

Neues und Altes von der Technologie des Bierbrauens.

Nach Vorträgen in der Münchener Vereinigung für Geschichte der Naturwissenschaften und Medizin am 1. März 1924 in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München berichtet.

Von Dr. RICHARD DIETZEL und Dr. KURT TÄUFEL.

Mitteilung aus der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München.

(Eingeg. 24./3. 1924.)

[Inhalt: 1. H. Lüers: Die moderne Bierbrauerei und ihre chemischen Grundlagen. — 2. A. Koch: Die Steinbierbrauerei. — 3. R. Runk: Die Bierbereitung im Altertum, insbesondere in Ägypten.]

Eine der Hauptursachen für den Fortschritt auf dem Gebiete der Bierbrauerei ist die seit langem gepflegte wissenschaftliche Durchdringung dieses Gewerbezweiges, an der die Chemie mit ihren Grenzgebieten überragenden Anteil hat. Auf diese Weise ist es im Laufe der Zeit gelungen, an die Stelle der Empirie und des glücklichen Zufalles die gesicherte Grundlage der wissenschaftlichen Erfahrung zu setzen. Dies dürfte aus den nachstehenden Ausführungen über den derzeitigen Stand der Bierbrauerei in chemischer und technologischer Beziehung zur Genüge hervorgehen. Den einstigen rein empirischen Standpunkt behandeln die sich weiter anschließenden historischen Betrachtungen über die Bierbereitung, die bis ins frühe Altertum zurückgreifen.

1. Die moderne Bierbereitung und ihre chemischen Grundlagen. Biologische und chemische Untersuchungsverfahren setzen den Brauer heute in den Stand, seine wichtigsten Rohstoffe, die Gerste und den Hopfen, einer scharfen Auswahl nach Qualität und bräutechnischer Eignung zu unterziehen. Auch die Rolle des dritten Rohstoffes, des Wassers, ist weitgehend aufgeklärt. Es ist bekannt, daß die Voraussetzung zur Erzielung edler heller Biere, für welche der Pilsner Typ als Vorbild gilt, ein weiches, an Karbonaten armes Wasser ist. Dagegen verlangt ein dunkles Bier, der Münchner Typ, ein hartes, karbonatreiches Wasser. Die Ursachen hierfür sind mannigfacher Art. Der wichtigste Faktor der Brauwasserfrage ist der Säuregrad, d. h. die Wasserstoffion-Konzentration. Die Umsetzung der Salze des Wassers mit den Bestandteilen des Malzes und des Hopfens führt entweder zu einer Erhöhung oder Erniedrigung des Säuregrades. Bei weichen Wässern steigt der Säuregrad an. Dies bewirkt eine Förderung der enzymatischen Vorgänge beim Maischen und zugleich die Ausbildung eines feinen, edlen Hopfenbittergeschmackes; die Farbe des Bieres wird hell. Harte Wässer dagegen erniedrigen den Säuregrad. Hand in Hand damit geht eine Einschränkung der enzymatischen Vorgänge beim Maischen zugunsten des unvergärbaren Extraktrestes. Das Hopfenbitter ist herb, die Farbe des Bieres dunkel. Einfache Enthärtungsverfahren gestatten neuerdings, für die Herstellung eines bestimmten Bieres ungeeignete Brauwässer zu verbessern.

