

121. Tadeus Reichstein und Helmut Beitter: Die Zusammensetzung der Aromastoffe von gerösteter Cichorie.

(Eingegangen am 24. Februar 1930.)

Über dieses Thema existiert, soweit mir bekannt, nur eine kurze Arbeit von V. Grafe¹⁾, der die Aromastoffe durch Destillation mit Wasserdampf und Extraktion des Destillates mit Äther gewann. Dieses, von ihm „Cichoreol“ genannte Gemisch wurde in 0.8—0.1% Ausbeute erhalten und soll nach ihm die folgende Zusammensetzung haben, die er mit dem „Caffeol“ aus Kaffee verglich. 63.5% Essigsäure, 5.43% Valeriansäure, 2.5% Acrolein, 2.3% Furfurol, 23.25% Furfuralkohol. Die angegebenen Stoffe waren jedoch sehr mangelhaft, in der Hauptsache durch Farbenreaktionen charakterisiert und die relativen Zahlen sind mit Sicherheit unrichtig, wenigstens, wenn es sich um frisch geröstete, sog. nicht „fermentierte“ Cichorie gehandelt hat. Hingegen macht er schon auf den wichtigen Punkt aufmerksam, daß dies „Cichoreol“ stickstoff-frei ist, während das „Caffeol“ 8—10% „einer stickstoff-haltigen Substanz mit den Reaktionen eines Pyridin-Derivates, die das spezifische Kaffee-Aroma bewirkt“ enthalten soll.

In der letzten Zeit ist durch Arbeiten, die vor ca. 7 Jahren gemeinsam mit H. Staudinger begonnen wurden, die Zusammensetzung der Aromastoffe des gerösteten Kaffees weitgehend geklärt worden. Die wichtigsten Ergebnisse sind in verschiedenen Patenten niedergelegt. Es war nun von Interesse, auch die Aromastoffe der als Ersatzprodukt schon lange Zeit verwendeten Cichorie zu untersuchen und mit denen des Kaffees zu vergleichen.

Bei dieser Arbeit konnte es sich nicht, wie bei den Kaffee-Untersuchungen, darum handeln, möglichst erschöpfend nach all den Stoffen zu forschen, die für das Zustandekommen des Aromas bei der gerösteten Cichorie von Wichtigkeit sind. Es sollte mehr in großen Zügen festgestellt werden, welche von den Stoffen, die im Kaffee aufgefunden wurden, auch hier vorkommen und worin die Hauptunterschiede bestehen. Wir wurden dabei von der Natur unterstützt, denn das Cichorien-Aroma erwies sich als bedeutend einfacher zusammengesetzt, als das aromatische Öl des Kaffees, insbesondere fehlen die zahlreichen stickstoff- und schwefel-haltigen Körper, die die Untersuchung des letzteren so stark komplizieren, die aber natürlich wieder für das spezifische Kaffee-Aroma gerade von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Zur Gewinnung der Aromastoffe wurde von uns eine Methode verwendet, wie sie sich beim Kaffee gut bewährt hatte, und die darin besteht, die flüchtigen Stoffe durch Erhitzen des Materials in hohem Vakuum auszutreiben und durch starke Kühlung zu kondensieren. Mit dem Erhitzen darf hierbei nicht über 100—110° gegangen werden, da darüber sich schon beginnende Zersetzung bemerkbar macht. Es werden auf diese Weise die leichtflüchtigen Substanzen ziemlich vollständig und, im Vergleich zur Dampf-Destillation, in relativ hoher Konzentration gewonnen. Dagegen werden die über 100° im Vakuum siedenden Körper nur teilweise erhalten, allerdings nimmt das im Material noch reichlich vorhandene Wasser beim Verdampfen eine nicht unbeträchtliche Menge noch weit höher siedender Stoffe mit über. Auf alle Fälle muß bei den am Schluß zusammengestellten Zahlen berücksichtigt

¹⁾ Biochem. Ztschr. 68, 13 [1915].

werden, daß die beim Destillat erhaltenen Ausbeuten nur für die tiefer-siedenden Substanzen auch ungefähr auf das verwendete Material bezogen werden können.

