

51. K. Foerster: Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl.

(Eingegangen am 26. Januar.)

Auf die Eigenschaft des käuflichen Fuselöls, mit Anilin und Salzsäure eine prachtvoll rothe Färbung zu entwickeln, hat A. Jorissen¹⁾ eine Methode zur Untersuchung des Alkohols auf Fuselöl (also in der Hauptsache Gährungsamylalkohol) gegründet. Diese Verfahrensart wäre um so werthvoller gewesen, als man mit Hilfe derselben auf colorimetrischem Wege ohne grosse Schwierigkeiten einen Schluss auf die Quantität des vorhandenen Fuselöls hätte ziehen können. Ich musste jedoch bald die Beobachtung machen, dass die von Jorissen angegebene Reaktion nicht dem Fuselöl als solchem, sondern vielmehr einem in demselben enthaltenen, fremdartigen Körper zukomme. So zeigt z. B. ein Fuselöl, welches mehrfach der fraktionirten Destillation unterworfen gewesen ist, die Reaktion bedeutend schwächer, als das Rohprodukt. Ganz vollkommen lässt sich jedoch das Erstere von dem die Rothfärbung bewirkenden Körper auf diese Weise nicht befreien. Ebensowenig als Amylalkohol sind die etwa im Fuselöle enthaltenen Homologen desselben, als Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Caprylalkohol u. s. w. fähig, die mehrfach erwähnte Erscheinung hervorzurufen.

Die grosse Neigung der Aldehyde, mit Anilin Farbbasen zu bilden, legte nun natürlicher Weise die Vermuthung nahe, dass ein im rohen Fuselöl enthaltenes Aldehyd die Ursache der von Jorissen beschriebenen Reaktion sei. In der That wurde rohes Fuselöl, welches mit Anilin und Salzsäure in alkoholischer Lösung eine höchst intensive Rothfärbung zeigte, durch oft wiederholtes Ausschütteln mit saurem, schwefligsauren Natron und Wasser dieser Eigenschaft vollkommen beraubt. Weitere Versuche ergaben, dass weder Methyl-, Aethyl-, noch Propyl-, Isobutyl- oder Amylaldehyde mit Anilin und Salzsäure ohne Weiteres die erwünschte Reaktion zeigen, und es blieb daher nichts übrig, als das im Fuselöl enthaltene, unbekanntes Aldehyd zu isoliren.

Zu diesem Zwecke wird eine grössere Menge (6–12 kg) Fuselöl in einer grossen Flasche mit einer hinreichenden Menge einer concentrirten Lösung von saurem, schwefligsauren Natron wiederholt geschüttelt, dann eine grössere Quantität ($\frac{1}{2}$ –1 L) destillirtes Wasser zugegossen, wieder geschüttelt und absitzen gelassen. Nachdem sich zwei vollständig klare Schichten gebildet haben, hebt man den überstehenden Amylalkohol ab, zieht ihn in grossen Scheidetrichtern noch 2–3 Mal mit Wasser aus²⁾ und verdampft die Waschwässer auf dem

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2439.

²⁾ Auch dann enthält er noch geringe Mengen des fraglichen Aldehyds.

Wasserbade zur Trockne. Zuletzt fügt man auch die ursprüngliche, zum Ausschütteln des Fuselöls benutzte NaHSO_3 -Lösung zu und verdampft ebenfalls zur Trockne. Hierbei erleidet man zwar Materialverlust, da sich die Verbindung des fraglichen Aldehyds mit saurem, schwefligsauren Natrium beim Kochen mit Wasser theilweise zersetzt, wird jedoch auch viele andere, unerwünschte Verunreinigungen los. Der Trockenrückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, mit concentrirter Sodalösung schwach alkalisch gemacht und dann destillirt, bis das Destillat, in einem Probirrohr mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols und etwas Anilin und Salzsäure versetzt, keine Rothfärbung mehr zeigt. Das Destillat wird nun mit reinem Aether extrahirt, der ätherische Auszug mehrere Tage lang über Chlorcalcium getrocknet, dann durch ein getrocknetes Faltenfilter in einen trocknen Kolben filtrirt und hierauf der Aether bei niedriger Temperatur vollständig abdestillirt. Ein Theil des Aldehyds geht mit den Aetherdämpfen über; der zurückbleibende Theil wird in ein trocknes Schälchen gegossen und zur Verjagung der letzten Antheile Aether eine kurze Zeit lang unter den Exsiccator gebracht.

