

# Über Alkoholgärung.

## VII. Mitteilung.

### Die Verarbeitung von Acetaldehyd durch Hefe bei verschiedenen Verhältnissen.

Von

S. Kostytschew.

(Aus dem Zymotechnischen Laboratorium des Technologischen Instituts in St. Petersburg.)

(Der Redaktion zugegangen am 27. Juli 1914.)

In der VI. Mitteilung habe ich dargetan, daß bei der Verarbeitung von Acetaldehyd durch lebende Preßhefe äquimolekulare Mengen von Äthylalkohol und Essigsäure entstehen.<sup>1)</sup> Der gesamte Vorgang ist also in diesem Falle nichts anders, als die sogenannte Cannizzarische Reaktion, die in der tierischen Biochemie bereits von Batelli und Stern<sup>2)</sup> und J. Parnas<sup>3)</sup> besprochen wurde, und jetzt also auch bei Pflanzen aufgefunden worden war.

Die Veranlassung zu diesen meinen Untersuchungen lieferte folgender Befund: bei meinen noch nicht veröffentlichten Untersuchungen über die Zymasegärung unter Zusatz von Zinkchlorid habe ich bemerkt, daß in diesem Falle neben Acetaldehyd auch verhältnismäßig beträchtliche Mengen von Essigsäure und zwar sowohl bei Sauerstoffzutritt, als bei Sauerstoffabschluß entstehen. Es lag die Annahme nahe, daß Essigsäure durch eine weitere Verarbeitung von Acetaldehyd durch Hefefermente gebildet war; bereits damals habe ich jedoch Hinweisungen darauf bekommen, daß diese Art der Aldehydverarbeitung nicht immer zustande kommt, was auch

<sup>1)</sup> S. Kostytschew, Diese Zeitschrift, Bd. 89, S. 367 (1914).

<sup>2)</sup> Batelli und Stern, Biochem. Zeitschr., Bd. 28, S. 145 (1910).

<sup>3)</sup> Parnas, Biochem. Zeitschr., Bd. 28, S. 274 (1910); J. Parnas und J. Baer, Biochem. Zeitschrift, Bd. 41, S. 386 (1912).

späterhin durch direkte quantitative Bestimmungen bestätigt wurde.

Zunächst ergab es sich, daß Dauerhefe den Acetaldehyd überhaupt nur unter geringer Bildung von Essigsäure verarbeitet. Dies wird durch folgende Versuche erläutert:

### Versuch I.

Zwei Portionen A und B zu je 125 g Hefanol, 200 ccm Wasser und 20 ccm Toluol. Die Portion B wurde außerdem mit 1 g reinem Acetaldehyd (Siedepunkt 21°) versetzt. Luftabschluß. Versuchsdauer 24 Stunden.

### Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurden 600 ccm genommen, mit Natronlauge neutral gemacht und davon 250 ccm abdestilliert. Das Destillat von A zeigte keine Aldehydreaktionen und wurde direkt für die Alkoholbestimmung nach Nicloux<sup>1)</sup> verwendet. Das Destillat von B zeigte scharfe Aldehydreaktionen und wurde nach der neuerdings von mir beschriebenen Methode durch Destillation über Bisulfit im Vakuum<sup>2)</sup> von Aldehyd gereinigt, dann ebenfalls für die Alkoholbestimmung verwendet.

A. 25 ccm Destillat und 25 ccm Wasser. 5 ccm dieser Mischung verbrauchten 2,0 ccm Bichromatlösung. Alkohol = 2, 2, 1,5, 0,25, 0,7938 = 1,191 g.

B. 25 ccm Destillat und 50 ccm Wasser. 5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,65 ccm Bichromatlösung, Alkohol = 1,65, 3, 1,5, 0,25, 0,7938 = 1,473 g.

Die Mehrproduktion von B ist gleich 0,282 g.

