zwischen etwa 44 und 50% des Gesamtzuckers (als Invertzucker). Ausnahmsweise findet sich bei Madeirawein auch ein Vorherrschen der Fructose, das dann aber meist nicht sehr erheblich ist (bis etwa 52%).

Soweit aus den von uns mitgeteilten Analysen zu schließen ist, beträgt der Gehalt der Madeiraweine an Asche etwa 0,2 bis 0,4 g, an Phosphorsäure etwa 0,025 bis 0,05 g und an Glycerin etwa 0,5 bis 0,9 g in 100 ccm.

3. Beurteilung.

Gegen die im Ursprungslande übliche Art der Herstellung des Madeiraweines bestehen nach den Bestimmungen des Deutschen Weingesetzes vom 7. April 1909 keine Bedenken, soweit nicht Rohrzucker als Aufsüßungsmittel Verwendung findet. Nachweislich rohrzuckerhaltige Madeiraweine sind nach dem Deutschen Weingesetze weder einfuhr- noch verkehrsfähig, falls nicht der — nach unseren vorhergehenden Erörterungen heute von vorn herein als sehr fraglich anzusehende — Nachweis, daß die Erzeugnisse ihren Zuckerzusatz vor Verkündung des Deutschen Weingesetzes bzw. vor Inkrafttreten des portugiesischen Zuckerungsverbotes von 1908 erhalten haben, einwandfrei erbracht wird. Die nicht selten beobachteten, nachweislich gestreckten Madeiraweine sind in jedem Falle zu beanstanden.

Die Bezeichnungen Madeira, Madeirawein und ähnliche Wortzusammensetzungen sind durch die Bestimmungen des Handels- und Schiffsvertrages zwischen Deutschland und Portugal sowie nach den Vorschriften des Deutschen Weingesetzes im gewerbsmäßigen inneren Verkehr des Deutschen Reiches ausschließlich den echten und nicht mit anderem Wein verschnittenen edlen Weinen der Gegend von Funchal vorbehalten.

Von Madeira herstammende Dessertweine mit einem geringeren Alkoholgehalt als 17 Vol.-% oder etwa 13,5 g in 100 ccm sind jedoch als den portugiesischen gesetzlichen Vorschriften für nach Deutschland auszuführende Madeiraweine nicht entsprechend anzusehen und daher im inneren Verkehr unter der Bezeichnung „Madeirawein“ nicht zulässig.

B. Ersatzweine des Madeiraweines.

Als Ersatzweine des Madeiraweines kommen vornehmlich spanische, öfter auch griechische Dessertweine in Betracht. Die spanischen und griechischen Nachahmungen von Madeirawein weichen vielfach in ihrer chemischen Zusammensetzung von den echten Madeiraweinen soweit ab, daß im Falle der Unterschiebung derartiger Ersatzweine an Stelle von echtem Madeirawein die Möglichkeit gegeben ist, das Vorliegen solcher Ersatzweine durch die chemische Untersuchung zu erkennen.

Referate.

Gärungserscheinungen.

G. Dreyer: Beiträge zur Chemie der Hefe. I. Über die Natur der Zellmembran. II. Untersuchungen über das Hefeneiweiß. (Zeitschr. ges. Brauw. 1913, 36, 201—206.) — Das Ergebnis der Untersuchungen ist folgendes:

I. Die Hefenmembran ist zu den Hemicellulosen zu rechnen, und zwar kann sie als Mannodextran bezeichnet werden. Das aus der Hefe durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Alkalien erhältliche Gummi ist wahrscheinlich in der Zellwand der lebenden Hefe nicht präformiert; es wird wohl vielmehr durch das Kochen mit Wasser bzw. die Behandlung mit Lauge erst aus dem größeren Komplex der eigentlichen Hemicellulose abgespalten. Der Körper, welcher aus einer von Gummi oder Eiweiß befreiten Hefe durch Kochen unter Druck nach den Angaben von Salkowski erhalten werden kann, ist kein am Aufbau der Membran beteiligtes Kohlenhydrat, sondern entweder Glykogen selbst oder doch eine dem Glykogen sehr nahestehende Substanz. Zu Diastase verhält sich der Körper ganz wie Glykogen. Auf jeden Fall wird er gleich diesem bei der Selbstgärung und Selbstverdauung der Hefe hydrolysiert und ist deshalb in solchen Membranen, welche durch Autodigestion von Hefe gewonnen wurden, nur noch in Spuren vorhanden, während er in frisch abgetöteter, gut ernährter untergäriger Hefe in beträchtlichen Mengen vorkommt. Die durch Selbstverdauung von Hefe gewonnenen Membranen machen etwa 19% der Hefetrockensubstanz aus. II. Aus frischer Preßhefe kann durch Behandlung mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Soda koagulierbares Eiweiß gewonnen werden, und zwar im günstigsten Falle 12% der Trockensubstanz. Da der Stickstoff des Koagulums in diesem Fall 23,4% vom Gesamtstickstoff der Hefe beträgt, so muß man wohl annehmen, daß dieses Eiweiß, wenigstens zum größeren Teil, aus dem plasmatischen Inhalt stammt und vielleicht durch Stellen der Membran, die für Eiweißlösungen durchlässig sind, ausgetreten ist. Das auf diese Weise gewonnene Eiweiß ist kein einheitlicher Körper, sondern es besteht aus zwei Substanzen, die nach ihren Eigenschaften als Globulin und Albumin anzusprechen sind. Von dem extrahierten Eiweiß entfallen 40% auf das Globulin und 60% auf das Albumin. *H. Will.*

