

aufbewahrt. Zur Analyse wurde der bei 13 mm destillierte Ester nochmals im Hochvakuum bei 0.3 mm destilliert.

0.1327 g Subst.: 0.3269 g CO₂, 0.0933 g H₂O. — 0.1484 g Subst.: 19.8 ccm N (16°, 761 mm Hg von 20°).

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.36, H 7.92, N 15.73.
Gef. » 67.18, » 7.87, » 15.55.

Propion-phenylhydrazido-methylester,
CH₃.CH₂.C(:N.NH.C₆H₅).OCH₃.

Diese dem Acet-phenylhydrazido-äthylester isomere Verbindung siedet bei 148° (12 mm, Ölbadtemperatur 180°) unter geringer Zersetzung, kenntlich an der roten Farbe des Destillates, während die bei 88—89° (0.29 mm) übergehende Verbindung eine hellgelbe Farbe besitzt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 13 g, d. h. 40 % der Theorie, bei Verwendung von 26 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 22.5 g Iminoäther-chlorhydrat. Zur Analyse wurde der Ester zweimal im Hochvakuum destilliert.

0.1201 g Subst.: 0.2962 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1833 g Subst.: 25 ccm N (15°, 751 mm Hg von 16°).

C₁₀H₁₄N₂O. Ber. C 67.36, H 7.92, N 15.73.
Gef. » 67.26, » 7.73, » 15.76.

Bemerkt sei noch, daß die Verbindung im sonstigen Verhalten dem zuvor beschriebenen Phenylhydrazidoäther gleicht.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Es sei mir gestattet, Sr. Exzellenz E. Fischer für das mir bei dieser Arbeit bewiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

363. Eduard Buchner, Kurt Langheld und Siegfried Skraup: Bildung von Acetaldehyd bei der alkoholischen Gärung des Zuckers durch Luftsauerstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1914.)

Vor etwa einem Jahr haben Buchner und Langheld kurz mitgeteilt¹⁾, daß es gelungen sei, die Bildung kleiner Mengen von Acetaldehyd nachzuweisen, wenn Zucker durch Hefesaft unter Zusatz von primärem und sekundärem Natriumphosphat (nach von Euler und Fodor²⁾) bei 25° vergoren und gleichzeitig die Flüssigkeit fortwährend von Äther durchströmt wird. Der Aldehyd konnte durch Schmelzpunkt und Mischprobe seines *p*-Nitrophenylhydrazons identifiziert

¹⁾ B. 46, 1972 [1913].

²⁾ Bio. Z. 36, 404 [1911].

werden. In einer großen Reihe von weiteren Versuchen¹⁾ gelang es aber nicht mehr, das gleiche Ergebnis zu erzielen. Erst als das Verfahren durchaus geändert, die Gärung im Vakuum ausgeführt, die flüchtigen Bestandteile unter Luftdurchleiten herausgetrieben und in stark gekühlten Gefäßen (mit flüssiger Luft) verdichtet wurden, stellte sich wieder unzweifelhafte Bildung von Acetaldehyd ein.

Nach dem allzufrühen Tode von Hrn. Privatdozenten Dr. Langheld²⁾ haben nun Buchner und Skraup die Versuche wieder aufgenommen. Wenn 300 ccm gärkräftiger Macerationssaft nach von Lebedew³⁾ mit Zucker und dem Phosphatgemisch⁴⁾ unter Luftdurchleiten im Vakuum bei durchschnittlich 35—40 mm Druck und einer Badtemperatur von 35° 3—5 Stunden erhitzt wird, enthalten die abgehenden Gase kleine Mengen von Acetaldehyd. Zur schrittweisen Verdichtung wurden 4 Gefäße hintereinander vorgelegt, das erste durch Eiswasser, das zweite durch eine Eis-Kochsalz-Mischung, die beiden letzten aber durch flüssige Luft gekühlt. Es tritt meistens sehr starkes Schäumen ein, und dann bilden sich nur wenige Kubikzentimeter wäßrigen Destillats. Dagegen scheidet sich in Vorlage 3 und 4 eine große Menge von festem Kohlendioxyd ab, das durch Eintauchen der Gefäße in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz langsam verdampft wird; schließlich hinterbleiben einige Tropfen einer farblosen, nach Aldehyd, aber gleichzeitig auch nach andren Stoffen riechenden Flüssigkeit, die ganz schwach sauer reagiert, fuchsin-schweflige Säure färbt, ammoniakalische Silberlösung beim Aufkochen reduziert und mit einer Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin in 40-prozentiger Essigsäure in fünf verschiedenen Versuchen 0.1—0.35 g gut krystallisiertes Hydrazon lieferte. Auch die Rimini-Probe⁵⁾, deren Empfindlichkeit bei unseren Versuchen zu wünschen übrig ließ, verlief im Falle größerer Aldehydausbeute deutlich positiv. Das Rohprodukt des *p*-Nitrophenylhydrazons schmolz bei 121—125° und löste sich fast restlos in kochendem Tetrachlormethan, das sich zum Umkrystallisieren als besonders geeignet erwies. Beim

¹⁾ Für die Ausführung derselben sei Hrn. Dr. Alexander Kirsch auch hier herzlich gedankt.