Mit Sicherheit nachgewiesen wurden die folgenden Stoffe: Acetaldehyd, Aceton, Diacetyl, Acetyl-propionyl, Furfurol, 5-[Oxymethyl]-furfurol, Maltol, Furan, Methylalkohol, Furfuralkohol, Kohlensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Milchsäure, Brenzschleimsäure, Palmitinsäure. Eine größere Menge Aldehyde, zur Hauptsache aus Furfurol bestehend, sowie kleine Mengen Säuren, Phenole und eines petroläther-löslichen Neutralteiles harren noch der Untersuchung. Völlig negativ verlief die Prüfung auf Schwefelkörper, insbesondere die empfindliche Probe auf Schwefelwasserstoff und Mercaptane, sowie auf Stickstoffverbindungen wie Pyridin, Pyrazin und Pyrrol-Derivate, die im Kaffee in erheblicher Menge und großer Anzahl vertreten sind.

Von den nachgewiesenen Stoffen, die in der Hauptsache als pyrogene Zersetzungsprodukte von Kohlehydraten aufgefaßt werden können, sind alle außer Brenztraubensäure und Milchsäure auch im Kaffee nachgewiesen, allerdings in teilweise stark abweichenden Mengen-Verhältnissen. Besonders charakteristisch für die Cichorie ist ihr hoher Gehalt an Furfurol und ganz speziell an Oxymethyl-furfurol. Dies ist zu verstehen, denn der Hauptbestandteil der rohen Cichorie ist Inulin, das sich bekanntlich leicht in Oxymethyl-furfurol überführen läßt. Dieser Körper in reinem Zustand, geruchlos, aber sehr bitter schmeckend, ist auch möglicherweise der Hauptträger des bitteren Geschmacks („Röstbitter“) beim Handelsprodukt, was jedoch durch quantitative Bestimmung und Vergleich mit einer danach hergestellten Lösung noch zu bestätigen ist.

Beschreibung der Versuche.

Zur Untersuchung gelangten 100 kg Cichorie, die ohne jeden Zusatz geröstet worden waren, in mittelfein gemahlenem Zustand¹⁾. Sie wurden frisch, also nicht „fermentiert“, in zwei Portionen in einem Hochvakuum-Apparat, durch Erhitzen bis gegen 110°, unter dauerndem Rühren destilliert. Die Destillation einer Portion dauerte ca. 10–12 Stdn., das Vakuum betrug gegen Ende der Destillation ca. 5 mm Hg-Druck (im Kessel gemessen). Die entweichenden Dämpfe wurden stufenweise in Vorlagen gekühlt. Erste Stufe Luft-Vorlage, dann folgten zwei Vorlagen von reichlichen Dimensionen, die mit Eis-Kochsalz gekühlt waren (–20°), dritte Stufe Kohlensäure-Äther (–80°), endlich noch zwei Vorlagen in flüssiger Luft (–180°).

In der luft-gekühlten Vorlage sammelte sich eine beträchtliche Menge der ganz schwer flüchtigen Substanzen an, die sonst die weiteren Röhren verstopfen würden, in den folgenden, auf –20° gekühlten Vorlagen, zu denen große Rundkolben verwendet wurden, sammelte sich die Hauptmenge des Wassers, in Form von Eis, an. Bei der dritten und vierten Stufe wurden noch beträchtliche Mengen Wasser und tiefsiedende Produkte gewonnen. In den zwei letzten Vorlagen sammelte sich auch stets eine größere Menge fester Kohlensäure an, die nicht genauer bestimmt wurde.

¹⁾ Das Material wurde uns in liebenswürdiger Weise von der Firma Heur. Frauck Söhne A.-G., Basel, zur Verfügung gestellt.

Aufarbeitung der Kondensate.

