

146. J. Brand: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 10. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)
 [Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der wissenschaftlichen
 Station für Brauerei in München.]

Die sogenannten Caramelfarbmälze, lichte Farbmälze, welche in neuester Zeit in der Brauerei und Malzfabrication Verwendung finden, werden in der Weise dargestellt, dass man gewöhnliches Malz nach dem Aufquellen mit warmem Wasser oder meist direct Grünsalz — also immer Malze mit sehr hohem Wassergehalt — zur Verwendung bringt. Werden diese Malze in die Rösttrommel gebracht, so ist bei den Anfangs-Temperaturen der Diastase Gelegenheit gegeben, einen Theil der Stärke innerhalb des Kornes in verschiedene Zuckerarten abzubauen. Es unterscheiden sich also die Caramelmälze von den gewöhnlichen Farbmälzen, die mit einem niederen Wassergehalt in die Rösttrommel kommen, durch einen grösseren Zuckergehalt.

Bei der Untersuchung eines wässrigen Auszuges solchen Caramelfarbmälzes fand ich nun, dass diese wässrige Lösung mit Eisenchlorid die Salicylsäurereaction gab¹⁾. Die gleiche Beobachtung haben auch Erich²⁾ und dann Munsche³⁾ gemacht, so dass alle Biere, welche unter Anwendung solchen Caramelmälzes gebraut waren, in den Verdacht eines Salicylsäurezusatzes kommen mussten.

Es war demnach höchst wichtig, nachzuweisen, ob hier Salicylsäure vorlag oder nicht.

Werden einige Körner eines Caramelfarbmälzes im Reagensglase vorsichtig erhitzt, bis die Körner anfangen, sich stärker zu bräunen, so bilden sich an der oberen Wandung des Glases einige Tröpfchen eines Destillates, das die Eisenreaction giebt, während die rückständigen erhitzten Körner an Aether keine Substanz mehr abgeben, welche diese Reaction zeigt. Es ist demnach klar, dass diese Substanz im gewöhnlichen Farbmälze nicht oder nur in Spuren vorhanden sein kann, da dieses bei Temperaturen hergestellt wird, bei denen diese Substanz längst flüchtig gegangen ist und in der That konnte man auch in den Auszügen der gewöhnlichen Farbmälze kaum Spuren der Eisenreaction erzielen.

Um nun diese Substanz in irgendwie fassbarer Menge zu gewinnen, wurde gemahlenes Caramelmälz mit destillirtem Wasser übergossen und etwa einen Tag stehen gelassen, und dann der wässrige Auszug mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand präsentirte sich als eine gelbbraune ölige Masse, die beim Stehen über Schwefelsäure

¹⁾ J. Brand, Zeitschr. f. d. gesammte Brauw. 15, Jahrg. 303.

²⁾ Erich, Der Bierbrauer 24, 465.

³⁾ Munsche, Wochensch. f. Brauerei 10, 739.

keine Krystallisation zeigte. Dieses Oel, das zum grössten Theil aus Fetten bestand, gab beim vorsichtigen Erhitzen an ein übergestülptes Ubrglas ein Sublimat ab, das sich in 4 mm langen nadelförmigen Krystallen absetzte. Diese Krystalle schmolzen bei der ersten Sublimation bei 145—148, bei der zweiten bei 148—150°. Dabei ergab sich ein deutlicher Geruch nach gebranntem Kaffee, der aber allem Anschein nach einer geringen öligen Verunreinigung angehört, die den Krystallen anhaftet. Die Krystalle lösen sich in Wasser, sind mit den Wasserdämpfen flüchtig und zeigen die Eisenchloridreaction in ausgesprochener Weise.

Bei der geringen Menge von Substanz war mir eine nähere Untersuchung derselben unmöglich und ich begnügte mich damit, eine Reaction auf sie ausfindig zu machen, die sie unzweideutig von der Salicylsäure unterscheiden liesse. Eine solche Reaction fand ich endlich in der Anwendung des Millon'schen Reagens. Die Salicylsäure zeigt bekanntlich bei Zusatz einiger Tropfen dieses Reagens zu ihrer kochenden wässrigen Lösung eine intensive Rothfärbung, während die neue Substanz unter diesen Bedingungen noch nicht einmal eine Rosafärbung zu erkennen giebt.

Für die Bedürfnisse der Praxis war nun durch dieses Reagens so weit gesorgt, dass eine Verwechslung der neuen Substanz mit Salicylsäure nicht mehr möglich war.

Es interessirte mich aber, diesen Doppelgänger der Salicylsäure näher kennen zu lernen, und es erwuchs mir daher zuförderst die schwierige Aufgabe der Beschaffung grösserer Mengen Substanz.

