

# Über Oxydation durch Schimmelpilze.

## II. Mitteilung.

Von

R. O. Herzog und A. Meier.

(Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule zu Karlsruhe)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Januar 1909.)

1. In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß die biologische Spaltungsmethode der Antipodengemische oder Racemate, wie sie Pasteur kennen gelehrt hat, auf Oxydation beruht und daß diese Oxydation auch durch getötete Pilze bewirkt werden kann.

Bei den mitgeteilten Versuchen ist die Tötung durch Chemikalien, Aceton oder Methylalkohol, bewirkt worden. Im folgenden sei zunächst ein Versuch angeführt, in dem starke Kälte zur Abtötung diene.

Die Pilzhäute wurden zunächst mit Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrierpapier gut abgepreßt und dann in Stücken in flüssige Luft eingetragen.

Nach einer Stunde wurden sie zunächst auf die Temperatur einer Eiskochsalzkältemischung und dann wieder auf gewöhnliche Zimmertemperatur gebracht. Eine mechanische Zerkleinerung wurde nicht vorgenommen.

IV. Je 20 g dieser Pilzhaut werden in 100 ccm Wasser gebracht, daß im Versuch a  $\frac{1}{2}\%$  FNa enthält, im Versuch b außerdem 0,986% Milchsäure.

	a	b
CO <sub>2</sub> nach 12 Stunden	0,029 g	0,068 g
» » 28 »	0,007 »	0,016 »
» » 36 »	0,0011 »	0,008 »
» » 48 »	0,000 »	0,0004 »
Gesamtmenge an GO <sub>2</sub>	0,0371 g	0,0924 g
Differenz:	0,0553 g CO <sub>2</sub>	

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LVII, S. 35 (1908).

Durch Titration wurde gefunden, daß 0,0831 g Milchsäure fehlten.

Der Abfall der Kohlensäureproduktion macht es äußerst wahrscheinlich, daß eine Abtötung des Pilzmycels vor sich gegangen war, dagegen waren die Sporen, wie eine Überimpfung in Nährlösung zeigte, entwicklungsfähig, was auch nicht anders zu erwarten war.

Zum Vergleich sei außer dem letzthin mitgeteilten Versuch III ein weiterer angeführt, bei dem, wie in früheren Versuchen, Aceton als Tötungsmittel und Äther zur Trocknung angewandt wurde.

V. Je 19 g trockene Pilzsubstanz; 100 ccm Wasser mit  $\frac{1}{2}\%$  FNä; im Versuch b 0,572 g Milchsäure.

	a	b
CO <sub>2</sub> nach 12 Stunden	0,0150 g	0,0620 g
„ „ 24 „	0,0030 „	0,0044 „
„ „ 30 „	0,0018 „	0,0010 „
„ „ 40 „	0,0000 „	0,0000 „
Gesamtmenge an CO <sub>2</sub>	0,0198 g	0,0674 g
Differenz: 0,0476 g CO <sub>2</sub> .		

Durch Titration wurde die fehlende Milchsäure zu 0,076 g bestimmt.

2. Im folgenden soll erwiesen werden, daß die verschiedenen Antipoden von Oxysäuren verschieden schnell durch getötete Pilzkulturen verbrannt werden, ferner, daß Oxysäuren ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom so gut wie nicht angegriffen werden.

Die Pilze sind wie früher behandelt worden (die fein gewiegten Häute werden zunächst mit Aceton getötet, mit Äther nachgewaschen und schnell an der Luft getrocknet); irgend nennenswerte Mengen von lebenden Sporen sind nicht vorhanden. Die Versuchsanordnung ist ebenfalls dieselbe wie früher: durch kleine Kölbchen wird ein kohlenstofffreier Luftstrom gesaugt, die entwickelte Kohlensäure im Kaliapparat aufgefangen. Die Lösungen enthalten stets  $\frac{1}{2}\%$  FNä und etwa  $\frac{1}{2}\%$  der angewandten freien Säure.