Der bei der Malzbereitung stattfindende Keimungsvorgang der Gerste, der zur Bildung der beim Maischprozeß die Verzuckerung der Stärke bewerkstellenden Diastase führt, ist mit erheblichen Verlusten, insbesondere durch Veratmung kostbarer Kohlehydrate, verbunden. Die moderne Mälzerei erblickt ihr Ziel darin, neben zeitraubender Handarbeit vor allem diese Verluste möglichst einzuschränken, ohne die Qualität des Malzes zu beeinträchtigen. Wenn auch das althergebrachte System der Tennenmälzerei heute noch das verbreitetste ist, so führt sich doch die pneumatische Mälzerei immer mehr ein, bei der die Gerste in Kästen oder Trommeln unter Belüftung und Kühlung durch einen mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom mechanisch gewendet wird. Die Einschränkung des „Mälzungsschwundes“ ist durch die Einführung der sogenannten Kohlensäurerastmälzerei verwirklicht. Ihr liegt folgende Überlegung zugrunde: Das Korn keimt wie üblich etwa vier Tage unter normalen Bedingungen. Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Bildung der enzymatisch wirkenden Stoffe unter dem Einfluß der sich entwickelnden Keimanlage genügend weit fortgeschritten. Das im weiteren Verlauf der normalen Mälzerei erfolgende Wachstum von Wurzel und Blattkeim, das mit einer Veratmung von Kohlehydraten verbunden ist, verhindert man in der Kohlensäurerastmälzerei dadurch, daß man das Keimgut gegen die Außenluft abschließt und die sich bildende Kohlensäure anreichert. Man schränkt auf diese Weise die Lebensfunktionen des Keimlings soweit ein, daß der vorherrschende Einfluß desselben, die Lösung und Stoffumwandlung im Mehlkörper durch die Enzyme, erhalten bleibt, der regellose Abbau aber vermieden wird.

Auch auf dem Gebiete des Darrens haben unsere Kenntnisse eine Erweiterung erfahren. Die eigenartigen Veränderungen des Malzes während dieses Vorganges sind weitgehend aufgeklärt. Man weiß, daß die Eiweißabbaustoffe, die Aminosäuren, mit Zuckerarten bei Gegenwart von Wasser unter Kohlensäureaustritt reagieren, wobei Kondensationsprodukte entstehen, die zu Pyrrol führen. Die Reaktionsprodukte, Melanoidine genannt, zeichnen sich durch dunkelbraune Farbe und eigenartiges brotägliches Aroma aus. Die einzelnen Aminosäuren ergeben verschiedene Stoffe, Glykokoll z. B. liefert mehr Farbstoffe, Leucin mehr Aromastoffe. Durch diese Feststellung ist die von der Praxis empirisch längst geübte Arbeitsweise bei der Herstellung der einzelnen Malztypen auf wissenschaftliche Grundlage gestellt.

In technologischer Hinsicht ist durch die Einführung von Spezialdarren, z. B. den Dreihordendarren, ein wesentlicher Fortschritt erreicht worden; bei höchster Sparsamkeit an Feuerungsmaterial läßt sich dabei in vollkommener Weise ein ganz bestimmter Malztyp erzielen. An Stelle der Schrotmühlen mit zwei oder vier Walzen sind im modernen Betrieb die Fünf- und Sechswalzenmühlen mit eingebauten Plansichtern getreten, die ein für die Erzielung bester Ausbeuten geeignetes Schrot liefern. Dabei werden die Spelzen völlig erhalten und geben beim Abläutern der Würze von den Trebern ein zweckentsprechendes Filtergut, während der Mehlkörper in feine Grieße aufgelöst ist, ohne daß der Anteil an Pudermehl, der zu Abläuterungsschwierigkeiten führt, zu hoch ausfällt. Im Sudhaus ist jetzt ganz allgemein die rationellere Dampfkochung eingeführt. Auch die Braupfannen und Läuterbottiche sind auf die neuzeitliche Maischerei eingestellt. Die auf wissenschaftlicher Erkenntnis beruhenden heutigen Maischverfahren lassen, abgesehen von der erheblichen Ersparnis an Zeit und Brennmaterial, eine beachtenswerte Ausbeuteerhöhung erzielen; es sei in dieser Beziehung nur an die sogenannten Sprungmais-, Hochkurzmais- und Eiweißrastverfahren erinnert. Hopfenzerkleinerungsmaschinen und Hopfenextraktionsapparate gestalten eine sehr gute Ausnützung des Hopfens, dieses zurzeit teuersten Rohstoffes der Brauerei. Die Kühlung der Würze erfolgt heute bereits vielfach in geschlossenen Kühlbottichen. Durch die zweckentsprechende, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhende Kühlanordnung beim sogenannten Nathanverfahren (Zürich) ist es möglich, in der Praxis schön geklärte und blanke Würzen zu erzielen.

