

auf folgende Weise: etwa 50 ccm des zu untersuchenden Weines werden in einem Destillirkölbchen, dessen seitlich angeschmolzenes Abflussröhrchen in ein mit feuchtem Filtrirpapier gekühltes Probirrohr hineinragt, so lange vorsichtig im gelinden Sieden erhalten, bis etwa 2 ccm Destillat übergegangen sind. Man nimmt hierauf das Probirrohr ab und setzt zum Destillate einige Tropfen neutrale salpetersaure Silberlösung hinzu. Waren auch nur Spuren von schwefliger Säure vorhanden, so opalisirt die Flüssigkeit, oder es entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag von schwefligsaurem Silber, im Falle bedeutendere Quantitäten dieser Säure vorhanden waren. Den Niederschlag vom Chlorsilber zu unterscheiden, hat man nur nöthig etwas Wasser und einige Tropfen Salpetersäure hinzuzusetzen, worauf derselbe sich vollständig löst. Das Destillat reducirt ferner mit Leichtigkeit salpetersaures Quecksilberoxydul und entfärbt Jodstärke und verdünnte Chamäleonlösng. Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure verfährt man am besten so, dass man dieselbe aus einem bestimmten Quantum Wein in eine bekannte Jodlösung hineindestillirt und den Rest jodometrisch bestimmt.

171. Edmund O. von Lippmann: Ueber das Vorkommen von Vanillin in Rohzuckern¹⁾.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Es ist eine schon seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass manche Sorten Rohzucker einen ausgesprochenen Geruch und Geschmack nach Vanille besitzen; häufig zeigt sich auch dasselbe Aroma in ganz unverkennbarer Weise schon an gut filtrirten Dicksäften. Da einige Vorversuche über die Natur des diesbezüglichen aromatischen Principes darauf deuteten, dass dasselbe mit dem der natürlichen Vanille identisch, oder doch nahe verwandt sei, wurde, von dieser Ansicht ausgehend, versucht, eine grössere Menge des Körpers darzustellen. Als Rohmaterial diente ein sehr heller, grobkörniger Zucker, der aus einer böhmischen Fabrik stammte und dem Geschmack und Geruch nach Vanille in so auffallendem Grade zeigte, dass dieses selbst die Aufmerksamkeit der bei der Schmelze der Raffinerie beschäftigten Arbeiter erregte.

Mengen dieses Zuckers von etwa 2 kg wurden in einer mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenen Flasche in möglichst wenig Was-

¹⁾ Diese Arbeit erschien im Februarheft der „Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie“ und befand sich seit drei Wochen in den Händen der Redaktion dieser Zeitschrift, als Hr. Dr. Scheibler seine Arbeit über denselben Gegenstand zuerst in seiner „Neuen Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie“ publicirte.

ser gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt, hierauf mit einer ausreichenden Menge reinen Aethers versetzt und durch andauernde Bewegung mit diesem ausgeschüttelt; sodann wurde das Ganze in einen Scheidetrichter gebracht, die ätherische Schicht abgehoben, der grösste Theil des Aethers abdestillirt und der Rest an der Luft verdunsten gelassen. Es blieben hierbei einige ölige Tropfen zurück, die auch bei längerem Stehen nicht erstarrten, intensives Vanillaroma besaßen und dasselbe auch an offener Luft Monate lang unverändert beibehielten. Erst nachdem die oben beschriebene, an sich höchst einfache Operation ungefähr 170 Mal wiederholt worden war, hatte ich von der öligen Flüssigkeit so viel gewonnen, dass eine weitere Verarbeitung thunlich schien. Hierzu wurde die ganze Menge derselben wieder in möglichst wenig Aether gelöst, was bis auf einen geringen harzigen Rückstand leicht erfolgte, sodann mit concentrirtem Natriumbisulfit versetzt und gut durchgeschüttelt; die entstandene Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die frei gewordene schweflige Säure durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade verjagt und die wieder erkaltete Flüssigkeit von Neuem mit Aether ausgezogen. Beim Abdunsten des Aethers wurden gelbliche Oeltropfen erhalten, die nach einiger Zeit erstarrten; doch waren die Krystalle von einer blässgelben Mutterlauge durchtränkt, von der sie nur schwierig, am besten noch durch wiederholtes Behandeln mit einer zur Lösung des Ganzen unzureichenden Menge Aether getrennt werden konnten; trotz grosser Sorgfalt war daher die Menge des schliesslich rein gewonnenen Körpers eine geringe.

Es muss erwähnt werden, dass es auch bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln auf die beschriebene Weise nicht immer gelingt, Krystalle darzustellen; gewisse Rohzucker enthalten schleimige oder gummöse Stoffe, die durch den Reinigungsprocess in dieser Form, nicht entfernt werden können und man erhält dann schliesslich eine zähe Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen unter theilweiser Zersetzung bräunt; bei der geringen Quantität, die meist zur Verfügung steht, ist in einem solchen Falle alle weitere Mühe vergeblich.

Die wiederholt umkrystallisirte, reine Substanz, bildete kleine, rein weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, die vollkommen den Geruch und Geschmack der Vanille besaßen; der Körper erwies sich löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, schwerer löslich in Benzol und heissem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, schmolz bei 80° C. und war bei sehr vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirbar. Die Lösungen reagirten sauer, rötheten Lackmuspapier, zersetzten Carbonate schon in der Kälte und reducirten ammoniakalische Silberlösung bei schwachem Erwärmen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen: C 63.28, H 5.58, während sich für Vanillin

berechnet: C 63.16, H 5.26; an der Identität beider Körper ist daher nach allem Gesagten nicht zu zweifeln.