Versuche mit Weinsäuren.<sup>1)</sup>

## VI. Je 15,5 g trockene Pilzsubstanz.

Zusatz	Gesamte produzierte CO <sub>2</sub>	Verbrannt (durch Titration bestimmt)
L-Weinsäure	?	0,0410 g
R-Weinsäure	0,1250 g	0,0943 ,
Mesoweinsäure	0,0370 ,	0,0002 ,
Wasser	0,0390 ,	—

## VII. Je 11,2 g Pilzsubstanz.

CO<sub>2</sub>-Produktion

nach Stunden	L-Weinsäure	R-Weinsäure	Mesoweinsäure	Wasser
12	0,0350 g	0,0630 g	0,0251 g	0,0250 g
24	0,0151 ,	0,0230 ,	0,0089 ,	0,0093 ,
36	0,0010 ,	0,0009 ,	0,0003 ,	0,0005 ,
48	0,0000 ,	0,0000 ,	0,0000 ,	0,0000 ,

Zusatz	Gesamte produzierte CO <sub>2</sub>	Verbrannt (durch Titration bestimmt)
L-Weinsäure	0,0511 g	0,0082 g
R-Weinsäure	0,0869 ,	0,0620 ,
Traubensäure	—	0,0300 ,
Mesoweinsäure	0,0343 ,	0,0002 ,
Wasser	0,0348 ,	—

Milchsäure.<sup>2)</sup>

## VIII. Je 14 g Pilzsubstanz.

CO<sub>2</sub>-Produktion

nach Stunden	L-Milchsäure	R-Milchsäure	Glykolsäure	Wasser
12	0,0360 g	0,0440 g	0,0209 g	0,0202 g
24	0,0250 ,	0,0190 ,	0,0087 ,	0,0091 ,
36	0,0008 ,	0,0001 ,	0,0000 ,	0,0002 ,
48	0,0000 ,	0,0000 ,	0,0000 ,	0,0000 ,

Zusatz	Gesamte produzierte CO <sub>2</sub>	Verbrannt (durch Titration bestimmt)
L-Milchsäure	0,0618 g	0,0412 g
R-Milchsäure	0,0631 ,	0,0457 ,
Glykolsäure	0,0296 ,	0,0000 ,
Wasser	0,0295 ,	—

<sup>1)</sup> Vgl. BRION. Diese Zeitschrift, Bd. XXV, S. 283 (1898).

<sup>2)</sup> Es ist sehr leicht möglich, daß die verwandten Milchsäuren zum Teil racemisiert waren.

## Mandelsäure.

## IX. Je 12,2 g Pilzsubstanz.

CO<sub>2</sub>-Produktion

nach Stunden	L-Mandelsäure	R-Mandelsäure	Traubensäure	Wasser
20	0,0504 g	0,0419 g	0,0492 g	0,0209 g
30	0,0221 „	0,0091 „	0,0100 „	0,0085 „
36	0,0020 „	0,0000 „	0,0000 „	0,0000 „
40	0,0000	—	—	—

Zusatz	Gesamte produzierte CO <sub>2</sub>	Verbrannt durch Titration bestimmt
L-Mandelsäure	0,0745 g	0,0289 g
R-Mandelsäure	0,0510 „	0,0203 „
Traubensäure	0,0592 „	0,0340 „
Wasser	0,0294 „	—

Die Tabellen zeigen deutlich, daß Rechtsweinsäure sehr viel besser verbrannt wird, als die Linksmodifikation, die racemische Traubensäure (vgl. auch Versuch IX) steht etwa in der Mitte. Bei den Milchsäuren ist der Unterschied weniger groß, aber doch sehr deutlich wahrnehmbar, möglicherweise spielt hier auch die weniger sichere Reinheit der Säuren eine Rolle. Recht merkbar ist der Unterschied wieder bei den Mandelsäuren. Besonders bemerkenswert ist, daß in den Versuchen mit Säuren ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom wie Mesoweinsäure und Glykolsäure nicht mehr Kohlensäure produziert wird, als wenn die Pilze in Wasser gebracht werden: somit werden die mit den lebenden Pilzen angestellten Versuche<sup>1)</sup> vollständig bestätigt. Weiter soll hier noch hervorgehoben werden, daß die mitgeteilten Ergebnisse vollständig die von Bredig und Fajans<sup>2)</sup> geäußerten Ansichten über die Natur der spezifischen Fermentwirkung bestätigen.

