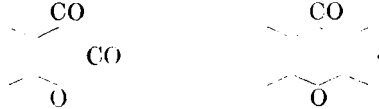


sind. Auch charakterisirt sich ja der Lactonring durch seine leichte Aufspaltbarkeit als unbeständig, während dem Pyronringe eine viel grössere Stabilität zukommt; Letztere wird noch erhöht sein, wenn er zwischen so viele symmetrisch angeordnete Benzolkerne eingeklemmt ist wie im Dibiphenylenpyron. In der That lassen die Bindungsverhältnisse leicht erkennen, dass die Verankerung des sechsgliedrigen Pyronringes auch in unserem Falle eine festere ist als im Lactonringe:



Braunschweig, Techn. Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

#### 170. O. Emmerling: Ueber den Ursprung der Fuselöle.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 22. Februar 1905.)

Im vierzehnten Hefte des vorigen Jahrganges dieser Berichte Seite 3535 habe ich über einige vorläufige Versuche über die Fuselölbildung berichtet. Da dieselbe Frage berührende Studien auch von anderer Seite gemacht zu werden scheinen, wie aus einer kurzen Mittheilung von H. Pringsheim im zweiten Hefte dieser Berichte (S. 4-6) hervorgeht, so sehe ich mich veranlasst, die von mir inzwischen erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.

Zum grössten Theil kann ich meine früheren Angaben nach vielfachen Variationen der Versuchsbedingungen bestätigen; einige die Gährungserreger betreffende Punkte bedürfen jedoch der Ergänzung und Berichtigung.

Was zunächst die früher erhaltenen Fuselöle betrifft, so bin ich inzwischen in den Besitz einer grösseren Menge gelangt, welche die eingehende Untersuchung ermöglichte. Um zu erfahren, ob die Bacterien ausser höheren Alkoholen auch gewöhnlichen Aethylalkohol erzeugen, habe ich nicht nur das sich bei der Destillation des vergohrenen Materials über dem Wasser direct Abscheidende, sondern auch das im Wasser Gelöste untersucht und zu dem Zweck das ganze Destillat mit Kaliumcarbonat versetzt, bis keine Ausscheidung mehr stattfand. Aus 16 kg Melasse, welche zunächst stets verwendet wurde, mit 48 pCt. Zucker, wurden 687 g Alkohole erhalten. Es zeigte sich, dass die Melasse auf ca. 10 pCt. Zucker verdünnt werden musste, da bei stär-

kerer Concentration die Gährung sehr schnell nachliess, und nach mehreren Wochen der Inhalt des Gefässes fest wurde. Die feste Ausscheidung bestand aus milchsauerm Calcium. Als Infectionsmaterial waren Kartoffelschalen verwendet worden, vielfach gerieth die Melasse auch direct in Gährung. Die Ausbeute betrug 4.3 pCt. der Melasse, 8.9 pCt. des Zuckers. Obige 687 g Alkohole waren noch wasserhaltig, sie wurden über geglühter Pottasche und zuletzt über Baryumoxyd getrocknet. Beim Fractioniren wurden erhalten:

1. Bis 80° . . . . .	210 g,
2. Von 80—90° . . . . .	60 »
3. » 90—100° . . . . .	10 »
4. » 100—110° . . . . .	25 »
5. » 110—120° . . . . .	290 »
6. Ueber 120° . . . . .	5 »

Das bei 80° Siedende bestand aus Aethylalkohol, welcher durch diese Bacteriengahrung also in erheblicher Menge entsteht. Aus den Fractionen 2 bis 4 wurden schliesslich 23 g einer zwischen 96—100° siedenden Flüssigkeit gewonnen, welche mit Jodphosphor ein bei 102° siedendes Jodid lieferte. Siedepunkt und Analyse beweisen, dass *n*-Propyljodid vorlag, also normaler Propylalkohol unter den Gahrungsproducten enthalten war.