Die moderne Brauerei ist von der Kleingärung in Holzbottichen zur Großgärung in Aluminium-, emaillierten Eisen- und Eisenbetongefäßen übergegangen. Im eigenen Betriebe gezüchtete Reihenhfen gestatten, in zielbewußter Weise ein gleichmäßiges Bier von guter Haltbarkeit herzustellen.

Auch bei der Lagerung führen sich die raumsparenden Großlagertanks mehr und mehr ein. An Stelle der wochen- und monatelangen Lagerung des Bieres tritt besonders im Ausland eine neue Methode der Reifung des Bieres auf den Plan, das bereits erwähnte „Nathansche Bierherstellungsverfahren“. Dabei wird die Gärung und Reifung des Bieres in demselben Tank vollzogen. Nach beendeter Hauptgärung und Entfernung der Hefe leitet man durch das Bier in feinverteilter Form einen Strom von gereinigter Kohlensäure, die während der Hauptgärung gewonnen wurde. Auf diese Weise verschwinden die „Jungbukettstoffe“, und das Bier nimmt den Charakter eines ausgereiften und gelagerten Getränkes an. Dieses Verfahren bietet beachtenswerte Vorteile: Geringer Raumbedarf, Wegfall von Gär- und Lagerkellern, verminderte Kosten für Kühlung und Arbeitskräfte, Gewinnung großer Mengen gut verkäuflicher, reiner Kohlensäure.

Die Behandlung des Bieres vom Lagerkeller bis zum Ausstoß steht heute im Zeichen der Maschinenarbeit. Seine Pasteurisierung für Übersee vollzieht sich in modernen Apparaten. Die Pasteurisierung, die zuweilen nachträglich auftreten und das Bier minderwertig machen, hat man chemisch weitgehend aufgeklärt. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, sie zu verhüten. Das wichtige Problem der Schaumhaltigkeit der Biere ist durch die Heranziehung der Ergebnisse der physikalischen und der Kolloidchemie der wissenschaftlichen Erforschung erschlossen worden. Man weiß, daß haltbarer Schaum und Oberflächenspannung in engem Zusammenhange stehen, und hat erkannt, daß vor allem die Eiweißstoffe und ihre kolloiden Abbauprodukte, ferner Dextrine usw. viscositätserhöhend wirken und damit die Voraussetzung für einen haltbaren Schaum bilden.

2. Die Steinbierbrauerei. Je enger ein Kulturgut mit der Erhaltung des Lebens verknüpft ist, wie z. B. die Zubereitung von Speise und Trank, um so älter ist seine Geschichte. Die Anfänge der Bierbereitung dürften demnach, obwohl sichere Urkunden darüber nicht vorliegen, in sehr frühe Zeitabschnitte der Geschichte des

Menschengeschlechtes zurückreichen (beginnende Seßhaftmachung, Übergang vom Nomadenleben zum Ackerbau). Es werden eine Reihe von Zufällen mitgespielt haben, über die man sich etwa folgende Vorstellungen machen kann.

Unsachgemäße Lagerung der geernteten Halmfrüchte in feuchten Erdhöhlen haben Keimung des Getreides verursacht und seine Vermahlung beeinträchtigt. Durch nachträgliche Trocknung an der Sonne oder am Herdfeuer (Darrfeuer) hat man versucht, die Halmfrucht wieder mahlfähig zu machen. Die aus solchen Mehlen von gekeimtem Getreide hergestellten Breie und Suppen haben den Menschen der Steinzeit infolge des süßen Geschmacks zugesagt, so daß dieser Vorgang einer primitiven Mälzung absichtlich herbeigeführt wurde. Wenn nun besonders in der heißen Jahreszeit größere Vorräte an solchen Speisen aus gekeimtem und wieder getrocknetem Getreide hergestellt wurden, so ist die Möglichkeit der freiwilligen sauren und alkoholischen Gärung ohne weiteres gegeben. Auf diese Weise wurde der Mensch mit dem Alkohol und seinen charakteristischen Wirkungen bekannt.