Zunächst war es nötig, die ganz leichtflüchtigen Stoffe abzutrennen, die für sich und ohne Anwendung von Äther usw. verarbeitet werden müssen. Zu diesem Zwecke wurde der Inhalt sämtlicher Vorlagen, außer der Luft-Vorlage, im Vakuum mit Capillare, längere Zeit leicht erwärmt und die entweichenden Dämpfe bei -80° kondensiert. Mit dem ersten Kondensat, welches noch sehr viel Wasser enthielt, wurde diese Operation noch 2-mal wiederholt und so schließlich ein Kondensat erhalten, das nach dem Auftauen aus ca. 50 ccm Wäßrigem und etwas schweren Öltropfen bestand und die Hauptmenge der ganz leichtflüchtigen Stoffe enthielt. Es wurde sofort nach dem Auftauen weitergetrennt (siehe „Trennung des Leichtflüchtigen“).

Trennung der vom Leichtflüchtigen befreiten Anteile.

Die vom Leichtflüchtigen befreiten Anteile, welche ca. 7 l Wasser enthalten, wurden nun nach Zugabe des Inhalts der luft-gekühlten Vorlagen, zunächst 5-mal mit Pentan ausgeschüttelt und diese Extrakte mehrmals mit wenig Wasser gewaschen. Diese Auszüge enthalten zwar teilweise dieselben Stoffe wie der folgende Äther-Auszug, hingegen wird die saubere Aufarbeitung ganz wesentlich erleichtert; z. B. geht die reichlich vorhandene Palmitinsäure vollständig in den Pentan-Auszug und ist darin bedeutend leichter abzutrennen (siehe „Pentan-Extrakt“). Die mit Pentan erschöpfte Lösung wurde dann gründlich mit Äther ausgeschüttelt (siehe Äther-Extrakt).

Die verbleibenden ca. 7 l wäßriger Lösung, die ganz leicht wasser-löslichen Stoffe enthaltend, wurden nun im Vakuum, bei ca. 70 mm, destilliert, unter Vorschaltung eines gut wirkenden Kühlers, der das Wasser vollständig kondensierte. Die Destillation dauerte mehrere Tage. Mit dem Wasser gehen nur die Stoffe mit über, die ziemlich flüchtig sind, während die schwerflüchtigen als dickes Öl zurückbleiben. Durch Erwärmen bis 100° , unter 12 mm, und Vorschaltung von Kohlensäure-Äther, wurden zum Schluß alle Reste von Leichtflüchtigem überdestilliert (Verarbeitung des Gesamt-Destillates siehe weiter unten unter „Wasser-lösliche, wasser-flüchtige Stoffe“).

Der dicke Rückstand, die schwerflüchtigen, wasser-löslichen Stoffe enthaltend, wurde nun zunächst wieder in etwas destilliertem Wasser gelöst und 3 Tage im Apparat mit Äther extrahiert, wobei der größte Teil in den Extrakt ging (Hauptbestandteil: Oxymethyl-furfurol, sowie Säuren; siehe Trennung „Apparat-Extrakt“). In der wäßrigen Lösung blieben nur noch die ganz enorm wasser-löslichen Stoffe, die nicht durch Extraktion zu gewinnen sind. Es wurde daher das Wasser im Vakuum wieder abgedampft und der honig-artige Rückstand im Hochvakuum destilliert, was allerdings nicht ganz ohne Zersetzung möglich war, auch blieb ein beträchtlicher Kolben-Rückstand. Dieser „wasser-lösliche Extraktions-Rückstand“ wurde jedoch wegen mangelnden Interesses nicht weiter untersucht.

Verarbeitung der wasser-löslichen, mit Wasser flüchtigen Stoffe.