Tor Carlson: Über Geschwindigkeit und Größe der Hefenvermehrung. (Biochem. Zeitschr. 1913, 57, 313—334.) — Die Arbeit bezweckt, unter Beachtung möglichst sicherer Versuchsbedingungen und unter Anwendung der zuverlässigsten Bestimmungsmethoden einen grundlegenden Beitrag zur Kenntnis des Verlaufes, der Geschwindigkeit und des Ertrages der Hefenvermehrung in Würze unter verschiedenen äußeren Bedingungen zu liefern. Die Wachstumsgeschwindigkeit wird durch die Luftzufuhr um etwa 12% und durch Einleitung von Stickstoff um 28% erhöht, während Sauerstoff dieselbe um 15% verringert. Die Ursache davon ist, daß die Kohlensäure, welche hemmend auf das Wachstum wirkt, durch Gaseinführung entfernt wird. Sauerstoff hat eine bedeutend stärkere paralysierende Einwirkung auf die Wachstumsgeschwindigkeit als die Kohlensäure. Die Anwesenheit von Alkohol wirkt stark hemmend auf die Vermehrungsfähigkeit der Hefezellen. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt stark und nahezu proportional der in der Würze befindlichen Alkoholmenge ab. Bei Zusatz von 12 Gewichtsprozent Alkohol wurde keine merkbare Hefevermehrung erhalten. Beim Einleiten von reinem Sauerstoffgas tritt eine Hemmung der Vermehrung ein und nimmt der Ertrag um 10% ab. Ob die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Gärkraft der Zellen eine andere ist als die auf deren Vermehrungsfähigkeit, läßt sich aus den Versuchen nicht entscheiden. Eine relativ stärkere Vermehrung in letzterer Beziehung hat natürlich die Folge, daß der Gärungsprozeß die Oberhand gewinnt und daß deshalb, wenn der disponible Zucker verbraucht ist, der Hefeertrag niedriger als z. B. bei der Einleitung von Stickstoff oder Luft ausfällt. Die Größe des Ansatzes hat auf den Hefeertrag keinen Einfluß, dagegen spielt die Konzentration der Würze eine sehr wichtige Rolle. Die „Verdünnungskonstante“ drückt sozusagen die Alkoholempfindlichkeit der Hefekultur unter den angewandten Versuchsbedingungen aus; ein Teil des Nährsubstrates dürfte nämlich von den Hefezellen zum Schutz gegen die Einwirkung des Alkohols gebunden werden. Dieses Schutzsubstrat wird somit der Assimilation der Hefe entzogen, weshalb

sich die Heferausbeute mit der erhöhten Alkoholmenge in der Würze, also auch mit der Konzentration der Würze bei der Gärung verändert. Die für die Einheitsmenge gebundene (bezw. der Vermehrung entzogene) Substratmenge ist in den vorliegenden Fällen beinahe proportional der vorhandenen Alkoholmenge. *H. Will.*