²⁾ Nachruf siehe B. 47, 2 [1914].

³⁾ 320 g Trockenhefe mit 960 ccm Wasser 6 Stunden bei etwa 20° aufgestellt, dann während 16 Stunden bei durchschnittlich 3° in 4 Portionen durch gewöhnliche Faltenfilter filtriert; davon angewandt: 300 ccm.

⁴⁾ Auf 300 ccm Macerationssaft 15 g primäres und 25 g sekundäres Natriumphosphat, ferner 70 g Rohrzucker, die Hälfte der festen Substanzen in 50 ccm Wasser gelöst.

⁵⁾ Bio. Z. 36, 79 [1911].

Erkalten fallen orangefarbige Nadeln, die nach nochmaligem UmkrySTALLISIEREN den Schmp. 128° (korr.) zeigten, welcher auf Zumischen von synthetischem Hydrazon¹⁾ sich nicht änderte.

0.0741 g Sbst.: 15.6 ccm N (21°, 737 mm). — 0.0620 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 742 mm).

$C_8H_5O_2N_3$. Ber. N 23.47. Gef. N 23.70, 23.37.

Es stellte sich nun die Vermutung ein, daß die Aldehydbildung bei unseren Versuchen mit dem Zuleiten von Luft in Beziehung stehen könnte. In dieser Annahme wurden wir noch bestärkt dadurch, daß bei der gewöhnlichen Spiritusfabrikation bekanntlich nur sehr geringe Mengen von Acetaldehyd auftreten, erheblich größere aber bei der Preßhefefabrikation nach dem sogenannten Lüftungsverfahren, wobei durch die gärende Maische ein kräftiger Luftstrom durchgeblasen wird²⁾. In der Tat blieb beim Arbeiten in einer Wasserstoffatmosphäre mit Durchleiten von Wasserstoff während der Gärung bei zwei sonst den obigen vollkommen gleichen Versuchen die Aldehydbildung aus und ebenso, als wir, eine vielleicht schädigende Wirkung des Wasserstoffs auszuschließen, in zwei Fällen an seiner Statt reinen Stickstoff zur Anwendung brachten³⁾. Dagegen lieferten zwei weitere Versuche, bei welchen nun direkt Sauerstoff durchgeleitet wurde, relativ viel Acetaldehyd, obwohl bei beiden der Phosphatzusatz unterblieben und beim letzten an Stelle von Macerationssaft 30 g Acetondauerhefe⁴⁾, 75 g Rohrzucker und 350 ccm Wasser angewandt worden waren. Nahezu negativ dagegen ist wieder eine Anzahl von normalen, mit Zucker- und Phosphatzusatz und Luftdurchleitung, aber unter Anwendung von Macerationssaft, der fast keine Gärwirkung besaß, angestellten Versuchen ausgefallen.

Hierdurch scheinen nun die Umstände, welche zur Bildung von Acetaldehyd führen, ziemlich genau umschrieben. Immer, wenn die wirksamen Enzyme der Hefe mit gärenden Zuckerlösungen, d. h. offenbar mit Äthylalkohol, bei gleichzeitiger Luftanwesenheit zusammentreffen, entsteht Aldehyd. Da ohne Luftzufuhr beim Gärungsvorgang

¹⁾ Bamberger und Hyde, B. 32, 1813 [1899].

²⁾ W. Henneberg, Gärungsbakteriologisches Praktikum, S. 648 [1909] (Berlin, Parey).

³⁾ In Übereinstimmung damit stehen ältere Versuche von Buchner und Meisenheimer (B. 43, 1778 [1910]), nach welchen eine unter stark vermindertem Druck ohne Luftzuleiten ausgeführte Preßsaftgärung keine aldehydartigen Stoffe im Destillat lieferte; geprüft wurde damals besonders auf Methylglyoxal.

⁴⁾ R. Albert, E. Buchner und R. Rapp, B. 35, 2376 [1902]; E. und H. Buchner und M. Hahn, Die Zymasegärung, München 1903, 265.

eine Aldehydbildung nicht nachweisbar war, ist die Auffassung des Acetaldehyds als sichergestelltes intermediäres Gärungsprodukt¹⁾ nicht mehr berechtigt. Er entsteht höchstwahrscheinlich erst sekundär aus bereits gebildetem Äthylalkohol durch Oxydation mittels Luft, vermutlich unter der Einwirkung von katalytisch wirkenden Substanzen oder Oxydasen der Hefe. Kostytschew²⁾ dagegen betrachtet den Aldehyd als das primäre Produkt und als die vorletzte Stufe der Alkoholbildung.