Während so auf der einen Seite die saure Gärung der Zubereitungen aus Mehl unmittelbar zum Brot führt, leitet die alkoholische Gärung zu berauschenden Getränken. Daraus kann gefolgert werden, daß die Brot- und die Bierbereitung auf derselben Grundlage stehen, wie übrigens auch die Kulturgeschichte der Babylonier und Ägypter lehrt. (Vergleiche den dritten Vortrag.) Ein großer Zeitraum wird zwischen der zufälligen Malzbereitung bzw. Würzevergärung und dem Zeitpunkt liegen, wo der Mensch in der Absicht, ein bierähnliches Getränk herzustellen, Keimungs- und Gärungsvorgänge wissentlich einleitete und durchführte. Dabei wird er auf große Schwierigkeiten gestoßen sein, weil die unmittelbare Erwärmung von Flüssigkeitsmengen in Holzgefäßen nicht möglich war. Man kam zu einem Verfahren der mittelbaren Erhitzung, dessen Methode sich in der bis in die jüngste Zeit betriebenen sogenannten Steinbierbrauerei erhalten haben dürfte.

Die Steinbierbrauerei war im wesentlichen auf Südslawien beschränkt und wurde bis noch vor zwei Jahren in Kärnten (Weidmannsdorf bei Klagenfurt) in größerem Maßstabe durchgeführt. Es ist ein sehr primitives und orginelles Verfahren, über das sich Vortragender an Ort und Stelle eingehend unterrichtet hat. Nach Dr. V. Hartmann ist das Steinbier noch in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts die einzige, in Kärnten erzeugte Biersorte gewesen. Der Brauvorgang ist kurz folgender.

Mälzerei: Als Ausgangsmaterial dienen Gerste, Weizen und Hafer. Der Maischbottich ist zugleich Einweichbottich. Die Getreidefrucht bleibt 8–9 Tage auf der Malztenne. Gerste und Weizen werden in der üblichen Weise behandelt, während der Hafer während seiner 8–9 tägigen Keimung nur einmal umgeschauvelt wird, so daß er vollkommen verfilzt. Die Darre (Satteldarre) ist im Tennenraum aufgestellt. Man darrt auf Gitterhorden über freiem Feuer. Dadurch erhält das Malz, das mit den Keimen zusammen aufbewahrt, gebrochen und gesotten wird, einen ausgeprägten Rauchgeschmack.

Sudverfahren: Die Einrichtung des Sudhauses ist sehr einfach; denn es gibt nur einen Holzbottich, in dem sich der ganze Sudvorgang abspielt. Vor dem eigentlichen Würzekochen werden im sogenannten „Grummetl“, einer mit Steinen ausgemauerten Grube, in wechselweisen Lagen Holz und Grauwackesteine aufgeschichtet, die den Vorteil bieten, daß sie beim Erhitzen nicht bersten; dann wird das Holz entzündet. Nach 2–3 Stunden sind die Steine zur Rotglut erhitzt. Mittlerweile ist der Sud vorbereitet. Man legt auf den Boden des Bottichs 6–8 Wacholderäste und übergießt mit 5–6 „Schaff“ heißen Wasser. Darin verteilt man 20–30 der ungefähr 30 Pfund schweren, stark erhitzten Steine und setzt den Hopfen zu. Durch die heißen Steine wird dieser geröstet; den dabei entstehenden Rauch sucht man durch Verdecken des Maischbottichs mit großen Tüchern zurückzuhalten. Nach allmählicher Zugabe von heißem Wasser läßt man kurze Zeit stehen und fügt schließlich unter Umrühren platt gequetschtes Hafermalz und kaltes Wasser zu (Verbreiten). Durch weiteres Hinzufügen von heißem Wasser wird die Temperatur erneut gesteigert, das Gerstenmalz oder auch Farbmaltz zugesetzt und anschließend etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang mit dem Maischscheit aufgemaischt. In einem kleinen Handbottich ist inzwischen die notwendige Menge Weizenmalz eingeweicht worden. Um die Maische im Sud zu erhalten, versenkt man von neuem glühende Steine in den Bottich. Die dabei erzielte Höchsttemperatur dürfte — Thermometer kommen nicht zur Verwendung — etwa 90–100° nicht überschreiten. Nach mehreren Stunden überführt man die Weizenmaische in den Sudbottich und läßt zur Vervollständigung der Extraktion etwa 1–2 Stunden stehen. Hierauf beginnt das Ablassen der Würze, wobei die Wacholderäste und die Treber als Filtergut wirken.