C. Neuberg und P. Rosenthal: Über zuckerfreie Hefegärungen. XI. Weiteres zur Kenntnis der Carboxylase. (Biochem. Zeitschr. 1913, **51**, 128—142.) — Durch den Vorgang der zuckerfreien Gärung erzeugt das Enzym Carboxylase aus Brenztraubensäure Kohlendioxyd und Acetaldehyd. Neuberg und Kerp haben dann versucht, die Vergärung der Brenztraubensäure so zu leiten, daß an Stelle des Acetaldehyds Äthylalkohol auftritt. Die Alkoholbefunde haben durch Versuche im großen volle Bestätigung erhalten. Damit ist ein neues und bedeutungsvolles Argument zugunsten der Auffassung gewonnen, daß die Brenztraubensäure ein intermediäres Produkt des Zuckerabbaues sein dürfte. Verff. haben über die Stellung der Carboxylase im System der zuckerabbauenden Enzyme Klarheit zu schaffen gesucht. Neuberg und Karczag haben ermittelt, daß brenztraubensaure Salze durch frische Hefen bei Gegenwart von Antisepticiis (Chloroform) vergoren werden. Unter solchen Bedingungen werden Traubenzucker oder Saccharose nicht zerlegt. Damit war schon der erste scharfe Unterschied zwischen Carboxylase und Zymase gefunden. Verff. haben nun Versuche in dieser Richtung angestellt, welche das früher ermittelte Ergebnis bestätigen. Die Entstehung der Kohlensäure bei der alkoholischen Gärung ist nur durch Loslösung aus einer Carbonsäure verständlich; sie findet ihre ungezwungenste Erklärung in der Wirkung der Carboxylase auf Brenztraubensäure. Es ist deshalb besonders beachtenswert, daß nach den mitgeteilten Ergebnissen die Kohlensäureabsplaltung noch unter Bedingungen erfolgt, wo die Zymase versagt. Ist aber die Carboxylase ein Teilenzym des Fermentsystems Zymase, so ergibt sich daraus die notwendige Folgerung, daß der Abbau des Zuckers in Stufenreaktionen stattfindet. Die Phase (oder eine der Phasen), durch welche die sechsgliedrige Kohlenstoffkette in die dreigliedrige übergeführt wird, kann gestört sein, während der Abbau von C_3 ungehindert funktioniert. Der Unterschied in der Zeit, in der die zellfreie Vergärung von Brenztraubensäure einerseits, von Glykose andererseits einsetzt, ist ein ganz gewaltiger. Ein Unterschied zwischen Carboxylase und Zymase macht sich beim Aufbewahren von Macerationssaft geltend. Versetzt man Macerationssaft, der durch 36—48-stündige Lagerung bei Zimmertemperatur sein Vergärungsvermögen für Traubenzuckerlösungen eingebüßt hat, mit Brenztraubensäure, so geraten diese Proben trotzdem in Gärung. Die Gewinnung gärkräftiger Carboxylaselösung gelingt auch noch aus Macerationssäften, die vorher 24 Stunden bei Zimmertemperatur oder vier Tage bei $+2^{\circ}$ aufbewahrt sind und erst dann auf $50-51^{\circ}$ erhitzt werden. Die Carboxylase ist bei den „inaktivierten Säften“ tagelang nachweisbar. Dialysiert man Macerationssaft gegen Leitungswasser, so verliert ein derart behandelter Saft seine Gärkraft für Zucker, vermag jedoch noch Brenztraubensäure zu zerlegen. Die mitgeteilten Versuche zeigen, daß die Carboxylase im Vergleich zur Zymase ein recht beständiges Enzym ist. *H. Will.*

C. Neuberg und Joh. Kerb: Über zuckerfreie Hefegärungen. XII. Über die Vorgänge bei der Hefegärung. (Biochem. Zeitschr. 1913, **53**, 406—419.) — In der Brenztraubensäure ist die erste Säure bekannt geworden, die durch lebende Hefe und durch Hefenfermente in wirklich glatter Weise unter Bildung von CO_2 vergoren wird. Auch das zweite Produkt der Vergärung, der Acetaldehyd, steht in näherer Beziehung zum Äthylalkohol. Die Vergärung hat sich als ein echter enzymatischer Vorgang erwiesen. Von besonderem Interesse war, die Gärung der Brenztraubensäure so zu leiten, daß statt des Acetaldehyds der um zwei Wasserstoffatome reichere Äthylalkohol entstand. Verff. haben Versuche in großem Maßstabe mit Glycerin angestellt; die erhaltenen Zahlen zeigen ohne weiteres, daß bei der

