

# Über die Spaltung der Milchsäure und der Brenztraubensäure.

## Vorläufige Mitteilung.

Von

**Hans Euler.**

Mit einer Abbildung im Text.

(Aus dem biochemischen Laboratorium der Hochschule Stockholm.)

(Der Redaktion zugegangen am 8. März 1911.)

Freie Milchsäuren und andere Oxysäuren zerfallen im ultravioletten Licht unter Abspaltung von Kohlensäure, und zwar äußert sich diese Lichtwirkung sehr kräftig auch in Abwesenheit irgend eines Katalysators.<sup>1)</sup> Eine solche Zersetzung findet noch schneller bei den  $\alpha$ -Ketonsäuren statt und zwar sowohl bei ein- als zweibasischen.

Wie bei den zahlreichen von Neuberg<sup>2)</sup> studierten Photokatalysen durch Mangan- und Eisensalze hat sich sowohl in bezug auf den Gang der Milchsäurespaltung als in bezug auf die relative Zersetzlichkeit der verschiedenen Oxy- und Ketonsäuren eine unverkennbare Parallelität ergeben zwischen der Wirkung des ultravioletten Lichtes und der Gärungsorganismen. Dieses Ergebnis scheint mir bemerkenswert, da es sich bei meinen Versuchen um katalysatorfreie, reine Lösungen der belichteten Stoffe handelt. Da die Spaltungsreaktionen zum Teil recht kompliziert sind, konnten unsere vor längerer Zeit begonnenen Versuche noch nicht zum Abschluß gebracht werden, und ich möchte hier nur in aller Kürze einige an Milchsäure und Brenztraubensäure gewonnenen Ergebnisse mitteilen, in Rücksicht auf die eben erschienenen interessanten Versuche von C. Neuberg und A. Hildesheimer<sup>3)</sup> über zuckerfreie Hefegärung, welche die Gärungsspaltung der Brenztraubensäure bezw. ihrer Salze betreffen.

<sup>1)</sup> H. Euler, Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi, Bd. IV, Nr. 8, 1911.

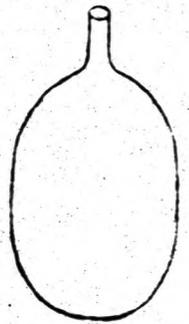
<sup>2)</sup> Biochem. Zeitschr., Bd. XIII, S. 305, 1908 und Bd. XXIX, S. 279, 1910

<sup>3)</sup> Biochem. Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 170, 1911.

### Versuchsordnung.

Als Lichtquelle diente mir eine Uviolampe von Heraeus. Dieselbe wurde mit einem Vorschaltwiderstand von etwa 50 Ohm benutzt: es stellte sich dann wenige Minuten nach der Zündung die Stromstärke von 2,5 Ampère ein, welche vollkommen konstant blieb.

Es zeigte sich bald, daß gerade die Zersetzung der Oxy-säuren besonders unter dem Einfluß der kurzwelligen ultra-violetten Strahlen eintritt, welche von Glas außerordentlich stark absorbiert werden. Es wurde deshalb mit Gefäßen aus reinstem, durchsichtigem Quarz gearbeitet. Die Firma Heraeus lieferte zu meinen Versuchen in ausgezeichnete Ausführung flache Kolben von nebenstehender Form, deren Vorder- und Rückwand nur einen Abstand von 3 mm hatten. Die Lösung war dadurch in möglichst dünner Schicht dem Licht ausgesetzt.



Der Hals des Quarzkolbens war direkt mit einer Glasbürette verbunden, welche gestattete, das entweichende Gas während der Reaktion quantitativ über Quecksilber aufzufangen und zu messen. Die Quecksilberbürette war ihrerseits mit Absorptionsbüretten direkt verbunden.

Der Abstand der Vorderwand des Quarzgefäßes von der Quarzröhre der Lampe betrug jedesmal genau 5,5 cm. Dieser Abstand war notwendig, um die Erwärmung der Lösung nicht allzu groß werden zu lassen.

### Versuche.

Die Milchsäure kam in rein wässriger Lösung in den Konzentrationen 0,25 norm., 0,5 norm. und 1,00 norm. zur Anwendung.

Die qualitative Untersuchung der Reaktion ergab, daß das sich bildende Gas zu 90% aus  $\text{CO}_2$  bestand, daß gleichzeitig in der Lösung Äthylalkohol gebildet wurde, und daß die Lösung nach der Belichtung keine Fehlingsche Lösung reduzierenden Substanzen enthielt. Die Kohlensäure wurde in gewöhnlicher Weise durch konzentriertes Alkali absorbiert. Der Nachweis des Äthylalkohols geschah zuerst durch die Jodoformprobe, dann in der von Buchner und Meisen-

heimer<sup>1)</sup> empfohlenen Weise mittels para-Nitrobenzoylchlorid. Der gebildete Ester wurde durch seinen Schmelzpunkt identifiziert.