3. Versuche, über den Chemismus der Oxydation durch Festlegung von Zwischenprodukten Aufschluß zu erhalten, sind bisher noch nicht erfolgreich gewesen.

In der Hoffnung ein reduzierendes Zwischenprodukt feststellen zu können, wurden Versuche mit Glukonsäure unter-

<sup>1)</sup> l. c. S. 41.

<sup>2)</sup> B. B., Bd. XLI, S. 752 (1908).



nommen, aber ebenfalls ohne erheblichen Erfolg. Gerade diese Versuche sollen auch noch weiter verfolgt werden.

X. Je 12,2 g Pilzsubstanz; im Versuch b 1% glukonsaurer Kalk.

CO <sub>2</sub> -Produktion		
	a	b
nach 12 Stunden	0,0209 g	0,0391 g
> 24    >	0,0085 >	0,0095 >
> 36    >	0,0000 >	0,0000 >
Gesamtmenge der CO <sub>2</sub>	0,0294 g	0,0486 g
Differenz	0,0192 g.	

XI. Je 15 g Pilzsubstanz.

Von der wässrigen Lösung werden im ganzen 0,030 g CO<sub>2</sub>, von der 1% Glukonsäure enthaltenden 0,0420 g aufgefangen. (Differenz: 0,012 g.)

Verwendet man die Mittelwerte der erhaltenen Zahlen für die verschwundene Säure (durch Titration bestimmt) und produzierte Kohlensäure (Differenz der bei Gegenwart von Säure und von Wasser gemessenen Menge) zur Feststellung von  $x$  in dem Bruch:  $\frac{\text{Säure mol}}{x \cdot \text{CO}_2 \text{ mol}}$ , so findet man für Milchsäure etwa  $1\frac{1}{2}$ , Mandelsäure  $4\frac{1}{2}$ , für Weinsäure 3. Es ergibt sich daraus, daß es sich bei den Reaktionen keineswegs um eine vollständige Verbrennung zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O handelt.

4. Schließlich mögen zwei allgemeine Punkte noch erwähnt werden.

Gerade die bevorzugte Oxydation eines Antipoden, wie in dem untersuchten Fall, hat bisher als ein Beispiel der biologisch gedeuteten Elekion der Nährstoffe in der Botanik gegolten. Wir dürfen aus unseren Versuchen, wenn man sie besonders mit den von Bredig und Fajans besprochenen allgemeinen Gesichtspunkten zusammenhält, schließen, daß es sich bloß um verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, mit denen die Substrate von den Agenzien des Organismus angegriffen werden.

Da ein Substrat wohl zumeist von mehreren Agenzien angegriffen werden kann, werden die Verhältnisse auch in der Regel

komplizierter liegen, als in dem untersuchten Falle, aber das Wesentliche wird in der gegebenen Erklärung enthalten sein.

In der ersten Mitteilung wurde gesagt, daß es sich bei der besprochenen Oxydation um eine fermentartige oder katalytische Wirkung handle. Es könnte sich ebenso gut, vielleicht sogar noch wahrscheinlicher um induzierte Reaktionen in solchen Fällen handeln. Jedenfalls wird es, solange über die Natur der Oxydationsmittel so gut wie nichts bekannt ist, vorsichtiger sein, vorläufig von solcher Deutung abzusehen und das oxydierende Prinzip etwa mit dem nicht bindenden Namen Acidoxydase<sup>1)</sup> zu bezeichnen.

<sup>1)</sup> Nach der üblichen Nomenklatur bezeichnen Oxydasen nicht etwa echte Fermente oder Katalysatoren, sondern nur ganz allgemein biologische Oxydationsmittel.