### Säurebestimmungen.

Die Rückstände von der Alkoholdestillation wurden erst bei neutraler Reaktion, dann nach Zusatz von je 6 g Weinsäure destilliert, die sauren Destillate mit  $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge titriert, eingedampft, mit Chromsäuremischung am Rückflußkühler gekocht (um die etwa vorhandene Ameisensäure zu zersetzen), wiederum mit Wasserdampf destilliert, die Destillate eingengt und zur Darstellung von Silbersalz verwendet.

<sup>1)</sup> M. Nicloux, Bulletin de la soc. chimique, Bd. 35, S. 330 (1906).

<sup>2)</sup> S. Kostytschew, Biochem. Zeitschr., Bd. 60 (1914).

A. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge:  
 Vor dem Kochen mit Chromsäuremischung 15,5 ccm  
 Nach „ „ „ „ 15,4 „  
 Essigsäure 0,693 g.

B. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge.  
 Vor dem Kochen mit Chromsäuremischung 17,2 ccm  
 Nach „ „ „ „ 17,1 „  
 Essigsäure = 0,769 g.

Die Silberbestimmungen ergaben, daß die Essigsäure in beiden Portionen nicht ganz rein war.

A. 0,2653 g Silbersalz gaben 0,1687 g Ag.  
 Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%  
 Gefunden . . . . . > = 63,59%

B. 0,2542 g Silbersalz gaben 0,1617 g Ag  
 Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%  
 Gefunden . . . . . > = 63,61%

Wenn wir sogar annehmen, daß der gesamte Überschuß von Essigsäure der Portion B einzig und allein durch die Cannizzarosche Reaktion gebildet wurde, so läßt es sich hieraus berechnen, daß höchstens nur 0,058 g oder rund 21% des überschüssigen Alkohols von B nach Cannizzaro entstanden sind; die übrigen 0,224 g oder 79% wurden durch anderweitige Umwandlung von Acetaldehyd erzeugt.

### Versuch 2.

Zwei Portionen A und B zu je 100 g Hefanol, 2 l ausgekochtem Wasser und 20 ccm Toluol. Die Portion B wurde außerdem mit 2 g Acetaldehyd (Siedepunkt 21°) versetzt. Luftabschluß. Versuchsdauer 48 Stunden.

### Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurde 1 l Flüssigkeit genommen, mit Natronlauge neutral gemacht und davon je 375 ccm abdestilliert. Das Destillat von B wurde mittels der Bisulfitmethode vom überschüssigen Aldehyd gereinigt.

A. 5 ccm Destillat verbrauchten 1,3 ccm Bichromatlösung.  
 Alkohol 0,774 g.

B. 5 ccm Destillat verbrauchten 1,8 ccm Bichromatlösung.  
 Alkohol 1,072 g.

Die Mehrproduktion von B ist gleich 0,298 g.

## Säurebestimmungen.

Die Rückstände von der Alkoholdestillation wurden auf dieselbe Weise weiter verarbeitet, wie im vorstehenden Versuche.

A. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.  
 Vor dem Kochen mit Chromsäuremischung 12,6 ccm  
 Nach » » » » 12,6 »  
 Essigsäure 0,756 g.

B. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.  
 Vor dem Kochen mit Chromsäuremischung 14,7 ccm  
 Nach » » » » 14,6 »  
 Essigsäure 0,876 g.

Die Mehrproduktion von B ist gleich 0,120 g.

B. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2979 g Silbersalz gaben 0,1900 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%

Gefunden . . . . . » = 63,78%

Auch in diesem Falle war also die Essigsäure nicht vollkommen rein.

Die Berechnung zeigt, daß durch die Cannizzarosche Reaktion höchstens nur 92 mg oder 31% der Gesamtmenge des aus Acetaldehyd entstandenen Alkohols gebildet werden könnten.

Folgender Versuch wurde mit «Trockenhefe nach v. Lebedew» ausgeführt.

## Versuch 3.

2 Portionen A und B zu je 100 g Trockenhefe, 2 l ausgekochtem Wasser und 20 ccm Toluol. Die Portion B wurde außerdem mit 2 g reinem Acetaldehyd versetzt. Luftabschluß. Versuchsdauer 48 Stunden.

## Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurde 1 l Flüssigkeit genommen, neutral gemacht und davon je 350 ccm abdestilliert. Das Destillat von B wurde nach der Bisulfitmethode gereinigt.

A. 5 ccm Destillat verbrauchten 1,35 ccm Bichromatlösung.  
 Alkohol 0,750 g.

B. 20 ccm Destillat und 10 ccm Wasser.

5 » Mischung verbrauchten 1,65 ccm Bichromatlösung.

Alkohol 1,375 g.

Die Mehrproduktion von B ist gleich 0,625 g.

## Säurebestimmungen.

Die Rückstände von der Alkoholdestillation wurden auf dieselbe Weise weiter verarbeitet, wie im Versuche 1. Die von etwa vorhandener Ameisensäure befreiten Destillate verbrauchten folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$  n-Natronlauge.

A. 10,3 ccm; Essigsäure 0,618 g.

B. 9,9 > ; > 0,594 >

Es wurde also gar keine Mehrproduktion in B wahrgenommen. Die Differenz zwischen den beiden Portionen liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

## A. Silberbestimmung.

0,1989 g Silbersalz gaben 0,1242 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64 %

Gefunden . . . . . > = 62,44 %

Die Essigsäure war also durch Säuren von größerem Molekulargewicht deutlich verunreinigt. In diesem Versuche war die Gesamtmenge des aus Acetaldehyd gebildeten Alkohols (0,625 g) nicht nach Cannizzaro gebildet.

Obige Versuche zeigen also ganz deutlich, daß Hefefermente imstande sind, den Acetaldehyd nicht nach Cannizzaro, sondern auf eine andere, einstweilen nicht näher zu präzisierende Weise zu verarbeiten. Auch die von Neuberg und Steenbock beschriebene Reduktion von Valeraldehyd durch Hefe vollzieht sich ohne eine entsprechende Bildung von Säure, also ebenfalls nicht nach Cannizzaro.<sup>1)</sup>

Diese Ergebnisse haben mich veranlaßt, das Wesen der Aldehydverarbeitung durch Preßhefe zu verändern zu suchen, was auch ganz leicht gelungen ist. In Gegenwart von Ameisensäure<sup>2)</sup> wird der größte Teil von Acetaldehyd ohne entsprechende Bildung von Essigsäure reduziert, wie es aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

Der erste Versuch soll zeigen, daß die für meine Versuche verwendete Hefe den Acetaldehyd unter normalen Verhältnissen nach Cannizzaro verarbeitet.

<sup>1)</sup> C. Neuberg und H. Steenbock, Biochem. Zeitschr., Bd. 52, S. 497 (1913).

<sup>2)</sup> Die Konzentration der Ameisensäure soll 0,08% nicht übersteigen!





A ohne Zusätze.

B. Zusatz von 2 g Acetaldehyd (Siedepunkt 21°).

C. Zusatz von 2 g Acetaldehyd und 1 g Ameisensäure.

Luftabschluß. Versuchsdauer 20 Stunden.

### Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurde 1 l genommen, neutral gemacht und davon je 500 ccm abdestilliert. Die Destillate von B und C wurden nach der Bisulfitmethode gereinigt.

A. 5 ccm Destillat verbrauchten 1,9 ccm Bichromatlösung.

Alkohol 1,129 g.

B. 20 ccm Destillat wurden mit 20 ccm Wasser versetzt.

5 » dieser Mischung verbrauchten 1,5 ccm Bichromatlösung.

Alkohol 1,786 g.

C. 20 ccm Destillat wurden mit 20 ccm Wasser versetzt.

5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,65 ccm Bichromatlösung.

Alkohol 1,965 g.

Die Mehrproduktion von B ist gleich 0,658 g.

» » » C » » 0,836 »

### Säurebestimmungen.

A. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.

Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 5,1 ccm.

Nach » » » » 4,7 »

Essigsäure 0,211 g.

B. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.

Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 21,4 ccm.

Nach » » » » 21,1 »

Essigsäure 0,949 g.

C. Das Destillat verbrauchte folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.

Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 34,6 ccm.

Nach » » » » 16,4 »

Essigsäure 0,738 g.

C. Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat.

0,2947 g Silbersalz gaben 0,1901 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%

Gefunden . . . . . » = 64,51%

Ameisensäure verbraucht 0,372 g.

Berechnet man die nach Cannizzaro gebildeten Alkoholmengen, so ergibt sich folgendes.

B. Alkohol nach Cannizzaro 566 mg oder 86%

C. » » » 404 mg oder 48%

In Gegenwart von Ameisensäure wurde also nur etwa die Hälfte des aus Acetaldehyd hervorgegangenen Alkohols erzeugt. Durch Zusatz von Ameisensäure wird überhaupt die Bildung von Alkohol aus Aldehyd gesteigert, die Essigsäurebildung aber gleichzeitig gehemmt. Der folgende Versuch ergab dasselbe Resultat; es wurde hier aber keine Kontrollportion ohne Aldehydzusatz eingeschaltet.

### Versuch 6.

2 Portionen A und B zu je 100 g. Preßhefe und 1,5 l Wasser. Die Portion A wurde außerdem mit 2 g reinem Acetaldehyd, die Portion B mit 2 g Acetaldehyd und 1 g Ameisensäure versetzt. Luftabschluß. Versuchsdauer 20 Stunden.

### Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurde 1 l Flüssigkeit genommen und davon je 500 ccm abdestilliert. Die Destillate wurden nach der Bisulfitmethode gereinigt.

- A. 20 ccm Destillat wurden mit 20 ccm Wasser versetzt.  
5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,35 ccm Bichromatlösung.  
Alkohol 1,608 g.
- B. 20 ccm Destillat wurden mit 20 ccm Wasser versetzt.  
5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,6 ccm Bichromatlösung.  
Alkohol 1,905 g.

In Gegenwart von Ameisensäure wurde wiederum ein Überschuß von etwa 0,3 g Alkohol gebildet.

### Säurebestimmungen.

Die Destillate verbrauchten folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.

- A. Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 19,6 ccm.  
Nach » » » » 19,6 »  
Essigsäure 0,882 g.
- B. Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 36,2 ccm.  
Nach » » » » 16,6 »  
Essigsäure 0,747 g.

In Gegenwart von Ameisensäure war die Essigsäurebildung um 0,135 g geringer als in der Kontrollportion.



## Silberbestimmungen.

A.	0,3125 g Silbersalz gaben	0,2020 g Ag
B.	0,3347 g            >	0,2156 > >
	Berechnet für Silberacetat:	Ag = 64,64%
Gefunden:	A . . . . . >	= 64,64%
	B . . . . . >	= 64,41%

In der Portion B wurde ein Ameisensäureverbrauch gleich 0,550 g wahrgenommen.

Bei der Betrachtung der älteren Versuchsergebnisse von S. Kostytschew und E. Hübbenet<sup>1)</sup> vergewissert man sich davon, daß wir schon damals eine Steigerung der Alkoholbildung aus Acetaldehyd durch lebende Preßhefe in Gegenwart von Ameisensäure zu verzeichnen hatten. Beachtenswert ist der Umstand, daß nur die freie Ameisensäure diese Wirkung ausübt; durch neutrale Formiate wird das Wesen der Aldehydverarbeitung nicht verändert, obschon hierbei ebenfalls ein Verbrauch von Ameisensäure stattfindet. Dies ist aus folgendem Versuche zu ersehen.

## Versuch 7.

Drei Portionen A, B und C zu je 125 g Preßhefe, 1,5 l Wasser und 2 g Acetaldehyd (Siedepunkt 21°).

- A. Ohne weitere Zusätze.
  - B. Zusatz von 1 g Ameisensäure.
  - C. Zusatz von 2,0006 g reinem Natriumformiat.
- Luftabschluß. Versuchsdauer 40 Stunden.