Ich versuchte daher, ob nicht beim fabricatorischen Betrieb der Malzbereitung die fragliche Substanz irgendwie zu fassen wäre und machte nach dieser Richtung einige Versuche in der hiesigen Malzfabrik von Hrn. Max Schramm, dem ich für sein freundliches Entgegenkommen den besten Dank ausspreche.

Bei den Temperaturen, wie sie hier angewendet werden, muss der Körper wohl in reichlichem Maasse entstehen, aber sie sind nicht hoch genug, um denselben zur Sublimation zu bringen und eine Steigerung derselben würde ein zu dunkel gefärbtes, unbrauchbares Caramelmalz erzeugt haben, ein Verlust, der bei den zur Anwendung gekommenen Malzmassen meine Versuche ausserordentlich theuer gemacht hätte.

Da nun die Darstellung des sogenannten Malzkaffees dieselben Ausgangsmaterialien und die gleichen Bedingungen wie die des Caramelmalzes verlangt, — doch mit dem Unterschiede, dass hier zur Erzielung einer dunkleren Farbe und eines höheren Röstaromas, wie es vom Malzkaffee verlangt wird, bedeutend höhere Temperatur angewendet werden —, so hatte ich Aussicht, in einem solchen Betriebe den gewünschten Körper fassen zu können. Die diesbezüglichen

Versuche machte ich in den Kathreiner's Malzkaffeeabriken, deren Direction, insbesondere Hrn. Betriebsdirector Trillich, ich zu grossem Danke verpflichtet bin.

Bei der Fabrication dieses Kaffee-Malzes tritt in der That bei der höher gesteigerten Temperatur ein Punkt ein, wo aus der durchbohrten Achse der Rösttrommel Dämpfe entweichen, die mit verdünntem Eisenchlorid benetztes Papier intensiv violett färbten. Nun wurde eine Kühlvorrichtung angebracht, durch welche die entweichenden Dämpfe zum grossen Theil condensirt werden. Zu weit wurde die Kühlung absichtlich nicht getrieben, um die Flüssigkeit nicht zu stark zu verdünnen und in der That wurde auch der grösste Theil der Substanz bei weniger intensiver Kühlung gewonnen.

Aus einem Hectoliter Malz werden so circa 2—3 Liter eines empyreumatisch und stechend riechenden Condensates erhalten. Diese Flüssigkeit gab die Violettfärbung mit Eisenchlorid in so intensiver Weise, dass sie auch in dünner Schicht undurchsichtig erschien. Es lag also hier von dem gewünschten Körper offenbar genügend vor, um in der angegebenen Weise seine Gewinnung in grösserer Menge anstreben zu können. Das hinterbliebene stark gebräunte Malz enthält nur mehr ganz geringe Mengen des Körpers.

Ausser diesem enthält das Condensat noch sehr viel Essigsäure und auch Furfurol, wie durch mit essigsaurem Anilin getränktes Papier leicht nachgewiesen werden konnte. Von einer genaueren Untersuchung des Condensates wurde indess abgesehen, da bei der absichtlichen ungenügenden Kühlung leicht flüchtige Körper wie Methylalkohol u. dergl. längst fortgegangen sein mussten.

Das gelbgefärbte Condensat, welches (jedenfalls in Folge des Furfurolgehaltes) sich an der Luft ziemlich rasch rothbraun färbte, wurde Anfangs mit Aether, in der Folge aber besser mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden von Aether befreit und der zunächst noch syrupöse Rückstand über Kalihydrat im Exsiccator im Vacuum stehen gelassen. Die Krystallisation wurde durch die Gegenwart mit ausgezogener Essigsäure, in welcher die gesuchte Substanz äusserst leicht löslich ist, verzögert, trat aber endlich nach 2—3 Wochen ein. Die so erhaltenen Krystalle werden nach dem Absaugen mit wenig Weingeist gewaschen, wobei ein kaffeeartiger, auch vanilleartiger Geruch auftritt, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so glänzende Blättchen, bei langsamem Verdunsten einer wässrigen Lösung sogar bis zu 6 cm lange Nadeln. Wird statt Aether Chloroform zum Ausziehen des Condensates verwendet, so erstarrt der nach dem Abdestilliren des Chloroforms erhaltene syrupöse Rückstand sofort nach dem Erkalten krystallinisch. Die durch Absaugen und Waschen mit Weingeist erhaltenen rothbraunen Rohkrystalle werden zwischen zwei grossen Uhrschaalen vorsichtig

erhitzt, und auf diese Weise in Form grosser glänzender farbloser Blättchen erhalten. Es ist dies die rascheste und bequemste Reinigung der Rohkrystalle. Aus einem Liter des Condensats lassen sich circa 0.5—0.7 g Rohkrystalle gewinnen.