Nachdem nun das Auftreten des Vanillins in Rohzuckern constatirt ist, drängt sich vor Allem die Frage auf, wie seine Entstehung und sein Vorkommen zu erklären sei, umso mehr, als dasselbe der erste Körper aus der Klasse der Benzolderivate ist, der als Begleiter des Zuckers aufgefunden wurde. Eine endgültige Antwort hierauf kann vorläufig nicht gegeben werden, da für keine der möglichen Bildungsweisen entscheidende Gründe sprechen; nur so viel ist sehr wahrscheinlich und auch durch die praktischen Erfahrungen bestätigt, dass in der Einwirkung des Kalkes (bei der Saftreinigung) das Agens zu suchen ist, welches das Vanillin erzeugt, oder vielleicht aus einer complicirteren Verbindung abspaltet.

Zieht man nun die einzelnen chemischen Bestandtheile der Rübe in Betracht, so liegen wohl kaum genügende Gründe vor, um irgend einem dieser eine specielle Mitwirkung bei dem besagten Vorgange zuzuschreiben; es bliebe daher noch zu bedenken, ob etwa jene Stoffe, die den eigentlichen Körper der Rübe, nämlich das Zellgewebe und die Intercellularsubstanz bilden, an der Entstehung des Vanillins Antheil nehmen. In dieser Beziehung war Hr. Stammer so gütig, mich auf eine höchst interessante und, wie es scheint, ganz der Vergessenheit anheimgefallene Mittheilung aufmerksam zu machen, die er in Dingl. Polyt. Journal 1860, 131 publicirt hat.

Es wurde damals, gelegentlich einer Reihe von Versuchen über Rübenconservirung, eine grössere Quantität frischen Rübenbreies, mit trockenem, fein gepulvertem Kalkhydrat in einer Maischmaschine gemischt und die grüne Masse, die häufig schon beim Mischen Vanillegeruch zeigte, auf Drahtsieben in einer Darre getrocknet. Man erhielt so ein feines, hellgelbes, wenig hygroskopisches Pulver von starkem Vanilleduft; mit warmem Wasser erfolgte, auch bei längerer Berührung, keinerlei Aufquellen, vielmehr bildete sich ein ziemlich heller, schwach aber deutlich alkalischer Saft, der obiges Aroma in noch verstärktem Grade besass. Beim Centrifugiren der aus diesem erhaltenen Füllmasse, konnte der sehr intensive Vanillegeruch im ganzen Lokale wahrgenommen werden; der gewonnene Zucker hatte einen ganz reinen, durchaus nicht an Rübe erinnernden Geschmack und ein so ausgeprägtes Vanillearoma, dass sich dasselbe auch bei Speisen, die mit diesem Zucker zubereitet worden waren, auf das Feinste und Angenehmste aussprach. Die Isolirung des aromatischen Körpers gelang damals trotz vielfacher Versuche nicht.

Hr. Stammer ist hiernach geneigt, die Bildung oder Abspaltung des Vanillins der Einwirkung des Kalkes auf einen der meist noch so wenig gekannten Bestandtheile des Rübenzellgewebes oder der Intercellularsubstanz zuzuschreiben, da einige dieser Körper im

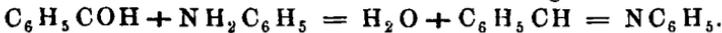
Rübensaft löslich, andere aufquellbar sind, so wäre das Vorhandensein von Vanillin auch in jenen Fällen erklärlich, wo der Kalk nicht direkt mit dem Zellgewebe als solchen in Berührung kommt, wie dies z. B. bei der Macerations- und Diffusionsarbeit der Fall ist. Selbstverständlich muss es weiteren, genaueren Untersuchungen vorbehalten bleiben, diese Ansicht, für die sehr Vieles spricht ¹⁾, zu bestätigen oder zu widerlegen.

172. Otto Fischer: Ueber Diamidotriphenylmethan.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor einigen Monaten ²⁾ habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine durch Einwirkung von Benzaldehyd auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von Chlorzink entstehende Base, die, ihrem Verhalten gemäss, als Diamidotriphenylmethan bezeichnet wurde.

Nach den Untersuchungen von Gerhardt und Laurent ³⁾ wirkt bekanntlich Bittermandelöl auf Anilin leicht in folgender Weise ein:



Hieraus kann man den Schluss ziehen, dass die Wasserstoffatome der freien Amidogruppe des Anilins eine grössere Neigung besitzen mit dem Aldehydsauerstoff in Reaktion zu treten, als die des Benzolkernes.

Wie nun aus der Synthese des Diamidotriphenylmethans hervorgeht, wird jedoch schon durch blosse Anlagerung von Mineralsäuren an die Amidogruppe des Anilins deren Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gegenüber erschwert, so dass nun in ähnlicher Weise wie bei den tertiären, aromatischen Basen unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel die Aldehydgruppe mit dem Benzolkerne in Wechselwirkung tritt.

Die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand, der nach manchen Seiten hin nicht ohne Interesse sein dürfte, hat nicht nur zur Ausbildung einer ergiebigen Darstellungsweise des Diamidotriphenylmethans geführt, sondern mir auch die Ueberzeugung verschafft, dass die angedeutete Reaktion einer grossen Ausdehnung fähig ist, ja es hat den Anschein, dass alle die Methoden, die zu Condensationsprodukten tertiärer, aromatischer Basen geführt haben, fast ebenso leicht auch bei primären Basen anwendbar sind, wenn man letztere

¹⁾ So z. B. das Vorkommen von Vanillin in den alkalischen Laugen, die von der Behandlung des für die Zwecke der Papierfabrikation zerkleinerten Holzes herühren.

²⁾ Diese Berichte XII, 1693.

³⁾ Liebig's Annal. 76, 302.