## Alkoholbestimmungen.

Von je einer Portion wurde 1 l genommen, neutral gemacht und davon je 500 ccm abdestilliert. Die Destillate wurden nach der Bisulfitmethode gereinigt.

- A. 20 ccm Destillat wurden mit 10 ccm Wasser versetzt.  
5 ccm dieser Mischung verbrauchten 2,0 ccm Bichromatlösung.  
Alkohol 1,785 g.
- B. 10 ccm Destillat wurden mit 15 ccm Wasser versetzt.  
5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,7 ccm Bichromatlösung.  
Alkohol 2,530 g.

<sup>1)</sup> S. Kostytschew und E. Hübbenet, Dies. Zeitschr. Bd. 79, S. 366 (1912).

- C. 20 ccm Destillat wurden mit 10 ccm Wasser versetzt.  
 5 ccm dieser Mischung verbrauchten 1,9 ccm Bichromatlösung.  
 Alkohol 1,696 g.

### Säurenbestimmungen.

Die Destillate verbrauchten folgende Mengen von  $\frac{1}{2}$ -n-Natronlauge.

- A. Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 19,5 ccm  
 Nach » » » » 19,3 »  
 Essigsäure 0,868 g.

Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3124 g Silbersalz gaben 0,2016 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%

Gefunden . . . . . » = 64,53%

- B. Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 37,6 ccm  
 Nach » » » » 21,1 »  
 Essigsäure 0,949 g.

Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,3330 g Silbersalz gaben 0,2153 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%

Gefunden . . . . . » = 64,63%

- C. Vor der Behandlung mit Chromsäuremischung 50,8 ccm  
 Nach » » » » 18,6 »  
 Essigsäure 0,837 g.

Die Silberbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,2826 g Silbersalz gaben 0,1825 g Ag.

Berechnet für Silberacetat . . . Ag = 64,64%

Gefunden . . . . . » = 64,58%

### Ameisensäureverbrauch.

B. 0,432 g. C. 1,111 g.

Es ergab sich also, daß Ameisensäure das Wesen der Aldehydverarbeitung durch Hefe verändert; der Mechanismus der Ameisensäurewerrung ist aber nicht recht begreiflich. Einerseits könnte hier die saure Reaktion des Milieus von Bedeutung sein, andererseits ist die Möglichkeit einer direkten Reduktionswirkung der Ameisensäure, etwa nach dem Schema von Schade,<sup>1)</sup> nicht ausgeschlossen. Da aber die Ameisensäure auch bei Abwesenheit von Acetaldehyd durch Hefe verarbeitet wird, wie es aus den Versuchen von Franzen und

<sup>1)</sup> Schade, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. 57, S. 1 (1907).

Steppuhn<sup>1)</sup> zu ersehen ist, so kann die Frage nach der reduzierenden Wirkung der Ameisensäure zurzeit nicht endgültig gelöst werden. Auch im letzten Versuche wurde eine größere Menge von Ameisensäure in dem Falle verbraucht, wo das Wesen der Aldehydverarbeitung nicht verändert wurde. Nicht ganz ohne Interesse scheint der Umstand zu sein, daß in Gegenwart von Zinkchlorid neben Acetaldehyd auch eine geringe Menge von Ameisensäure gebildet wird. Bei der Beurteilung der nachstehenden Versuchsergebnisse muß man stets im Auge behalten, daß in Gegenwart von Zinkchlorid die Energie der Zuckervergärung 6—10 Mal geringer ist, als bei normalen Verhältnissen.<sup>2)</sup>

### Versuch 8.

Zwei Portionen A und B zu je 100 g «Trockenhefe nach v. Lebedew», 100 g Rohrzucker, 500 ccm Wasser und 20 ccm Toluol. Portion B wurde außerdem mit 3,5 g Zinkchlorid versetzt. Dauer der Gärung 5 Tage (eine herausgenommene Probe zeigte jedoch, daß in A die gesamte Zuckermenge bereits nach 2 Tagen vergoren worden war).

