

24 listopada 1924 r.

URZĄD PATENTOWY



Cofc 57/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 429.

Kl. 12 o 21.

Carl Wehmer,
Hannover (Niemcy).

Wyrób sztucznego kwasu fumarowego drogą fermentacji.

Zgłoszono: 5 lipca 1920 r.

Udzielono: 11 sierpnia 1924 r.

Pierwszeństwo: 28 września 1915 r. (Niemcy).

Kwas fumarowy chemicznie czysty, otrzymywany dzisiaj głównie z kwasu jabłkowego, znajduje się jako sól w wielu roślinach (porówn. Huseman und Hilger, „Pflanzenstoffe“, 2 Aufl. Bd. 2, s. 794). Nietylko przemiana materji niektórych roślin zielonych (rodzina makowatych i innych, patrz Wehmer „Pflanzenstoffe“, 1911, str. 234), ale i pewnych grzybów (trufle, muchomory, pieczarki, *Rhizopus nigricens* i inne, patrz Zopf „Die Pilze“ 1890 str. 128) dostarcza małych ilości związków fumarowych, zwłaszcza z alkalijskimi, u grzybów zaś nietylko przy warunkach naturalnych, ale też i przy sztucznym żywieniu w cieczach odżywkowych. Znanem jest także tworzenie się kwasu fumarowego u *Rhizopus nigricens* (*Mucor stolonifer*), (patrz Ehrlich, w Ber. d.

Chem. Ges. 1911 Jg. 44 Bd. 111, str. 3737), przy pewnych jeszcze niedokładnie określonych warunkach, np. w dwóch wypadkach przy użyciu 100 g wzgl. 125 g cukru przemienionego otrzymano z pożywki okrągło 3,1 g wzgl. 2,6 g kwasu fumarowego, nie otrzymano go zaś, przy jednakowych zresztą warunkach, przy użyciu 20 i 25 g tegoż cukru.

Stwierdzono obecnie, że można do 80% cukru, zwłaszcza cukru trzcinowego, przeprowadzić w kwas fumarowy drogą fermentacji, jakkolwiek przy innych fermentacjach kwasowych przypuszcza się, że każdorazowo powstające wolne kwasy zobojętnia się dodawaną kredą albo innymi środkami zobojętniającymi.

Takim grzybkim, wytwarzającym wol-

ny kwas fumarowy, jest wyhodowany przez zgłaszającego odrębny rodzaj *Aspergillus*, czyli gatunek grzybka, którego dotychczas używano do wyrobu kwasu szczawiowego. Grzybek ten nazwany *Aspergillus fumaricus* jest wyhodowany w laboratorium odmianą pleśniaka ze Wsch. Azji, znajdującą się na bobach Soi, różniącą się fizjologicznie od *Aspergillus niger* rodzajem wytwarzanego przez się kwasu. Ustanowiono przytem, jak działają zmienione warunki odżywiania się; z czasem grzybek faktycznie zmienia znacznie swój wzrost.

Opis grzybka *Aspergillus fumaricus*.

Powierzchnowe okrycie jasne, bezbarwne, z wiekiem żółtawe i ciemniejsze, zwłaszcza z pod spodu prawie ciemno-brunatne, z rzadkimi, często brakującymi Conidiami. Innych organów tworzących spory niema. Należy więc w botanicznym układzie tymczasowo do „Fungi imperfecti“.

Same Conidie są kuliste, drobnokropkowane, 4 — 5 μ średnicy, prawie bezbarwne, w krótkich wzajemnie związanych łańcuchach, tworzących nierozgałęzione wysmukłe Sterigmy (najwięcej 12, o 3,5 μ średnicy), które promieniowo wystają z kulistej bańki (mniej więcej 70 μ). Słupki Conidii są to proste, bezbarwne 1—2 μ długie łodyżki z małemi, kolistemi, jasnymi główkami przeciętnie 100 μ średnicy.

Grzybek rośnie po największej części na organicznych materjach (w płynnych też pod powierzchnią), albo w postaci Oidii, najlepiej przy mniej więcej 25°, ale już wcale nie rośnie, lub b. słabo ponad 30°. Żelatynę grzybek zamienia w płyn, cukry utlenia energicznie na wolny kwas fumarowy, określony wyraźnie elementarną analizą punktem topl. (w zatopionej rurce), rozpuszczalnością,

własnościami i składem soli i t. d.; często zupełnie jałowemi pozostające wegetowania można poznać po tych szczególnych znakach i w ten sposób odróżnić od *Mycellii* i innych grzybków. Przy pomocy tego grzybka udało się tym sposobem prefermentować roztwory cukru trzcinowego z wysoką wydajnością kwasu fumarowego; przeciętnie 123% cukru otrzymano jako fumaran wapnia (max. do 160%). Postępuje się tak, że wyjałowione przez przegotowanie roztwory cukru o dowolnem stężeniu, po dodaniu zobojętniającego środka, np. kredy, szczepi się czystą kulturą w odpowiednich naczyniach; przy użyciu czystego cukru trzeba dodać zwykłe odżywki dla grzybka. Rozwój grzybka ustaje przy pomyślnych stosunkach po paru dniach, powstający wolny kwas fumarowy rozpuszcza powoli kredę, wydzielając gaz, a na miejscu kredy zjawia się szorstka skorupa krystalicznego fumaranu wapnia; po oddzieleniu tegoż od cieczy wydziela się z niego działaniem kwasu siarczanego wolny krystaliczny kwas fumarowy, przewyższający swojemi własnościami kwas handlowy (sublimuje powyżej 200° bez rozkładu, przechodząc w wolne igiełki, punkt topl. w zatopionej rurce leży około 273°).

Grzybek wytwarza też kwas fumarowy z maltozy, dekstrozy i innych podobnych ciał.

Przykład.

100 cz. cukru w jednym litrze wody szczepi się, po dodaniu 35 g kredy i zwykłych soli odżywczych dla grzybka, czystą kulturą grzybka; po 2—3 tygodniowej fermentacji przy 20° wydziela się równo 120 g krystalicznego fumaranu wapnia, z którego znowu kwasem siarczanym uwalnia się kwas fumarowy i odłącza się od gipsu, rozpuszczając go

w alkoholu. Można też sól wapniową zamienić na ołowianą i rozłożyć ją siarkowodorem.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób sztucznego wyrobu kwasu fumarowego z cukru, tem znamienny, że

roztwory cukru utlenia się przy pomocy *Aspergillus fumaricus*, albo podobnych mikroorganizmów, mających zdolność wytwarzania z cukru kwasu fumarowego, a wytworzony wolny kwas fumarowy nagromadza się wiążąc go dodatkami środkami zobojętniającymi.

Carl Wehmer.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.