gemeinschaftlichen Vergärung von Brenztraubensäure und Glycerin eine sehr beträchtliche Menge von Alkohol gebildet wird, der weit das durch die Selbstgärung entstandene Quantum übertrifft. Bei der Vergärung von Brenztraubensäure allein entsteht ebenfalls unzweifelhaft Alkohol. Möglicherweise ist die Wirkung des Glycerins überhaupt nur eine indirekte, indem es in irgend einer Weise die der Hefe eigene Reduktionskraft erhöht. — Der Vorgang der zuckerfreien Hefegärung ist keineswegs auf die Gärfähigkeit der Brenztraubensäure beschränkt, vielmehr läßt sich die Analogie mit der Gärung der wahren Kohlenhydrate noch weiter treiben. In ähnlicher Weise wie niedere und höhere Homologe sowie Stereoisomere des Traubenzuckers der alkoholischen Gärung fähig sind, werden auch homologe α -Ketosäuren von Hefe umgesetzt. Genauer haben die Verff. die Verhältnisse bei der Oxaleessigsäure und bei der α -Ketobuttersäure untersucht. Oxaleessigsäure zerfällt mit Hefe in Acetaldehyd und zwei Moleküle Kohlensäure. Die α -Ketobuttersäure schließt sich eng an die Brenztraubensäure an; sie zerfällt fast noch rascher als diese. Neben Kohlensäure wurde Propionaldehyd und Propylalkohol gefunden. Weitere Versuche mit Aldehyden zeigten, daß sich die Alkoholbildung ganz allgemein über die Stufe der Aldehyde vollziehen kann. Was sich bei vielen biologischen Prozessen offenbart hat, scheint sich nun auch für die Zuckerspaltung zu ergeben: der Zuckerabbau erfolgt in Stufenreaktionen. Jenen Carboxylasepräparaten, die nur auf Brenztraubensäure einwirken, fehlen die Agenzien, die Hexosen zur Dreikohlenstoffreihe abbauen bzw. zu Brenztraubensäure umformen. Alle Phasen des Abbaus, die vor der Brenztraubensäuregärung liegen, sind im weitesten Sinne des Wortes Hydrolysen und Umlagerungen, bewirkt durch Abspaltung und Aufnahme von H_2O . Der wesentliche Vorgang ist die Zerreißung der Kohlenstoffkette, die zu C_4 - und C_2 -Körpern, in letzter Linie zu CO_2 und Äthylalkohol führt. Der einzige biologische Prozeß dieser Art, den wir bisher kennen, ist die Spaltung der Brenztraubensäure durch die Carboxylase. Es ist im höchsten Grade unwahrscheinlich, daß die Carboxylase in allen Hefenvarietäten lediglich als „Zufallsenzym“ auftreten sollte. Alles spricht dafür, daß die Carboxylase ein Glied in dem Fermentsystem bildet, das bisher unter dem Begriff Zymase zusammengefaßt wurde.

H. Will.

A. v. Lebedew: Über den Mechanismus der alkoholischen Gärung. (Compt. rend. 1911, 153, 136—139.) — Der Verf. erhielt durch Behandlung des Phenylhydrazons des Hexosephosphorsäureesters mit Formaldehyd den Ester selbst, welcher ein Kalksalz von der Zusammensetzung $C_6H_5O_2CaPO_4$ gibt. Andererseits gelang es, das p-Bromphenylhydrazon in krystallinischer Form darzustellen und nachzuweisen, daß es 2 Mol. Phosphorsäure auf 1 Mol. Hexose enthält, ferner daß die Formel des Esters die von Youry angegebene: $C_6H_{10}O_4(H_2PO_4)_2$ sein muß. Seine mit dem nach dem Verfahren des Verf.'s hergestellten Macerationssaft durchgeführten Versuche haben neues Licht auf die erste Phase der alkoholischen Gärung geworfen. Das Dioxyaceton vergärt nämlich bis zu einer Konzentration von 5% ebensogut wie Saccharose. Bei höherer Konzentration wird nur ungefähr die Hälfte umgewandelt. Diese Ergebnisse sind viel günstiger als die von Buchner und Meisenheimer erhaltenen. Bei einem Gärversuch mit 60 ccm Hefesaft, 3 g Dioxyaceton, 2 g Di- und 1 g Mononatriumphosphat, welcher nach einer Entwicklung von 0,195 g CO_2 während 1 Stunde und 25 Minuten durch Zusatz von 4 Vol. Alkohol unterbrochen wurde, konnte derselbe Phosphorsäureester in Form seines Osazons vom Schmelzpunkt 150—152° erhalten werden, welcher sich bei der Vergärung von Saccharose mit dem Hefesaft bildet. Aus den dargelegten Versuchen ergibt sich also, daß, welcher vergärbare Zucker auch vorliegt, stets der gleiche Phosphorsäureester zu Beginn der Gärung entsteht. Diese Tatsache läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß die Hexose zuerst bis zur Triose zersetzt wird, die sich mit der Phosphorsäure zu dem Ester $C_6H_{10}O_4(H_2PO_4)_2$ verdichtet. Erst während der Hydrolyse bilden sich Alkohol

und Kohlensäure. Während sich die erste Reaktion (Hydrolyse der Ester) mit einer meßbaren Geschwindigkeit vollzieht, verläuft die zweite Phase (Zersetzung der Hexose — wahrscheinlich einer Acrose — durch die Alkoholase) mit solcher Geschwindigkeit, daß Zwischenprodukte, wenn sich solche bilden, nicht gefaßt werden können, solange man nicht einen spezifisch negativen Katalysator gefunden hat, welcher diese Phase verlangsamt. *H. Will.*