Gärung: Zur Abkühlung der Würze werden in die Gärbottiche „Schwimmer“, d. h. mit Eis gefüllte Schaffe, eingesetzt und dann sogenannter „Zeug“ (Hefe) zugesetzt. Diese Hefe ist obergärig und wird den Schankfässern entnommen; sie ist somit einfaches Faßgeläger. Die Hauptgärung dauert etwa 4–10 Stunden, nach weiteren 6–12 Stunden werden die Fässer bereits gespundet. 3–4 Tage später ist das Steinbier trinkreif. Das Schankfaß wird stehend mit einer Holzpipe angezapft. Infolge seines hohen Kohlensäuregehaltes hat das Steinbier sehr heftigen Trieb und zeigt einen schönen, weißen, dicken Schaum. Es besitzt einen nicht aufdringlichen, säuerlichen Rauchgeschmack, ist ziemlich leicht (schepsähnlich) und gut durststillend.

3. Die Bierbereitung im Altertum, insbesondere in Ägypten. Noch heute findet sich bei den slawischen Volksstämmen eine alkoholhaltige Abart des Bieres, „Kwaß“ genannt, die wohl als die traditionelle Überlieferung des Bieres der Völker des Altertums anzusprechen ist. Nach R. Kobert ist Kwaß ein im Stadium der Nachgärung befindliches, alkoholarmes, hopfenfreies Getränk, dem meist würzige Zusätze hinzugefügt sind. Er wird bereitet aus dem Mehl verschiedener Getreidearten, wie z. B. Weizen, Roggen, Gerste, Buchweizen und Hirse. An deren Stelle können auch die diesen Mehlsorten entsprechenden Malzarten oder Brotzubereitungen verwendet werden. Die Gärung ist gleichzeitig sauer und alkoholisch. Kobert hat nicht weniger als 50 verschiedene Kwaßarten festgestellt.

Das aus Getreidearten bereitete, alkoholische Getränk der Völker im Altertum mit Ausnahme der Griechen und Römer, die keine Biertrinker waren, dürfte sich von dem eben erwähnten Kwaß nicht wesentlich unterscheiden haben. Darauf weist auch E. Kuhn¹⁾ hin, der den nahen Zusammenhang des altägyptischen Bieres mit dem russischen Kwaß betont. Ein historischer Beleg findet sich bei Orosius. So schreibt dieser Schriftsteller über die Belagerung von Numantia:

„Zuletzt brachen alle plötzlich aus den beiden Toren hervor, nachdem sie reichlichen Trunk bekommen hatten, nicht vom Wein, den jener Ort nicht hervorbringt, sondern vom künstlich hergestellten Saft des Weizens, welchen sie „caelia“ nennen. Jener Mut wird nämlich erweckt durch die Kraft der Keime des befeuchteten Getreides, das nach der Trocknung und Vermahlung zu einem Brei angerührt wird, welchem man durch ein Gärmittel den Geschmack der Gerbigkeit und die Wärme der Trunkenheit verleiht.“

Von den Völkern des Abendlandes, vor allem den Kelten und Germanen, ist nur wenig überliefert worden. Spanien gilt bei Plinius als ein Land, wo man die Kunst des Bierbrauens wohl verstanden hat. Posidonius berichtet, daß bei den Kelten das Bier das eigentliche Volksgetränk war. Cäsar erwähnt nichts über das Bier bei den Germanen, dagegen aber eineinhalb Jahrhundert später Tacitus. Die älteste germanische Urkunde über das Bier dürfte die Eddasage sein. Bei den Völkern Panoniens (des heutigen Ungarns), Illyriens und Thraziens findet sich das Bier unter dem Namen „sabaja“. Die Phrygier und Armenier kannten nach Archilochus (700 v. Chr.) das Bier, die Szythen stellten es nach Herodot aus Gerste und Hanfsamen her.