Nachdem es sich also gezeigt hatte, daß unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen Milchsäure in Äthylalkohol und Kohlendioxyd zerfällt, wurde untersucht, ob der Weg der Reaktion auch derselbe ist, welcher für den Gärungsvorgang angenommen wird, d. h. es wurde untersucht, ob eine Mischung von äquivalenten Mengen Acetaldehyd und Ameisensäure unter der Einwirkung ultravioletter Strahlen in Alkohol und Kohlendioxyd zerfällt, und zwar ohne die Mitwirkung eines Katalysators.

Dies ist nun tatsächlich der Fall. Das entwickelte Gas besteht wieder zu etwa 90% aus CO<sub>2</sub>, und in der Lösung findet man Äthylalkohol. Nach einiger Zeit wird indessen die Gasentwicklung langsamer und die Lösung trübt sich. An der Vorderwand des Kolbens scheidet sich aus der Lösung eine schwach gelbliche Substanz ab, welche den charakteristischen Geruch des Aldehydharzes besitzt. Nach Abdestillieren des Acetaldehyds findet man in der Lösung einen nicht flüchtigen Aldehyd, vermutlich Aldol und Crotonaldehyd, die Zwischenprodukte bei der Aldehydharzbildung.

Die Kondensationen des Aldehyds, welche sonst nur in alkalischer Lösung eintreten, gehen also im ultravioletten Licht auch in neutraler Lösung vor sich. Dieses Ergebnis ist besonders deshalb bemerkenswert, weil die Kondensationen des Acetaldehyds zur Synthese zahlreicher Pflanzensäuren (Buchner und Meisenheimer)<sup>2)</sup> und anderer Pflanzenstoffe, wie Harze, führen.

Wie erwähnt, geht die Abspaltung von Kohlensäure aus Brenztraubensäure noch schneller als die Kohlensäureentwicklung aus Milchsäure. Ich führe zum Vergleich die folgenden beiden Messungsreihen an, deren Werte unter ganz gleichen Bedingungen (der Lichtstärke, Belichtungsoberfläche usw.) gewonnen worden sind.

Die Zersetzung der Milchsäure beginnt nicht sofort nach Eintritt der Belichtung; erst nach etwa einer Stunde fängt die Gasentwicklung an und steigert dann schnell ihre Ge-

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XXXVIII, S. 624, 1905.

<sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., Bd. XLI, S. 1410, 1908.

schwindigkeit. Etwa 2 Stunden nach Beginn der Belichtung wird der Hahn der Gasbürette geschlossen und nun das Gas aufgefangen.

### Entwickelte Kohlensäure.

Minuten	Konzentration der Milchsäure			Konzentration der Brenztraubensäure	
	0,25 n. ccm	0,50 n. ccm	1,00 n. ccm	0,5 n. ccm	1,00 n. ccm
5	—	—	—	3,6	4,0
10	—	—	—	7,0	7,6
15	—	—	—	10,0	11,0
30	3,5	—	—	—	21,0
60	7,5	8	9	—	—
120	16	17	19	—	—
180	26,5	28	30	—	—
240	38	—	43	—	—

Bei der Brenztraubensäure ist die Induktionszeit sehr viel kürzer.

Beide Säuren zeigen, wie aus der Tabelle hervorgeht, die Eigentümlichkeit, daß verdünnte und konzentrierte Lösungen pro Einheit belichteter Oberfläche beinahe die gleiche Menge Kohlensäure abspalten. Wie ersichtlich, ist die Menge pro Zeiteinheit entwickelter Kohlensäure bei der Brenztraubensäure etwa 6 mal größer als bei der Milchsäure.

Bei der Lichtspaltung der Brenztraubensäure entsteht offenbar zunächst Acetaldehyd. Derselbe läßt sich aber selbst nicht isolieren, da er sich unter dem Einfluß des Lichtes sofort teils kondensiert, teils in Alkohol und Essigsäure spaltet. Tatsächlich konnte ich diese Stoffe deutlich nachweisen.

Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch erwähnt, daß Alanin unter den obigen Bedingungen im ultravioletten Licht nur sehr langsam Kohlensäure abspaltet. Man sollte hier eine energischere Lichtzersetzung erwarten, welche der alkoholischen Gärung der Aminosäuren nach F. Ehrlich entspricht. Über die Zersetzung der Aminosäuren im ultravioletten Licht hoffe ich bald Mitteilung machen zu können.