Äußerst geringe Mengen von Aldehyd entstehen bekanntlich auch bei der gewöhnlichen Zuckergärung, vielleicht infolge der im Gärgut vorhandenen oder hinzutretenden Luft³⁾.

Sorgt man nicht für schleunige Entfernung des Aldehyds aus der gärenden Flüssigkeit durch Abdestillieren im Vakuum, so wird er wieder zu Alkohol reduziert⁴⁾. Ebenso kann der Aldehyd auch während der Gärung durch Äther extrahiert werden, wie im beschriebenen Versuch von K. Langheld⁵⁾.

Nach diesen Ergebnissen steht die hier bewiesene Acetaldehydbildung in keiner Beziehung zu den Ansichten von O. Neubauer und von C. Neuberger über die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung, wie es Buchner und Langheld früher für möglich hielten⁶⁾.

Es bleibt noch zu erörtern, wie weit der Nachweis der Rolle der Luft bei der Acetaldehyd-Bildung die Beurteilung einiger anderer Forschungsergebnisse beeinflusst. Kostytschew⁷⁾ gelang es, die Acetaldehyd-Bildung bei der alkoholischen Gärung nach Zusatz von Zinkchlorid festzustellen, was im hiesigen Institut und auch von Neu-

¹⁾ Kostytschew, H. 85, 494 [1913].

²⁾ Kostytschew, H. 79, 141 [1912]; Kostytschew und Hübbernet, H. 79, 359 [1912].

³⁾ Bei der Filtration des Rohspiritus über Kohle bei Luftzutritt scheint der Aldehydgehalt in manchen Fällen noch etwas weiter gesteigert zu werden; Maercker-Delbrück, Spiritusfabrikation, S. 773 [1903].

⁴⁾ Kostytschew und Hübbernet, H. 79, 373 [1912]; 85, 408 [1913]; von Lebedew, B. 45, 3267 [1912]. Es kann sich dabei auch vielleicht um eine Reaktion nach Cannizzaro handeln, so daß nebenbei Essigsäure entsteht (H. 89, 371 [1914]).

⁵⁾ B. 46, 1972 [1913]. Warum die späteren, scheinbar ganz gleichen Extraktionsversuche kein deutliches Ergebnis hatten, dürfte vielleicht so zu erklären sein, daß beim ersten Versuch infolge der Konstruktion des Apparates mit dem Äther durch die gärende Flüssigkeit auch Luft mit hindurchgerissen wurde, ohne daß dieser wichtige Umstand Beachtung fand.

⁶⁾ B. 46, 1972 [1913]. ⁷⁾ B. 45, 1289 [1912]; H. 79, 180 [1912].

berg und Kerb¹⁾ bestätigt werden konnte. Die ursprüngliche Meinung, daß es sich dabei ausschließlich um einen Schutz des Aldehyds durch polymerisierende Wirkung des Salzes handle²⁾, ist von Neuberg und Kerb³⁾ bezweifelt und schließlich auch von Kostytschew⁴⁾ fallen gelassen worden. Es zeigte sich nämlich, daß eine Reihe von löslichen Zinksalzen und andre anorganische Verbindungen dieselben Dienste leisten⁵⁾. Selbst Methylenblau⁶⁾ befördert die Acetaldehyd-Bildung, und zu ähnlichem Zwecke wurde von uns das Phosphatgemisch zugesetzt. Da nach unseren Versuchen dessen An- oder Abwesenheit für die Acetaldehyd-Bildung nicht entscheidend ist, scheint es sich bei der Wirkung jener Stoffe teilweise nur um eine Verhinderung der Reduktion des Aldehyds zu handeln. Die Hauptwirkung des Zinkchlorids usw. wird aber die Verlangsamung des Gärungsvorganges, die Herabsetzung der Kohlensäure-Produktion und als weitere Folge die Ermöglichung genügenden Luftzutrittes sein⁷⁾. Aus demselben Grunde empfiehlt Kostytschew, nicht bei 32°, sondern bei Zimmertemperatur zu arbeiten. Indem er bei Ausführung der Versuche die Gärflüssigkeit in viele kleine Kölbchen verteilt, also mit niederer Schichte der Gärflüssigkeit arbeitet, begünstigt er unbewußt ebenfalls den Luftzutritt⁸⁾. Deshalb liefert ferner die Selbstgärung, bei welcher wegen Zuckermangels nur wenig Kohlendioxyd entsteht, relativ viel Aldehyd. Kostytschew hat auch einige Gärversuche mit Trockenhefe (nach Lebedew) oder mit Hefanol, Zucker und Zinkchlorid-Zusatz unter Luftdurchleitung ausgeführt; das Verhältnis CO_2 zu $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ verändert sich dabei im extremsten Fall auf 100:60, und nur 58% des zerlegten Zuckers werden dabei als Kohlendioxyd bzw. Alkohol wiedergefunden⁹⁾. Auch diese Ergebnisse dürften zum Teil auf Bildung von leicht flüchtigem Acetaldehyd zurückzuführen sein. Daß nach Neuberg und Kerb¹⁰⁾ »Äthylalkohol die Bildung von Acetaldehyd liefernden Substanzen begünstigt« und an Stelle von Zucker zugesetzt werden kann, bedarf nunmehr auch keiner weiteren Erklärung. Endlich sprechen unsere negativen Resultate bei Wasserstoff- bzw. Stickstoffdurchleitung durch gärenden Macerations-