Von je einer Portion wurden je 250 ccm für die Bestimmung von Ameisensäure nach Franzen und Greve<sup>3)</sup> genommen. Die Flüssigkeit wurde erst bei neutraler Reaktion, dann nach Zusatz von je 5 g Weinsäure mit Wasserdampf destilliert, die sauren Destillate neutral gemacht (Indikator Phenolphthalin) und nach der Vorschrift von Franzen und Greve<sup>4)</sup> bearbeitet.

A. Kalomel 0,2094 g.

Ameisensäure = 0,2094 g. 2. 0,097726 = 40,9 mg.

B. Kalomel 0,2467 g.

Ameisensäure = 0,2467 g. 2. 0,097726 = 48,2 mg.

### Versuch 9.

Wiederholung des vorstehenden Versuchs mit einem andern Präparat von «Trockenhefe».

<sup>1)</sup> H. Franzen und O. Steppuhn, Diese Zeitschrift, Bd. 77. S. 129 (1912).

<sup>2)</sup> S. Kostytschew und A. Scheloumoff, Diese Zeitschr., Bd. 85. S. 500 (1913).

<sup>3)</sup> Franzen u. Greve, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 83, S. 323 (1911).

<sup>4)</sup> Franzen u. Greve, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 83, S. 323 (1911).

- A. (Kontrollportion) Kalomel 0,1370 g.  
Ameisensäure 26,8 mg.
- B. (Versuchsportion) Kalomel 0,1058 g.  
Ameisensäure 20,7 mg.

Die absolute Menge von Ameisensäure ist zwar geringer in der Versuchsportion, das Verhältnis der gebildeten Ameisensäure zu verschwundenem Zucker ist jedoch bedeutend größer in Gegenwart von Chlorzink, als in der Kontrollportion. Jedenfalls sind die gebildeten Mengen von Ameisensäure an und für sich sehr gering; obige Versuche können deshalb noch nicht als eine experimentelle Bestätigung der Ansicht Schades gelten.

Es ergab sich also, daß Preßhefen, je nach den äußeren Verhältnissen, den Acetaldehyd auf verschiedenartige Weise verarbeiten können. Die in der VI. Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche liefern nur einen Beweis dafür, daß lebende Hefe die Fähigkeit hat, die Cannizzarosche Reaktion hervorzurufen; es wäre aber verfehlt, hieraus zu schließen, daß der Acetaldehyd durch Hefe einzig und allein nach Cannizzaro verarbeitet wird; schon damals habe ich auch darauf hingewiesen, daß diese Art der Aldehydverarbeitung mit der Annahme der intermediären Bildung von Acetaldehyd bei der Zuckergärung schwer in Einklang zu bringen ist.

Es ist zurzeit nicht möglich das Wesen der ohne gleichzeitige Bildung von Essigsäure stattfindenden Aldehydreduktion auch annähernd zu bestimmen. Aus obigen Versuchen ist ersichtlich, daß in diesem Falle ebenfalls nur ein geringer Teil des zugesetzten Aldehyds zu Äthylalkohol reduziert wird. Bereits in der II. Mitteilung wurde darauf aufmerksam gemacht, daß die Aldehydreduktion durch Hefe immer eine sehr unvollkommene ist.<sup>2)</sup> Neuberg und Kerb<sup>3)</sup> haben alsdann durch direkte Aldehydbestimmungen festgestellt, daß in der Tat immer nur weniger als die Hälfte des zugesetzten Aldehyds als Äthylalkohol wiedergefunden werden kann; außerdem wurde jedoch

<sup>1)</sup> S. Kostytschew, Diese Zeitschrift, Bd. 89, S. 367 (1914).

<sup>2)</sup> S. Kostytschew und E. Hübbenet, Diese Zeitschrift, Bd. 79, S. 367 (1912).