E. Moufang: Ein Beitrag zur Säurebildung bei der Gärung. (Zeitschrift ges. Brauw. 1913, **36**, 297—299.) — Bis jetzt ist die Bildung von Säure, welche sich bei der reinen Zuckergärung nachweisen läßt, noch wenig beachtet worden. Im großen und ganzen ist die Menge der jeweils gebildeten Gesamtsäure abhängig: a) von der Art der Hefe, b) der Temperatur und c) der Dauer der Gärung. Von den Säuren ist ein Teil durch Wasserdämpfe flüchtig. In den vorliegenden Versuchen bewegt sich der Anteil der flüchtigen Säuren bei der Maltosegärung zwischen 8,05 % und 10,06 %, bezogen auf die Gesamtmenge der gebildeten Säure. Bei der Lävulosegärung liegen dieselben Werte zwischen 10,02 % und 15,4 %, während bei der Dextrosegärung 16 %—24,6 % flüchtige Säure gefunden wurden. Auf je 100 g vollständig vergorenen Zuckers berechnet, hatten sich, je nach der verwendeten Hefenart, etwa 1,8—3,3 g Gesamtsäure, als Milchsäure berechnet, gebildet. Verf. hat versucht, nach der Mößlinger'schen Methode die bei der Gärung gebildete Säure als Milchsäure zu bestimmen. Als Maximaldifferenz zwischen gefundener und berechneter Säure, ausgedrückt in Kubikzentimeter verbrauchter Barytlauge, tritt 1,23 ccm auf. Zunächst läßt die Annäherung der beiden Werte aneinander noch keinen Schluß auf die bei den Gärungen gebildeten Säuren zu. Verf. macht weitere Mitteilungen zur Praxis der Mößlinger'schen Säurebestimmung. *H. Will.*

C. Wehmer: Versuche über Umbildung von Alkohol und Milchsäure in Citronensäure durch Pilze. (Chem.-Ztg. 1913, **37**, 1393—1394.) — Nach den Versuchen des Verf.'s wird durch Citromycesarten (A u. B) weder Alkohol noch Milchsäure in Citronensäure umgebildet. Da beide Pilzarten in Versuchen mit Dextrose, Glycerin usw. positive Ergebnisse lieferten, da Säure hier auch leicht nachweisbar war, so kann nicht der Pilz selbst für den negativen Ausfall verantwortlich gemacht werden. Es bleibt nur noch die Annahme, daß die für den Versuch verwendeten Mengen von Alkohol und Milchsäure (5—10 g) zur Bildung einer nachweisbaren Säuremenge nicht ausreichten. Die Frage, ob aus den beiden Verbindungen Citronensäure entstehen kann, scheint hiernach noch keineswegs unbedingt in bejahendem Sinne entschieden. *H. Will.*

C. Neuberg und H. Steenbock: Über die Bildung höherer Alkohole aus Aldehyden durch Hefe. I. Übergang von Valeraldehyd in Amylalkohol. (Biochem. Zeitschr. 1913, **52**, 494—503.) — Aus verschiedenen Beobachtungen hat sich ergeben, daß allgemein die Bildung von Alkoholen bei Gärungsprozessen sich über die Stufe der Aldehyde vollziehen kann. Zur Prüfung dieser Frage schien das Verhalten höherer Aldehyde zu Hefe besonders geeignet, da der Nachweis höherer Alkohole neben Äthylalkohol analytisch geringe Schwierigkeiten bereitet. Den Verff. ist es gelungen, eine auffallend glatte Umwandlung des Valeraldehyds in Amylalkohol zu erzielen, die 84,1 % im besten, 66,4 % im ungünstigsten Falle erreichte. Die reichlichen Ausbeuten von Amylalkohol sind in den Versuchen mit Zuckerzusatz gewonnen. *H. Will.*

Schluß der Redaktion am 15. Oktober 1914.