

212. Aug. Kekulé: Weitere Erfahrungen über den sogenannten „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut in Bonn; eingegangen am 27. Juli.)

Dass der bei der Bereitung von Alkohol aus Runkelrübenmelasse aufgesammelte Vorlauf Aldehyd enthält, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Von wem diese Beobachtung zuerst gemacht worden ist, vermag ich nicht anzugeben; sie wird u. a. in Otto's Bierbrauerei und Branntweinbrennerei, S. 566 (Bolley's Chemische Technologie, IV, 1.) angeführt. Eine eingehendere Untersuchung dieses Vorlaufs ist in den letzten zwei Jahren in dies. Ber. von den HH. Krämer und Pinner veröffentlicht worden. Sie fanden eine reichliche Menge von Aldehyd und geben weiter an, dass der Vorlauf viel Acetal enthalte.

Vor etwa einem Jahre erhielt ich nun ein Schreiben von Hrn. Julius Weinzierl, Chemiker der Pommerschen Provinzial-Zuckersiederei, Stettin d. d. 5. Juli 1870. Hr. Weinzierl theilt darin mit, dass er schon im Jahre 1866 sich mit der Untersuchung des Vorlaufs einer Spiritus-Raffinerie beschäftigt und damals die Beobachtung gemacht habe, dass bei der Rektifikation des flüchtigeren, wesentlich aus Aldehyd bestehenden Antheils das bei 50° — 70° übergehende Produkt bei etwa -8° weisse Krystallnadeln absetzte, und dass bei einer zweiten Rektifikation dieselbe Erscheinung in der bei 40° — 50° übergehenden Fraktion eintrat. Die Untersuchung musste wegen Ortswechsel unterbrochen werden und wurde erst später, nachdem die erste Mittheilung von den HH. Krämer u. Pinner erschienen war, wieder aufgenommen, weil diese Chemiker der Bildung von Krystallen im Destillat nicht Erwähnung thun. Inzwischen waren auch die Untersuchungen bekannt geworden, die Dr. Zincke und ich über das sogenannte Chloraceten und über die polymeren Modifikationen des Aldehyds angestellt hatten. Bei diesen meinen Untersuchungen beobachtete Hr. Weinzierl zunächst wieder die Bildung weisser Krystallnadeln in den abgekühlten Destillaten, aber er fand weiter, dass manche Destillate sich in der Vorlage wieder erwärmten und sogar in Sieden geriethen, genau so wie Dr. Zincke und ich in unserer Mittheilung über das sogenannte Chloraceten angegeben haben. Hr. Weinzierl ist mit Recht der Ansicht gewesen, seine Beobachtungen seien nicht ohne Interesse und er hat die Freundlichkeit gehabt, mir mit seinem Schreiben auch einige Präparate einzusenden und zur weiteren Untersuchung zur Verfügung zu stellen.

Einige Versuche, die schon vor mehreren Monaten ausgeführt worden sind, ergaben, dass die weissen Krystallnadeln, wie Hr. Weinzierl schon vermuthet hatte, nichts anderes sind als Metaldehyd. Die flüssigen Produkte bestanden wesentlich aus Aldehyd. Bei neuen Rektifikationen wurde eine Erhitzung des Destillates nicht wieder be-

obachtet; dagegen konnte aus den Antheilen, die Hr. Weinzierl bei 40° — 60° aufgesammelt hatte, eine beträchtliche Menge von Paraldehyd gewonnen werden.

Alle diese Beobachtungen führen mit ziemlicher Sicherheit zu dem Schluss, dass in dem frisch bereiteten Vorlauf, neben dem Aldehyd, eine flüchtige Substanz enthalten war, welche in ähnlicher Weise, wie dies für Salzsäure, Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist, auf den Aldehyd modificirend eingewirkt hatte. Das Vorhandensein eines flüchtigen, fermentartig wirkenden Körpers hatte bei den von Hrn. Weinzierl ausgeführten Destillationen bei starker Abkühlung des Destillats die Bildung des krystallisirten Metaldehyds veranlasst, es hatte bei schwächerer Kühlung des schon Uebergegangenen die spontane Erwärmung der Destillate hervorgebracht. Dass die Produkte nach längerer Aufbewahrung keine sich erhitzen den Destillate, sondern neben Aldehyd Paraldehyd lieferten, lässt vermuthen, dass die fermentartig wirkende Substanz durch Verflüchtigung oder vielleicht durch chemische Umwandlung verschwunden war.