Bei der Aufarbeitung dieser, ca. 7 l betragenden Lösung konnte durch Extraktion mit Äther usw. an keine, einigermaßen quantitative, Trennung gedacht werden. Sehr gut gelang die Trennung durch jedesmalige Vakuum-Destillation, nach Zusatz entsprechender Reagenzien, wenn auch jede Destil-

lation mehrere Tage in Anspruch nahm. Es wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde calc. Soda bis zur eben alkalischen Reaktion zugesetzt, um die großen Mengen Essigsäure zu entfernen (Verbrauch 480 g Na_2CO_3 , entsprechend 540 g Essigsäure). Dann wurde im reduzierten Vakuum destilliert. Der Rückstand enthielt die Säuren, hauptsächlich Essigsäure, auf deren Verarbeitung verzichtet wurde. Das entsäuerte Destillat wurde mit 100 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 150 g kryst. Natriumacetat versetzt, zur Abscheidung der Carbonylverbindungen, speziell sollte auf Acetol und Acetoin geprüft werden. Nach einiger Zeit hatten sich in reichlicher Menge Krystalle abgeschieden, die abgesaugt wurden und sich als fast reines Furfurol-Semicarbazon erwiesen. Die Mutterlauge wurde im reduzierten Vakuum destilliert und die, sich im Kolben ausscheidenden, Semicarbazone auf der Nutsche gesammelt und mit wenig Wasser gewaschen (127 g fast reines Furfurol-Semicarbazon; es war in absol. Alkohol heiß, bis auf eine ganz geringe Trübung, löslich, somit konnte das Derivat des Acetols nicht in irgendwie beträchtlichen Mengen vorhanden sein). Das Destillat war immer noch nicht frei von Carbonylverbindungen (Niederschlag mit [*p*-Nitrophenyl]-hydrazin-Chlorhydrat); es wurde durch Zusatz von Pottasche und nochmalige Destillation im reduzierten Vakuum von der entstandenen Essigsäure befreit und nochmals mit 40 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 60 g kryst. Natriumacetat versetzt. Nach mehrstündigem Stehen wurde destilliert; es fielen insgesamt 13 g Semicarbazon aus, die jetzt aber in absol. Alkohol fast unlöslich waren (siehe Nachweis von Acetol). Das Destillat erwies sich nun auch frei von Ketonen; es wurde mit 1 kg fester Pottasche versetzt und im Apparat mehrere Tage mit Äther extrahiert. Der Extrakt lieferte bei der Vakuum-Destillation 6.3 g praktisch reinen Furfuralkohol (Sdp.₁₆ 75°), ohne Vor- und Nachlauf, und war frei von Basen.

Trennung des Leichtflüchtigen.

Die gesammelten leichtflüchtigen Teile, ca. 50 ccm Wasser enthaltend, wurden nach dem Auftauen im Scheidetrichter so gut wie möglich in ölige und wäßrige Teile getrennt, ohne Zusatz von Äther. Das Öl ist schwerer als Wasser und wurde noch 3-mal mit kleinen Portionen Wasser ausgewaschen.

Trennung des Öls: Das Öl wurde zunächst durch Schütteln mit Pottasche-Lösung von Säuren befreit und darauf mit Bisulfit-Lösung 3-mal durchgeschüttelt, welches unter starker Erwärmung die Hauptmenge aufnimmt (siehe Prüfung auf Aldehyde). Die aldehyd-freien Reste konnten nicht weiter untersucht werden, weil die Menge zu gering war. Eine Prüfung auf Schwefelkörper verlief negativ. Auch HgCl_2 gab keine Fällung.

Trennung der wasser-löslichen Teile: Diese Anteile sollten auf wasser-lösliche Aldehyde, Ketone und Diketone, sowie auf Methylalkohol geprüft werden. Es wurde eine große Menge calc. Chlorcalcium zugegeben, wodurch Wasser und Methylalkohol gebunden wurden; dann wurde sofort im Vakuum in eine auf -80° gekühlte Vorlage übergesaugt (erhalten 5.9 g Aldehyd-Keton-Gemisch).