<sup>3)</sup> C. Neuberg und J. Kerb, Biochem. Zeitschr., Bd. 58, S. 158 (1913).

immer eine gewisse Aldehydmenge auf anderweitige Weise verarbeitet. Die Verfasser setzen voraus, daß hierbei entweder die Cannizzarosche Reaktion, oder Aldolbildung, oder schließlich Acetalbildung vorliegt. Auf Grund verschiedener Erfahrungen glaube ich voraussetzen zu dürfen, daß durch Einwirkung von Hefe auch andere, kompliziertere Umwandlungen von Acetaldehyd zustande kommen könnten; unter all diesen Vorgängen scheint jedoch nur die Essigsäurebildung mit der Alkoholbildung aus Acetaldehyd in unmittelbarem Zusammenhange zu stehen. Für den Fall, wo der Acetaldehyd nicht nach Cannizzaro zu Äthylalkohol verarbeitet wird, halte ich noch immer eine direkte Wasserstoffanlagerung für wahrscheinlich, wobei allerdings eine Bildung von Nebenprodukten nicht ausgeschlossen ist, wie ich es in noch nicht veröffentlichten Versuchen wahrgenommen habe.

Neuberg und Kerb<sup>1)</sup> haben neuerdings ein anderes Gärungsschema vorgeschlagen, wonach der Gärungsvorgang als eine Gesamtheit verschiedener Aldehydumwandlungen nach Cannizzaro dargestellt wird. Nach ihren Gleichungen sollte jedoch der Acetaldehyd gleichzeitig auf dreierlei verschiedene Arten und zwar in bestimmten quantitativen Verhältnissen verarbeitet werden, was praktisch gewiß als kaum denkbar erscheint. Es ist jedoch einleuchtend, daß derartige Schemata überhaupt nur als Arbeitshypothesen aufgebaut werden und also nicht darauf Anspruch haben können den wahren Sachverhalt ganz richtig wiederzugeben. Meiner Ansicht nach sind jedoch auch direkte Reduktionswirkungen durch Anlagerung von Wasserstoffatomen am Gärungsvorgange beteiligt; es bleibt freilich dahingestellt, ob namentlich die Aldehydreduktion auf diese Weise zustande kommt. Jedenfalls halte ich die intermediäre Bildung von Acetaldehyd im Gärungsvorgange für sehr wahrscheinlich, wie ich es bereits in der II. Mitteilung<sup>2)</sup> betonte, wo zum erstenmal die Reduktion von Acetaldehyd zu Äthylalkohol dargetan wurde. Obschon die kurz vorher ver-

<sup>1)</sup> C. Neuberg und J. Kerb, Biochem. Zeitschr., Bd. 58, S. 160 (1913).

<sup>2)</sup> S. Kostytschew und E. Hübbenet, Diese Zeitschrift, Bd. 79, S. 373 (1912).



öfentlichten mannigfaltigen Versuche von Neuberg und Kerb, den Acetaldehyd durch Hefe zu reduzieren, wohl infolge eines Zufalls, durchaus negative Resultate ergaben,<sup>1)</sup> haben dennoch die genannten Forscher späterhin verschiedene andere Aldehyde durch Einwirkung von Hefe in entsprechende Alkohole überführt und hierdurch die von uns mit Acetaldehyd erhaltenen Resultate insofern erweitert, als die Fähigkeit, durch Hefe reduziert zu werden, von ihnen als eine allgemeine Aldehydreaktion erkannt wird.

Es ist auch wohl möglich, daß neben Acetaldehyd auch andere Aldehyde in der anfänglichen Phase des Gärungsvorganges gebildet werden. Das wichtigste Rätsel des Gärungsproblems bildet aber die Entstehung der Methylgruppe, wie ich es bereits in meinen ersten Mitteilungen über die Gärung hervorgehoben hatte.<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> C. Neuberg und J. Kerb, Zeitschrift für Gärungsphysiologie, Bd. 1, S. 117 (1912).

<sup>2)</sup> S. Kostytschew, Chemische Berichte, Bd. 45, S. 1289 (1912); Diese Zeitschrift, Bd. 79, S. 131 (1912).