Die Natur der im frischen Vorlauf vorhandenen fermentartig wirkenden Substanz konnte durch direkte Versuche nicht ermittelt werden. Die Vermuthung lag nahe, dass in diesem Falle irgend welche Oxyde des Stickstoffs eine Rolle gespielt haben möchten, und es konnte in der That durch besondere Versuche festgestellt werden, dass Salpetersäure, Untersalpetersäure und auch salpetrige Säure, selbst wenn sie nur in Spuren vorhanden sind, auf Aldehyd in ähnlicher Weise modificirend einwirken, wie dies früher für Salzsäure, für Kohlenoxychlorid etc. nachgewiesen worden ist.

Das Vorhandensein von Paraldehyd in den aufbewahrten Produkten lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass der Körper, den die HH. Krämer und Pinner für Acetal ansahen, ebenfalls nichts anderes war als Paraldehyd. Es könnte zwar immerhin durch direkte Einwirkung von Aldehyd auf Alkohol, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, Acetal gebildet werden; aber wenn man diese Annahme nicht machen will, so ist es schwer einzusehen, wie das erst über 100° siedende Acetal in den niedrig siedenden Vorlauf gelangen sollte, der bei der Rektifikation des Rohspiritus vor so beträchtlichen Mengen von Alkohol aufgesammelt wird.

Die mitgetheilten Beobachtungen scheinen weiter ein neues Licht auf die Bildung des im Rohspiritus enthaltenen Aldehyd zu werfen. Die HH. Krämer u. Pinner nehmen an, dass der Aldehyd auf den Kohlenfiltern durch Oxydation des Alkohols gebildet werde; man wird vielleicht mit grösserer Wahrscheinlichkeit annehmen dürfen, dass er schon bei der Gährung entstehe. Denn wenn auch die Fabrikanten von Melasse-Spiritus die sogenannte salpetrige Gährung jetzt möglichst zu vermeiden sich bemühen, so dass nur selten salpetrige Dämpfe be-

obachtet werden, so ist doch wahrscheinlich, dass die salpetrige Gährung, wenn nicht immer, so doch wenigstens häufig in geringem und deshalb wenig auffallendem Masse eintritt, wenn die der Alkoholgährung unterworfenen Flüssigkeiten reich an salpetersauren Salzen sind. Bei der salpetrigen Gährung aber rühren die braunen Dämpfe, wie dies Schloesing und Dubrunfaut, den Ansichten von Reiset u. A. gegenüber, schon angenommen haben, offenbar von der Reduktion der Salpetersäure her, und es ist einleuchtend, dass der so leicht oxydirbare Alkohol von der sich zersetzenden Salpetersäure zum Theil in Aldehyd umgewandelt werden muss.

213. A. Popoff: Zur Oxydation der Ketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 27. Juli.)

Vor einiger Zeit habe ich verschiedene Versuche über das Verhalten der Ketone aus der Fettsäurereihe beim Oxydiren mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure mitgeteilt und aus den erhaltenen Resultaten ein allgemeines Oxydationsgesetz für jene Körper abgeleitet. Ich habe jetzt diese Versuche auch auf die Ketone aromatischer Säuren — vorläufig auf Methyl- und Aethylphenylketon — ausgedehnt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Methylphenylketon vom Siedepunkt $199-200^{\circ}$, dargestellt durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Chlorbenzoyl wurde in der Weise mit der Oxydationsmischung behandelt, dass 2 Tb. desselben mit einem Gemisch von 4 Tb. Kaliumbichromat, $5\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure und 20 Th. Wasser am umgekehrten Kühler erhitzt wurden. Die Einwirkung war energisch; es trat sofort Bildung von Kohlensäure ein und schon nach drei Stunden war die Chromsäure desoxydirt. Die Flüssigkeit wurde jetzt abdestillirt, wobei im Kühlrohr Krystalle auftraten, die sich als Benzoesäure zu erkennen gaben; das saure Destillat mit Calciumcarbonat gesättigt und eingedampft gab lange glänzende Nadeln eines Kalksalzes und dieses ein Silbersalz, welches aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analyse dieses Silbersalzes ergab $47,18\%$ Ag., welches der Zusammensetzung des benzoesauren Silbers ($47,16\%$) genau entspricht. Andere Säuren liessen sich weder im Destillat noch im Rückstande auffinden.

Das Aethylphenylketon, welches in ähnlicher Weise aus Chlorbenzoyl und Zinkaethyl dargestellt war, kochte bei $208-212^{\circ}$, es besass einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, war in Wasser löslich und leichter als dieses; mit saurem schwefligsaurem Natron gab es wie das Methylphenylketon keine krystallinische Verbindung. Die Oxydation wurde in der soeben besprochenen Weise vorgenommen