Nachweis des Methylalkohols: Der Kolben-Rückstand mit dem Chlorcalcium wurde mit Wasser versetzt und ca. die Hälfte abdestilliert. Das Destillat war gelb gefärbt; es enthielt noch etwas Diketon, sowie Öl-

tropfchen. Es wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und verd. Natronlauge versetzt und destilliert. Das Destillat gab aber immer noch Keton-Reaktionen und wurde daher mit 2 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 3 g Natriumacetat versetzt und destilliert. Zu dem nunmehr keton-freien Destillat wurde viel Pottasche zugesetzt und einige ccm abdestilliert, bis das Thermometer 100° im Dampf anzeigte. Aus diesen ließ sich, durch erneuten Zusatz von Pottasche, etwas Flüssigkeit aussalzen, die, ohne abzutrennen, destilliert wurde und bei 68° überging. Mit *p*-Nitro-benzoylchlorid in absol. Äther und verd. Natronlauge geschüttelt, wurde ein festes Derivat erhalten. Aus wenig Benzin umkrystallisiert: Schmp. 95—97° (korr.); *p*-Nitro-benzoesäure-methylester Schmp. 96—97° (korr.); Mischprobe Schmp. 95—97°.

Trennung des wasser-löslichen Aldehyd-Keton-Gemisches

Die 5.9 g wurden im Spiralkolben (nach Widmer) ohne Vakuum, mit grober Capillare, durch die CO₂ eingeleitet wurde, fraktioniert und die folgenden 9 Fraktionen abgetrennt:

1) ca. 0.15 g, Sdp. ₇₂₀ 24—30°, farblos	6) ca. 1.5 g, Sdp. ₇₂₀ 57—64°, hellgelb
2) „ 0.8 g, „ 30—40°, „	7) „ 0.1 g, „ 64—74°, „
3) „ 0.5 g, „ 40—47°, „	8) „ 0.2 g, Sdp. ₁₀₀ ca. 40°, stärker gelb
4) „ 1.5 g, „ 47—52°, „	9) „ 0.2 g, Sdp. ₆₀ ca. 45°, „ „
5) „ 0.5 g, „ 50—56°, „	

Nachweis von Acetaldehyd und Furan: Fraktion I wurde in etwas Wasser gelöst, wobei ganz kleine Tröpfchen ungelöst blieben. Diese gaben intensiv grüne Fichtenspan-Reaktion. Nach dem Siedepunkt kann es sich nur um Furan handeln, für einen exakteren Nachweis war die Menge zu klein. Die wäßrige Lösung wurde mit einer filtrierten Lösung von [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazin-Chlorhydrat versetzt, wodurch sofort eine gelbe Fällung hervorgerufen wurde, die, abgesaugt und getrocknet, den Schmp. 123—124° zeigte. Sie wurde aus Toluol-Benzin, dann nochmals aus Toluol, umkrystallisiert. Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 129—130° (korr.); synthet. Derivat von Acetaldehyd und Mischprobe genau gleich. Die folgenden Fraktionen 2, 3, 4 und sogar 5 enthalten ebenfalls noch größere Mengen Acetaldehyd, da daraus dasselbe Derivat erhalten wird.

Nachweis von Aceton: Fraktion 6 wurde mit frisch gefälltem Silberoxyd und verd. Natronlauge, bis zur eben alkalischen Reaktion, versetzt und im Destillierkolben einige ccm abdestilliert. Das Destillat wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von KMnO₄ bis zur eben bestehenden Färbung versetzt und nochmals einige ccm abdestilliert. Aus dem nunmehr aldehyd-freien Destillat wurde das [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazon hergestellt. Schmp. roh 105—120°, nach 2-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol, dann aus Toluol-Benzin 145—146° (korr.); Schmp. des Derivats aus Aceton 146—147°, der Mischprobe 145—146°.