$C_3H_7J$ . Ber. J 74.7. Gef. J 74.52.

Der grösste Theil der Fraction 5 siedete bei 116°, dem Siedepunkte des *n*-Butylalkohols. Ein Theil wurde mit Jodphosphor behandelt, das Jodid destillirte bei 129—130°.

$C_4H_9J$ . Ber. J 69.0. Gef. J 69.15.

Amylalkohol entsteht bei dieser Gährung nicht, oder höchstens in Spuren.

Was die Gahrungserreger betrifft, so isolirte ich sie sowohl aus Kartoffeln, wie auch aus mehreren Melassesorten, nur einige schienen frei davon zu sein. Nach wiederholter Ueberimpfung gut vergohrenen Materials in sterile Flüssigkeiten, zuletzt nach dem Plattenverfahren, gewann ich auf Zuckeragarplatten rahmartige weisse Colonien, welche gut bei Luftzutritt wuchsen. Meine frühere Annahme, es lägen strenge Anaerobier vor, muss demnach modificirt werden; die Gährung findet allerdings bei Luftabschluss besser statt, und die Bacterien können auch ohne Sauerstoff wachsen. Die Stäbchen sind in ganz jungem Zustande lebhaft beweglich, bald jedoch, namentlich beim Wachsthum auf festen Nährböden, und wenn die Sporen auftreten, wird die Bewegung träge. Es sind recht ansehnliche Formen, deren Länge von 2.5—5  $\mu$ , und deren Dicke von 0.6—0.8  $\mu$  variirt. Ausgezeichnet sind die Stäbchen durch starke Granulation, einzelne glänzende Partikel können eine Spore vortäuschen. Die eigentliche Spore tritt entweder

in der Mitte oder mehr nach einem Ende zu als grosser, ovaler Körper auf, beim Absterben des vegetativen Körpers pflegen sich die Sporen kettenförmig nebeneinander zu lagern. Bei der Sporenbildung schwillt das Stäbchen ziemlich an, doch konnte ich eigentliche Spindelformen nicht entdecken. Mit Jod färben sich die Granula gelb bis braunroth. Es liegt hier mithin keine der von Beyerinck besonders gut studirten Granulobacterarten vor, die Färbung deutet auf die Anwesenheit von Glykogen. Da mir jedoch zum Vergleich kein Vertreter der Beyerinck'schen Bacterien vorlag, sandte ich an Hrn. Prof. Beyerinck eine Cultur, und er hatte die Güte, mir mitzutheilen, dass auch nach seiner Ansicht ein Granulobacter nicht vorliege. Gewisse Eigenschaften deuteten auf eine von ihm beschriebene Bacterienart: »*Bacillus radiobacter*«. Ich lasse es vorläufig dahingestellt, ob und welche Art bereits beschriebener Bacterien meiner Art entspricht; die eingehendere morphologische Untersuchung wird hoffentlich Aufschluss geben.

Auf den gebräuchlichen Nährböden wächst der Mikrobe gut, besonders in Gegenwart von Zucker. In Zuckeragar eingestochen, zerreißt die bald bei 37° gebildete Gasmenge den ganzen Nährboden und schleudert ihn aus dem Glase. Gelatine wird langsam verflüssigt. In Glucosepeptonwasser entstehen eine starke Trübung und ein flockiger Bodensatz. In sterilen Rohrzuckerlösungen, welche Pepton, Salze und kohlensaures Calcium enthalten, tritt bereits nach 6 Stunden Gährung ein; es entweichen Kohlensäure und Wasserstoff; die gebildeten Alkohole sind dieselben wie die oben angegebenen. Die Hauptmenge des Zuckers wird aber zu Fettsäuren vergohren. Die Calciumsalze wurden mit Oxalsäure zersetzt und destillirt. Das Destillat enthielt hauptsächlich Buttersäure, doch konnte auch Essigsäure nachgewiesen werden.