Im Gegensatz zu diesen Ländern ist über die Bierbereitung im alten Ägypten viel bekannt. Die Tempel- und Grabanlagen mit ihrem großen Reichtum an Inschriften, Bildern, Papyrusrollen und Gegenständen des täglichen Bedarfs gestatten einen guten Einblick in die Methoden der Bierbereitung der alten Ägypter. Man kannte damals vier Sorten Bier. Über die Herstellung des Bieres schreibt Zosimos aus Panopolis:

„Nimm Gerste, gereinigte und schöne, netze sie ein und breite sie aus oder lagere sie an einem windstillen Orte. Am andern Morgen netze sie wieder zeitig ein. Schütte sie in ein siebartiges Handgefäß, laß sie vorher trocknen, bis sie flockenartig wird und, wenn sie es geworden ist, reibe sie in der Sonne, bis die Spitzen abfallen; denn diese sind bitter. Das Übrigbleibende mahle, mache einen Brotteig, indem du Sauerteig hinzufügst wie beim Brot, und dörre es ziemlich roh. Löse es in süßem Wasser auf, seihe es durch ein feines Tuch oder ein Sieb.“

Vortragender hat sich während seines Aufenthaltes in Ägypten überzeugt, daß man noch heute in den Brauereien in Kairo, wo man ortsübliches Bier, „Busa“ genannt, herstellt, im Prinzip nach diesem Verfahren arbeitet. Im Deutschen Museum in München ist ein vom Vortragenden gestiftetes Modell der ägyptischen Bierbrauerei aufgestellt.

Zwischen der altägyptischen und altbabylonischen Bierbrauerei bestehen wesentliche Analogien. Nach Dr. F. Hrozny besitzen wir

¹⁾ E. Kuhn, Beitr. z. Gesch. d. Bieres, Mitt. a. d. Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie, München. Z. f. techn. Biol. 8, 194 [1920].

Urkunden aus der Zeit von etwa 2800 v. Chr., die eingehend über die sumerische Brauerei berichten. Danach spielt neben der Gerste als Ausgangsmaterial vor allem der „Emmer“, eine babylonische Getreideart, eine wichtige Rolle. Hinsichtlich der Qualität kannten die Babylonier eine ganze Reihe von Biersorten, wie z. B. gewöhnliches Emmerbier, gutes Emmerbier, dickflüssiges Bier, auch Mischbier genannt. Das Quellenstudium läßt erkennen, daß im alten Babylonien wie in Ägypten eine Mälzung des Getreides vorgenommen wurde. Die Babylonier scheinen eine noch größere Differenzierung in der Anwendung der verschiedenen Getreidearten durchgeführt zu haben als die Ägypter.

Der Vortrag wurde ergänzt durch Darreichung eines in der Aktienbrauerei zum Löwenbräu in München nach alt-ägyptischer Art hergestellten Bieres, bei dessen Zubereitung eine aus Kairo bezogene „Busa“-Hefe verwendet wurde. Das Getränk entsprach im allgemeinen nicht unserer jetzigen Geschmacksrichtung. Es war durch suspendierte Hefe getrübt und erinnerte in seinem säuerlichen Geschmack etwas an die obergärige Leipziger „Gose“.

[A. 52.]

Eine Erklärung der Katalysatorwirkung bei den Friedel-Craftsschen Synthesen.

Von ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Mitteilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4.3. 1924.)