Nachweis von Diacetyl: Fraktion 8 wurde mit Phenyl-hydrazin, verd. Essigsäure und Alkohol versetzt und 1/2 Stde. im kochenden Wasserbade erwärmt. Das sich allmählich pulverig abscheidende Osazon wurde abfiltriert und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Xylol zeigte es den Schmp. 220° (korr.), nochmals aus Toluol umgelöst Schmp. 223—225°; synthet. Derivat Schmp. 240°, Mischprobe Schmp. 223—225°. Der Körper ist in kleinen Mengen schwer schmelzpunkt-rein zu erhalten; er ist jedoch

bedeutend schwerer löslich, als die höheren und tieferen Homologen, welche hier in Frage kommen können, und die auch viel tiefer schmelzen, so daß eine Verwechslung ausgeschlossen erscheint.

Nachweis von Acetyl-propionyl: Fraktion 9 wurde mit 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.5 g Pottasche in etwas Wasser $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Schmp. roh 172° (korr.), nach dem Umlösen aus verd. Alkohol $173-174^{\circ}$; synthet. Derivat und Mischprobe genau gleich.

Das Dioxim gibt ein charakteristisches, braunes Nickelsalz, das in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Prüfung der Aldehyde aus dem leichtflüchtigen Öl. (besonders auf Methyl-äthyl-acetaldehyd).

Die Bisulfit-Lösung wurde mit viel konz. Pottasche-Lösung versetzt und im reduzierten Vakuum (100 mm) solange destilliert, als noch Öltröpfchen übergangen. Das viel Furfurol enthaltende Destillat sollte auf Methyl-äthyl-acetaldehyd, sowie auf höhere Ketone geprüft werden. Es wurde mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und verd. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt und im reduzierten Vakuum überdestilliert. Im Destillat waren keine Ketone nachweisbar, daher wurde es vernachlässigt. Der Rückstand, welcher eine wäßrige Lösung der Carbonsäure-Na-Salze enthielt, die aus Aldehyden und Diketonen entstanden waren, wurde vom Silberschlamm abfiltriert und die klare Lösung mit Salzsäure stark kongo-sauer gemacht. Hierauf wurde zunächst 5-mal mit Pentan gründlich durchgeschüttelt, da dieses Lösungsmittel zur Abtrennung von Valeriansäure von viel Brenzschleimsäure, die hier aus dem Furfurol entstanden war, sehr geeignet ist. Die mit Wasser gewaschenen Pentan-Auszüge hinterließen jedoch praktisch keinen Rückstand (nur Spur von Valeriansäure-Geruch), so daß also hier keine irgendwie wesentlichen Mengen des Methyl-äthyl-acetaldehyds, welcher im Kaffee vorkommt, enthalten sind. Die mit Pentan erschöpfte wäßrige Lösung wurde gründlich ausgeäthert und der Extrakt aus Benzol, dann nochmals aus Toluol umkrystallisiert: Schmp. $126-128^{\circ}$, Brenzschleimsäure: Schmp. $130-131^{\circ}$, Mischprobe: Schmp. $125-128^{\circ}$.

Trennung des Pentan-Extraktes.

Es wurde zunächst versucht, den Pentan-Extrakt durch direktes Ausschütteln mit Sodalösung von Säuren zu befreien, wegen des hohen Gehaltes an Palmitinsäure ist dies jedoch nicht möglich, da sich sofort ein dicker Brei des Na-Salzes resp. eine steife Emulsion bildet. Daher wurde das Lösungsmittel zunächst abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert: 4 g Sdp.₁ bis 135° , 11.3 g Sdp.₁ $135-205^{\circ}$ (Hauptmenge 180 und 190°). Aus dem hochsiedenden Teil wurde nun zunächst mit überschüssigem, methylalkohol. Baryt die Palmitinsäure als unlösliches Ba-Salz ausgefällt, welches durch Zerlegen mit verd. Salzsäure in der Wärme sofort reine Palmitinsäure gab. Aus Methanol: Schmp. $62.5-63.5^{\circ}$, Mischprobe ebenso.

