcher abfiltrirt wurde. Die concentrirte Lösung wurde durch wochenlanges Stehen im Vacuumexsiccator (aus gelbem Glas) eingetrocknet, bis Gewichtsconstanz eintrat.

1. 0,3412 g des Ag-Salzes gaben 0,2042 g Ag = 59,84%
2. 0,3228 g     >     >     >     0,1930 g Ag = 59,78%

Die Ag-Salze der in Wasser löslichen flüchtigen Fettsäure haben somit folgende Werthe ergeben:

Kontrollversuch . . . . .	54,60%	(Mittel aus 2 Bestimmungen)
Arabinose . . . . .	59,60%	(Mittel aus 5 Bestimmungen)
Xylose . . . . .	61,35%	(Mittel aus 2 Bestimmungen)

Essigsäures Silber enthält 64,67% Ag, buttersäures 55,38%, ein Gemisch gleicher Gewichtstheile beider Salze 60,03%, ein Gemisch gleicher Moleküle 59,67%. Es wird wohl keinem Widerspruch begegnen, wenn ich daraus ableite, dass die flüchtige fette Säure, welche aus Arabinose und Xylose hervorgeht, Essigsäure ist.

Sehr bemerkenswerth ist noch die Thatsache, dass sich in den Pentose enthaltenden Mischungen weit weniger in Wasser unlösliche Fettsäuren gebildet haben, als in den nicht Pentose enthaltenden. Wenn eine genaue Berechnung auch nicht ausführbar ist, da die zur Darstellung der flüchtigen Fettsäuren angewendete Quantität der Fäulnissfiltrate nicht immer ganz die gleiche war, so kann an der Thatsache angesichts der grossen Differenzen der zur Sättigung gebrauchten Quantität Natron kein Zweifel bestehen. Beim Kontrollversuch wurden 16,05 ccm. Viertelnormallauge gebraucht, beim Ara-

binoseversuch 4,7 ccm., resp. bei dem Versuch mit der grossen Quantität Arabinose fast nichts, bei dem Xyloseversuch weniger als 0,3 ccm. Schwerlich ist hierin eine spezifische Wirkung der Pentosen zu sehen, Hexosen werden vermuthlich dieselbe Wirkung haben: es wird sich voraussichtlich um eine weitere, bisher noch nicht bekannte, Bethätigung des Einflusses der Kohlehydrate auf die Fäulniss des Eiweisses handeln, der schon so vielfach, aber noch immer nicht ausreichend, untersucht ist. Diese Nebenwirkung bildet ohne Zweifel eine Erschwerung für die Feststellung der Entstehung der Essigsäure aus der Pentose; sie ist auch wohl die Ursache, dass die Erhöhung des Ag-Gehaltes grösser ist, als sich der Berechnung nach ergibt. Da die flüchtigen Säuren etwa zu  $\frac{2}{3}$  aus Eiweiss stammen, zu  $\frac{1}{3}$  aus Pentose, so würde der Ag-Gehalt des Silbersalzes, wenn sich die aus der Pentose stammende Essigsäure den flüchtigen Fettsäuren aus dem Eiweiss einfach addirte, nur  $\frac{2 \cdot 54,6 + 64,67}{3} = 57,95\%$  betragen, während er thatsächlich weit höher ist. Noch grösser würde natürlich die Differenz zur Berechnung sein, wenn die im Wasser unlöslichen Fettsäuren nicht, so gut es ging, abgeschieden wären.

Trotz dieser Complication kann man, glaube ich, an der Bildung von Essigsäure aus den Pentosen nicht zweifeln.

Dieselben Flüssigkeiten, welche ich zur Untersuchung auf flüchtige Fettsäuren benutzt hatte, dienten, nach dem Abdestilliren dieser, zur Untersuchung auf etwa vorhandene, nicht flüchtige ätherlösliche Säuren. Auch die Rückstände von den behufs quantitativer Bestimmung der flüchtigen Fettsäure vorgenommenen Destillationen wurden noch mit dazu genommen. In dem Bericht über die Resultate kann ich mich sehr kurz fassen. Ausser Spuren von nicht hydroxylierten aromatischen Säuren, von denen etwas natürlich auch in den flüchtigen Fettsäuren enthalten war, und aromatischen Oxysäuren wurde in allen Mischungen Bernsteinsäure gefunden, aber in sehr verschiedener Menge. Aus den mit Pentose versetzten Mischungen gelang es leicht, durch Ausschütteln mit Aether, Abdestilliren, Aufnehmen in Wasser wässerige Lösungen zu erhalten, welche nach dem

Abfiltriren von ölförmig ausgeschiedenen Säuren klar erschienen. Dieselben erstarrten eingedampft in toto krystallinisch. Die abgepresste und einmal aus Wasser umkrystallisirte Säure erwies sich als Bernsteinsäure. Auch in den Kontrollmischungen fehlte die Bernsteinsäure natürlich nicht vollständig, ihre Menge war jedoch augenscheinlich viel geringer. Zahlen lassen sich schwer angeben. Die rohe Säure aus 10 g Arabinose wog ca. 0,9 g, die aus Xylose 0,7 g.

Zur Bestätigung wurde der nicht zu Reactionen verbrauchte Rest der Bernsteinsäure aus Arabinose durch Fällung der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung mit Silbernitrat in das Ag-Salz übergeführt, welches nach gutem Auswaschen über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet und analysirt wurde.