Unter den katalytischen Vorgängen gehören die Substitutionsreaktionen in der aromatischen Kohlenwasserstoffreihe wohl mit zu denjenigen, die das umfangreichste und mannigfaltigste experimentelle Material geliefert haben. Zudem sind diese Umsetzungen in der Regel unter sehr milden und leicht kontrollierbaren Bedingungen durchführbar. Es eröffnet sich hier die Möglichkeit, einen katalytischen Prozeß durch geeignete äußere Bedingungen in einen molekularen umzuwandeln und umgekehrt. Dieser Umstand und die überaus große Mannigfaltigkeit der hier in Frage kommenden Prozesse gestattet Einblicke in den Reaktionsmechanismus des katalytischen Prozesses, wie selten ein anderes Gebiet der Katalyse.

Die Halogenierungen des Benzols und vor allem die Friedel-Craftsschen Synthesen, um die es sich in der vorliegenden Arbeit in der Hauptsache handelt, benutzen als Katalysatoren in der Regel Aluminiumchlorid und Ferrichlorid, d. h. Metallverbindungen, die sich bei den in Frage kommenden Reaktionen lösen und damit ihre volle katalytische Kraft entfalten können. Man trifft also hier auf viel günstigere Reaktionsverhältnisse wie beispielsweise bei der Hydrierung von Olefinen, bei denen Metalle wie Nickel, Platin und Palladium in feinverteilter Form angewandt werden. In beiden Fällen, sowohl beim feinverteilten Metall als auch beim Metallhalogenid, wie Aluminiumchlorid, möchte ich nach den bei den Friedel-Craftsschen Synthesen gewonnenen Anschauungen die katalytische Wirksamkeit auf Restaffinitäten des Metalls oder Metallchlorides zurückführen, welche aktivierend auf das zu verändernde Produkt wirken und ihm die Fähigkeit verleihen, mit dem betreffenden Stoff zu reagieren.

Die beim Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid gewonnenen Ergebnisse bieten nun die Möglichkeit einer Auswertung für andere katalytische Prozesse, beispielsweise für die katalytische Hydrierung von Doppelbindungen mit Hilfe von Nickel, und zwar in bezug auf den katalytischen Vorgang selbst, sowie auch für die Erkenntnis der Beeinflussung der Wirksamkeit der Katalysatoren durch Kontaktgifte.

Die Friedel-Craftsschen Synthesen haben auch in der Technik Eingang gefunden und eine Reihe von wertvollen Umsetzungen ermöglicht. Bei der Herstellung der von Schaarschmidt und Meyer¹⁾ aufgefundenen Cibanonfarbstoffe dient Aluminiumchlorid zur Herstellung des Ausgangsmaterials, des 2-Methylanthrachinons. Das letztere wird ferner in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur Gewinnung der Küpenfarbstoffe Indanthren gelb und -goldorange²⁾ dargestellt. Außerdem dient Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel bei der technischen Darstellung von Acetophenon und Diphenylmethan sowie künstlichem Moschus.

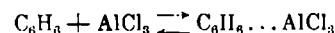
Andererseits sind schon lange bekannte technische Prozesse, wie die in größtem Maßstabe durchgeführte Chlorierung und Bromierung des Benzols mit Hilfe eines Katalysators als im Sinne der Friedel-Craftsschen Synthese verlaufend erkannt worden. Hierbei hat die grundlegende Anschauung Wielands, daß jeder Benzolsubstitution eine Addition vorausgeht, überaus anregend gewirkt.

Weiterhin sind auch Gebiete der technischen Chemie, denen von den vorgenannten Reaktionen abweichende Umsetzungen zugrunde liegen, durch die dem Aluminiumchlorid eigentümliche Wirkung befruchtet worden. So wird in den bedeutendsten amerikanischen Petroleumkonzernen seit einer Reihe von Jahren schon neben dem eigentlichen Krackprozeß, der in der Überführung hochsiedender Kohlenwasserstoffe in niedrigsiedende unter Druck bei erhöhter Temperatur besteht, eine andere Art der Überführung ohne Druck ausgeführt unter Zuhilfenahme von Aluminiumchlorid. Dieser Prozeß, welcher in erster Linie den starken Bedarf an niedrigsiedenden Motorbrennstoffen decken soll, wird in größtem Maße durchgeführt und dadurch rentabel gemacht, daß das angewandte Aluminiumchlorid wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt wird. Wesentlich bei letzterem Prozeß ist die Auswahl der geeigneten Öle, da nicht alle Rohöle der Einwirkung des Aluminiumchlorids unterliegen³⁾. Ferner sei auch hingewiesen auf die auf- und abbaubare Wirkung des Aluminiumchlorids gegenüber Toluol, die zur Bildung von Benzol und Xylol führt.