¹⁾ Bio. Z. 43, 494 [1912]. ²⁾ H. 79, 140 [1912]; 83, 93 [1913].

³⁾ a. a. O. ⁴⁾ H. 85, 497 [1913]. ⁵⁾ H. 85, 497 [1913].

⁶⁾ H. 88, 102 [1913]; vergl. auch Wieland, B. 47, 2085 [1914].

⁷⁾ »Die Menge von Zinkchlorid muß genügend groß sein, um eine stürmische Gärung am Anfang des Versuches zu verhindern; eine ausgiebige Schaumbildung zeigt sofort, daß die verwendete Menge von Zinkchlorid unzureichend ist« (H. 79, 138 [1912]).

⁸⁾ H. 79, 138 [1912]; 83, 104 [1913]. ⁹⁾ H. 85, 502, 504 [1913].

¹⁰⁾ Bio. Z. 43, 494, 499 [1912].

sagt dafür, daß die Hauptmenge des Acetaldehyds nicht aus den Eiweißkörpern stammt, wie Neuberger und Kerb annehmen¹⁾.

Jedenfalls wird man in Zukunft bei derartigen Versuchen immer die Möglichkeit der Aldehydbildung aus Alkohol durch Luftoxydation in Gegenwart der Hefenzyme in Rechnung ziehen müssen.

364. F. W. Semmler und H. Stenzel: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über eine neue Klasse von tricyclischen Sesquiterpenen, über Copaen, C₁₅H₂₄).

(Eingegangen am 27. Juli 1914.)

Der afrikanische Copaivabalsam wird wahrscheinlich von *Copaifera*-Arten geliefert²⁾; durch Destillation mit Wasserdampf wird ein ätherisches Öl gewonnen, das verschiedentlich Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist³⁾. Der hauptsächlichste Bestandteil des »afrikanischen Copaivabalsamöles« ist ein rechtsdrehendes Sesquiterpen, das ein Dichlorhydrat vom Schmp. 117—118° liefert, welches seinerseits durch Abspaltung von 2HCl in *l*-Cadinen übergeht; ferner kommt neben dem rechtsdrehenden Sesquiterpen das β -Caryophyllen in geringer Menge vor. Bei der Umwandlung in *l*-Cadinen dürften ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei dem Übergang des rechtsdrehenden Kohlenwasserstoffes des westindischen Sandelholzöles⁴⁾. In letzter Zeit ist nun von Schimmel & Co. festgestellt worden, daß außer dem rechtsdrehenden Sesquiterpen und außer dem schwach linksdrehenden β -Caryophyllen im Vorlauf noch ein Sesquiterpen vorkommt, das ebenfalls Cadinen-dihydrochlorid liefert; dieses Sesquiterpen kann weder mit dem β -Caryophyllen noch mit dem Hauptbestandteile, dem rechtsdrehenden Sesquiterpen, identisch sein, da seine physikalischen Daten durchaus abweichen. Schimmel & Co. geben an: Sdp₁₀ = 119—120°, d₁₅ = 0.9077, $[\alpha]_D = -13^\circ 21'$, $n_D = 1.48943$; diese Fraktion liefert kein festes Nitroschlorid oder Nitrosit; sie liefert jedoch in einer Ausbeute von 30 % ein festes

¹⁾ a. a. O. 497.

²⁾ Gildemeister und Hoffmann, »Die ätherischen Öle«, S. 584.

³⁾ v. Soden, C. 1909, I, 1566. — Schimmel, B. 41, 86 [1908]; 42, 31 [1909].

⁴⁾ Deussen, Ar. 283, 149 [1900].