Man erhält so ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv bittermandel- und zimmtölartig riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das sich am Lichte bald bräunt, mit saurem schwefligsauren Natron eine in Wasser ziemlich leicht lösliche, krystallisirte Verbindung liefert und alkalische Silberlösung stark reducirt. Es ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ebenfalls ziemlich beträchtlich löslich und mit den Dämpfen der genannten Flüssigkeiten flüchtig.

Die Verbrennung der Substanz (Abwesenheit von Stickstoff wurde constatirt) ergab folgende Werthe:

	I.	II.	III.
C	62.19	62.02	62.42 pCt.
H	5.62	5.65	5.19 »
folglich O	32.19	32.33	32.39 »

N.B. Substanz I und II war aus rohem Fuselöl, III aus käuflichem Amyloxyhydrat pur. hergestellt.

Wenn man die verhältnissmässig rohe Darstellungsmethode des analysirten Körpers, sowie dessen unvollkommene Trockenweise berücksichtigt, so würden die erhaltenen Resultate auf die Formel



ziemlich gut stimmen. Diese Formel, welche verlangt

C_5	62.50 pCt.
H_4	4.17 »
O_2	32.33 »
	<hr/> 100.00 pCt.

kommt aber dem Aldehyd der Brenzschleimsäure, dem Furfurol zu, welches auch alle Eigenschaften des aus Fuselöl erhaltenen Körpers theilt.

Die Eigenschaft des Furfurols, mit Basen der aromatischen Reihe prachtvoll rothgefärbte, leider unbeständige Verbindungen zu geben, ist längst bekannt und auf das Ausführlichste, besonders von J. Stenhouse¹⁾ und Schiff²⁾, studirt worden. Der von Stenhouse untersuchte rothe Farbstoff, welcher sich bei der von Jorissen angewandten Reaktion bildet, ist das Chlorhydrat des Furfuranilins und besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}O_2N_2Cl$, welcher Formel ein Chlorgehalt von 11.14 pCt. zukommt. Zur Controle stellte ich mir mittelst der aus Fuselöl gewonnenen Substanz etwas von dem Farbstoff dar und fand ebenfalls einen Chlorgehalt von 11.1 pCt.

Ferner zeigte die mit Fuselöl erhaltene Rothfärbung dasselbe charakteristische Absorptionsspektrum, wie es dem aus reinem Furfurol hergestellten Farbstoff eigenthümlich ist.

Ueber die Identität des aus Fuselöl gewonnenen Aldehyds mit Furfurol kann daher kein Zweifel sein, und die von Jorissen vorgeschlagene Methode ist insofern unbrauchbar, als die von ihm beschriebene Erscheinung eben nicht von Amylalkohol oder dessen Homologen, sondern von dem im Fuselöl als Verunreinigung enthaltenen Furfurol herrührt.

Mit eingehenderen Untersuchungen über das eventuelle Auftreten von Furfurol bei der alkoholischen Gärung, sowie über das Vorkommen desselben in gegohrenen Getränken resp. anderen bei der Gärung erhaltenen Produkten bin ich zur Zeit noch beschäftigt, und denke ich die Resultate derselben demnächst mitzutheilen.

52. Oscar Doebner: Ueber die Verbindungen des Benzotrichlorids mit aromatischen Basen.

V. Mittheilung³⁾.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXVII; vorgetr. vom Verfasser in der Sitzung vom 28. November 1881.)

Die Ergebnisse der früher von mir mitgetheilten Untersuchungen über die Wirkungsweise des Benzotrichlorids auf Phenole und tertiäre aromatische Basen boten naturgemäss Veranlassung, auch primäre und secundäre aromatische Basen auf ihr Verhalten gegenüber diesem Körper zu prüfen. Es galt namentlich, die Frage experimentell zu

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 197.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 355; diese Berichte XI, 832, 1694, 1840.

³⁾ Vergl. diese Berichte XI, 1236; XII, 1462; XIII, 610, 2222.