Trotz intensiver und erfolgreicher Bearbeitung der Synthese ist es bisher nicht gelungen, eine eindeutige Erklärung ihres Reaktionsverlaufes zu geben; dies ist offenbar mit auf den Umstand zurückzuführen, daß die gebildeten Zwischenprodukte sehr leicht zersetzlich sind und sich bisher nicht haben isolieren lassen. Ferner wurde die Erkenntnis des Reaktionsverlaufes erschwert durch die Tatsache, daß die Reaktion in gewissen Fällen, wie bei der Halogenierung oder Alkylierung, katalytische Mengen von Aluminiumchlorid benötigt, während bei der Ketonsynthese molekulare Mengen von Aluminiumchlorid angewandt werden müssen.

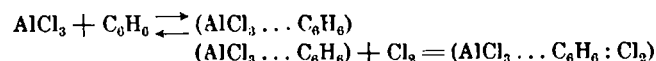
Ich habe nun eine Reihe von neuen Reaktionen aufgefunden, über die ich im einzelnen demnächst berichten werde⁴⁾, bei denen beständige Zwischenprodukte gebildet werden und infolgedessen eine stöchiometrische Kontrolle des verbrauchten Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids durchführbar ist. Diese Befunde ermöglichten die bisher unsichere Feststellung, daß die Friedel-Craftssche Synthese über mehr oder weniger stabile Komplexe führt, in denen die drei Komponenten: Kohlenwasserstoff, einwirkendes Agens (wie Chlor, Halogenalkyl oder Säurehalogenid) und Katalysator in bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen miteinander verbunden sind. In diesen Komplexen ist meines Erachtens das Aluminiumchlorid nicht mit dem einwirkenden Agens unmittelbar verbunden, sondern beide, das Aluminiumchlorid und das Agens, sind an den Benzolring angelagert, das Aluminiumchlorid nebenvalenzchemisch, das einwirkende Agens hauptvalenzchemisch. Ich nehme nun an, daß sich primär das Aluminiumchlorid an den Benzolring anlagert und den letzteren aktiviert, d. h. additionsfähig macht, mit anderen Worten, daß durch Restvalenzen des Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids eine Störung des inneren Valenzausgleiches im Benzolring und damit eine Aktivierung desselben herbeigeführt wird, und daß durch diese Aktivierung die Friedel-Craftssche Reaktion eingeleitet wird.

Es wird sich ein Gleichgewicht herstellen zwischen den Komponenten einerseits und dem Additionsprodukt andererseits:



Je weiter die Substitution des Benzolringes vom Benzol über Alkylbenzol und Naphthalin bis zum Anthracen fortschreitet, um so mehr wird das Gleichgewicht nach rechts verschoben sein.

Bei der Chlorierung des Benzols werden folgende Reaktionen maßgebend sein:



Entsprechend hat man sich die Reaktionen mit $CH_3 \cdot CO \cdot Cl$ statt Cl_2 zu denken. Das Chlor oder Säurechlorid wird nun entweder in ortho-

¹⁾ Ges. f. chem. Ind., D.R.P. 209 231, 209 232, 209 233, 211 987, 213 506, 204 958 (A. Schaarschmidt u. B. Meyer); vgl. auch R. Bohn, Ber. 43, 1003 [1910].

²⁾ Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, D.R.P. 175 067 (R. Scholl); s. auch B. 43, 346 [1910].

³⁾ Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. C. Gentsch.

⁴⁾ Patentrechtliche Gründe verhindern mich vorläufig an der Veröffentlichung dieser experimentellen Resultate.