Ausser Rohrzucker werden vergohren in Gegenwart von Calciumcarbonat: Maltose, Glucose, Glycerin; dagegen werden Lactose und milchsaures Calcium nicht angegriffen. Besonders die Glyceringährung ist eine sehr lebhaft und wird noch näher untersucht werden.

Neben der beschriebenen Bacterienart konnte ich noch 8 andere Species theils aus Melasse, theils aus Kartoffeln isoliren. Mehrere davon sind keine Gährungserreger, andere scheinen Gährung zu veranlassen, die Producte sind noch nicht hinreichend untersucht.

Die bereits früher von mir angedeutete Möglichkeit, worauf übrigens auch von anderer Seite hingedeutet wurde, dass der Amylalkohol sich aus Aminosäuren bilden könne, ist nochmals von mir der experimentellen Prüfung unterzogen worden. Es lag nahe, vom Leucin auszugehen, dessen Constitution ja der des Gährungsamylalkohols nahe steht, aber die Resultate waren auch bei Verwendung von Fäulnisbacterien, deren kohlensäureabspaltende Kraft bekannt ist, negativ.

Endlich sprach ich die Ansicht aus, dass wohl alle niederen Organismen, welche gewöhnlichen Alkohol erzeugen, auch geringe Mengen höherer Alkohole hervorbringen könnten. Ein bis jetzt ausgeführter Versuch mit *Bacterium coli*, welches ja als Zuckervergäher bekannt ist, hat ergeben, dass bei der Destillation des vergohrenen Materials sich ein leichteres Oel ausschied, dessen Eigenschaften auf höhere Alkohole deuteten. Auch diese Erscheinung soll weiter geprüft werden; über die aus Kartoffeln gezüchteten Bacterien und ihre Producte hoffe ich baldigst berichten zu können.

171. J. v. Braun und A. Steindorff:

Ueber einige Verbindungen der Pentamethylenreihe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. Februar 1905.)

Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurden wir durch eine Untersuchung geführt, über die wir zum Theil bereits kurz berichtet haben<sup>1)</sup> und deren Hauptziel die eventuelle Synthese des sieben-gliedrigen Hexamethylenimins,  $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$ , aus dem sechsgliedrigen Piperidin,  $(\text{CH}_2)_5 > \text{NH}$ , bildet. Wie wir festgestellt haben, lässt sich Piperidin durch Aufspaltung zum Benzoyl- $\epsilon$ -chloramylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$ , Condensation dieses Letzteren mit Cyankalium, Destillation des Nitrils,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ , mit Chlorphosphor und schliesslich Condensation des dabei entstehenden gechlorten Nitrils,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ , mit Phenolnatrium in  $\epsilon$ -Phenoxy-capronsäurenitril,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CN}$ , überführen, einen Körper, von dem erwartet werden kann, dass er — analog seinen niederen Homologen — sich in  $\zeta$ -Phenoxy-hexylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\zeta$ -Chlorhexylamin,  $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{NH}_2$ , und schliesslich in Hexamethylenimin wird überführen lassen. Wir waren daher zunächst bestrebt, auf dem erwähnten Wege grössere Mengen des Nitrils der  $\epsilon$ -Phenoxy-capronsäure darzustellen, stiessen aber bei diesen Versuchen auf unerwartete Schwierigkeiten. Es zeigte sich nämlich, dass die Destillation des Benzoyl- $\epsilon$ -leucinnitrils mit Phosphorpentachlorid, welche bei kleinen Mengen in einer recht glatten Weise verläuft, beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten einen wenig befriedigenden Verlauf nimmt und das  $\epsilon$ -Chlorcapronsäurenitril in einer schlechten Ausbeute liefert; wir beschliessen in Folge dessen, zu versuchen, ob man nicht auf einem anderen Wege leichter in den Besitz des für die ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 38, 169, 1905].