1. 0.2038 g hinterliessen beim Glühen 0.1906 g Ag = 64.5%,  
erfordert 65.01%.
2. 0.1803 g mit CuO verbrannt lieferten<sup>1)</sup> 0.0972 CO<sub>2</sub> und 0.0194 H<sub>2</sub>O.  
Hieraus ergibt sich

	berechnet	gefunden
C	14.46	14.70
H	1.20	1.19.

Die aus der Xylose erhaltene Bernsteinsäure ging leider, nachdem die Sublimirbarkeit festgestellt und der Schmelzpunkt (180°) bestimmt war, durch einen Unfall verloren.

Schliesslich noch 2 Bemerkungen.

1. Ich schliesse aus den Versuchen, dass die Arabinose unter geeigneten Bedingungen, welche noch nicht näher bekannt sind, durch Gährung Aethylalkohol liefern kann; ich schliesse aber nicht, dass dieses Vermögen der Xylose unter allen Umständen abgeht. Da von den 5 Arabinoseversuchen 3 nach dieser Richtung hin negativ verlaufen sind, Versuche mit Xylose aber nur 3 angestellt sind, so können ja die 3 Xyloseversuche nur zufällig ein negatives Resultat gehabt haben.

2. Ich verkenne durchaus nicht, dass die Versuche, über welche im Vorstehenden berichtet worden ist, an vielfachen

<sup>1)</sup> Die Analyse ist von dem Assistenten des Laboratoriums, Herrn Dr. C. Neuberg, ausgeführt.

Unvollkommenheiten leiden, welche durch die Wahl des Gährungs-materials bedingt sind. In der Annahme, dass die Pentose schwer zersetzlich sein würde, habe ich, um möglichst günstige Bedingungen für die Zersetzung herzustellen, in die Mischungen viel Eiweiss hineingebracht. Dadurch ist in die Versuche unnöthiger Weise eine grosse Complication hineingetragen und die Deutung der Ergebnisse erschwert worden. Eine Erklärung für die Wahl dieser Mischungen trotz der wohl zu erwartenden Complicationen liegt ausserdem darin, dass es mir vor Allem um die Beantwortung der Frage zu thun war, ob die Pentosen Alkohol liefern können, hierfür aber die Entstehung von Fettsäuren etc. ziemlich irrelevant war. Nachdem es sich jetzt gezeigt hat, dass die Pentosen durchaus nicht so schwer zersetzt werden, müssen die Versuche unter Verwendung einer sehr geringen Quantität Nährsubstanz für die Bakterien — am besten unter Anwendung verschiedener Reinculturen — wiederholt werden. Es wird dann auch möglich sein, auf die Frage der Bildung von Kohlensäure einzugehen, was die jetzt gewählte Versuchsanordnung nicht gestattete. Die Untersuchung soll unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte fortgesetzt und womöglich die Bedingungen ermittelt werden, unter denen die Pentosen Alkohol liefern.

Erst nach Abschluss meiner Versuche erhielt ich Kenntniss von einer Arbeit von Dr. Ernst Bendix:<sup>1)</sup> Ueber die Gährung schwer vergährbarer Zuckerarten. Verfasser theilt darin u. A., leider in sehr grosser Kürze, mit, dass es ihm gelungen ist, Xylose, Rhamnose und Arabinose durch aus bakterienhaltiger Presshefe oder aus Faeces gezüchtete Bakterien in Gährung zu versetzen, wenn die Mischungen gleichzeitig Pankreaspulver oder Ovariumpulver oder auch Pepton enthielten, und zwar gelang dieses am besten mit Xylose, weniger gut mit Rhamnose, am wenigsten mit Arabinose. Die Versuchsanordnung hat mit der meinigen grosse Aehnlichkeit, ist indessen nicht als gleichbedeutend anzusehen, da 1. Arabinose bei mir ebenso leicht zerfiel wie Xylose, und 2. Rohrzucker bei mir gleichfalls

---

1) Zeitschr. f. diät. und physik. Therapie, Bd. III, Heft 7, S. A.

in grossen Mengen zersetzt wurde, wie ich schon vorher durch einen Versuch festgestellt hatte, während er bei der Versuchsanordnung von Bendix unzersetzt blieb.

Bezüglich der Gährungsprodukte äussert sich Bendix folgendermassen:

Um uns über die Art der Gährung ein vorläufiges Urtheil bilden zu können, untersuchten wir die Produkte der Gährung. Unter diesen fand sich in allen Fällen Alkohol, der leicht mit Hülfe der Lieben'schen- und Chromsäurereaction nachzuweisen war; ferner fanden sich reichlich flüchtige Fettsäuren und Milchsäure. Von den Gasen bestanden etwa zwei Drittel aus  $\text{CO}_2$ . Der nach Absorption mittelst Kalilauge übrig bleibende Rest war leicht brennbar; wahrscheinlich bestand er aus Wasserstoff.

Abweichend von meinen Ergebnissen ist der Befund von Milchsäure; die Angabe über den Alkoholgehalt betrachte ich dagegen nicht als abweichend, da die Lieben'sche Reaction und die Chromsäurereaction nicht ganz eindeutig sind, namentlich wenn man bei letzterer nicht den gebildeten Aldehyd nachweist. Ich ausserdem die Möglichkeit der Bildung kleiner Mengen Alkohol in allen Fällen durchaus nicht in Abrede stellen will.