Die Substanz ist schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol und Aether, unlöslich in Petroleumäther. In jedem Verhältniss ist sie löslich in heissem Wasser, in kaltem Chloroform und in Eisessig.

Die reine Substanz ist geruchlos und schmilzt bei 159°. Die Analyse ergab Zahlen, die am besten auf die Formel $C_6H_6O_3$ stimmen.

Analyse: Ber. für $C_6H_6O_3$.

Procente: C 57.13, H 4.76.

Gef. » » 57.3, 57.2, » 5.18, 5.10.

Eine Molecularbestimmung nach Beckmann zeigte, dass obige Formel auch das Moleculargewicht repräsentire.

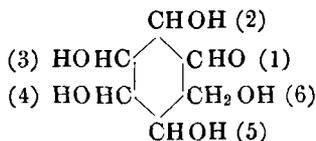
Ber. 126.

Gef. 119.

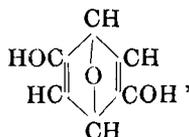
Der Körper zeigt Phenolcharakter. Er löst sich in Natronlauge und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Auch in kohlensaurem Natron löst er sich, aber ohne Kohlensäureentwicklung. Dass keine eigentliche Säure vorliegt, ergiebt sich auch daraus, dass man bei der üblichen Behandlung mit Methylalkohol keinen Estergeruch wahrnahm. Damit stimmt auch, dass beim längeren Stehen der Substanz mit kohlensaurem Kalk und Wasser die kalkhaltige Lösung deutlich alkalisch reagirt. Die Substanz reducirt Silberlösung in der Kälte. Fehling's Lösung in der Wärme, zeigt aber im Uebrigen nicht die Reaction der Aldehyde, d. h. sie färbt z. B. nicht fuchsinschweflige Säure und giebt weder ein Phenylhydrazon noch ein Oxim. Sie bildet ein schön krystallisirendes Bromproduct. Sucht man nun auf Grund der analytischen und Moleculargewichtsbestimmung nach einer Formel, so denkt man zunächst an die der Pyrogallussäure, des Phloroglucins und des Oxyhydrochinons; aber damit stimmen die Schmelzpunkte und auch sonstige Eigenschaften nicht überein. Dann könnte man an irgend ein Oxychinon denken, aber dagegen spricht die Unfähigkeit der Substanz, ein Oxim oder Hydrazon zu bilden.

Bedenkt man aber nun, dass dieser Körper aus Caramelmalz entsteht, welches sich, wie oben erwähnt, durch einen höheren Zuckergehalt auszeichnet, so kommt man unwillkürlich zur Vermuthung, dass der von mir gefundene Körper seine Provenienz vom Zucker herleitet.

Seine Formel $C_6H_6O_3$ ist Zucker, $C_6H_{12}O_6 - 3H_2O$, er dürfte also aus diesem unter Wasseraustritt entstanden sein. Betrachtet man nun die Formel des Traubenzuckers, der als im Malze vorhanden oder als Umwandlungsproduct von Maltose bezw. Isomaltose in Frage kommt



und berücksichtigt man ferner den Umstand, dass bei einem derartig gestalteten Molekül ein Austritt von Wasser besonders leicht stattfinden wird zwischen den Radicalen, die sich an den Kohlenstoffatomen (2) und (5) einerseits und (1) und (6) andererseits befinden, so kommt man zu folgender Formel:



mit der auch die oben beschriebenen Eigenschaften des Körpers, den ich »Maltol« nennen will, übereinstimmen.

Bestätigt sich diese Vermuthung, so wäre das Maltol von ganz besonderem Interesse, weil es dann im nahen Zusammenhange mit dem Cineol bezw. dessen Derivaten, also mit der Terpengruppe stehen würde.

Meine anderweitigen Arbeiten gestatten es mir nicht, diese interessante Untersuchung — wie ich wünschte — weiter fortzuführen, sie wird aber im chem. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule in München in obigem Sinne weiter verfolgt werden.

147. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Sechste¹⁾ vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 18. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Eucarvol, ein neues Carvol.

H. Goldschmidt und Elias Kisser²⁾ haben das Hydrobromcarvoxim durch Behandlung mit alkoholischem Kali in ein Isomeres des Carvoxims, das Isocarvoxim, übergeführt. Als sie nun, in der Hoffnung, das zugehörige Isocarvol zu erhalten, das Hydrobromcarvol der gleichen Behandlung unterwarfen, bekamen sie ein Oel, das durch den Geruch und alle Reactionen als Carvol erkannt wurde. Diese

¹⁾ Die fünf ersten Abhandlungen: Diese Berichte 26, 820, 2267, 2558, 2861; 27, 436.

²⁾ Diese Berichte 20, 2071.