Die Methanol-Mutterlaugen der Baryt-Fällung wurden, nach Zusatz von verd. Salzsäure und viel Wasser, gründlich mit Äther ausgeschüttelt und so die organischen

Bestandteile gewonnen (in der sauren Lösung wurde auf Basen geprüft, mit negativem Ergebnis). Nach der Vakuum-Destillation wurden sie mit den 4 g Tiefersiedendem vereinigt, in Äther gelöst und, so, wie weiter unten beim Äther-Extrakt beschrieben, von Säuren, Aldehyden und Phenolen befreit, die mit den entsprechenden Teilen des Äther-Extraktes weiterverarbeitet werden. Die verbleibende Äther-Lösung der Neutralteile gab bei der Vakuum-Destillation: 1.4 g neutralen Pentan-Extrakt Sdp.₁ bis 130°, 70 g neutralen Pentan-Extrakt Sdp. 130—160°. Diese wurden noch nicht weiter getrennt.

Trennung des Äther-Extraktes.

Der gesamte Äther-Extrakt wurde in Portionen mit Pottasche-Lösung ausgeschüttelt, bis zur neutralen Reaktion (insgesamt 400 ccm = 533 g Pottasche-Lösung 1 : 2 verbraucht, entspr. 177 g Pottasche und 154 g Essigsäure). Dann wurde noch mehrmals mit Pottasche-Lösung durchgewaschen und die alkalischen Lösungen durch drei weitere Scheidetrichter mit frischem Äther gewaschen. Dann wurden sie angesäuert (kongo-sauer) und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, wobei natürlich die Hauptmenge Essigsäure usw. im Wasser verblieb und absichtlich vernachlässigt wurde. Erhalten 27 g Säuren aus Äther-Extrakt, Sdp.₁₂ 20° bis Sdp.₁ 140°.

Die vereinigten Äther-Auszüge wurden daraufhin mit überschüssiger starker Bisulfit-Lösung (25-proz.) mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Da nach dem Abtrennen und 2-maligen Nachwaschen mit Bisulfit im Scheidetrichter immer noch positive Reaktion auf Furfurol eintrat (mit Anilin-Acetat), wurde nochmals mit frischer Bisulfit-Lösung auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde wieder getrennt, die Äther-Schicht mit Bisulfit, Wasser und schließlich, zur Entfernung von SO₂, mit Pottasche-Lösung gewaschen. Die Bisulfit-Auszüge wurden mit frischem Äther gereinigt und schließlich durch Zugabe von sehr viel konz. Pottasche-Lösung zerlegt und die in Freiheit gesetzten Aldehyde durch ca. 10-maliges Ausschütteln mit Äther gewonnen. Erhalten 73 g Aldehyde aus Äther, Sdp.₁₅ 45° bis Sdp.₁ 150°.

Der aldehyd-freie Äther-Auszug wurde nun weiter, durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge (ständig Eis-Zusatz), von Phenolen befreit. Die alkalischen Auszüge, unter Eis-Zusatz mit frischem Äther gewaschen, wurden möglichst rasch angesäuert und die in Freiheit gesetzten Phenole mit Äther gesammelt. Erhalten 2 g Phenole aus Äther-Extrakt, Sdp.₁ bis 115°.

Im Äther verblieb der neutrale Äther-Extrakt: 10.1 g vom Sdp.₁ bis 130°. Dieser wurde bei 15 mm fraktioniert: 6.1 g, Sdp.₁₅ 78—80° (hauptsächlich Furfuralkohol), 1.5 g, Sdp.₁ bis 60°, 1.3 g Sdp.₁ bis 130°. Fraktion 1 und 2 wurden zur Prüfung auf Ketone mit 5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 7.5 g Na-Acetat versetzt und über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Dann wurde Pottasche, bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und mit Äther sehr oft ausgeschüttelt. Aus den Äther-Lösungen scheidet sich bereits beim Stehen ein Teil des Semicarbazons rein ab. Die klare Äther-Lösung wurde durch Destillation vom Lösungsmittel befreit und im kochenden Wasserbade im Hochvakuum destilliert. Erhalten 5.2 g Keton-freies, Sdp.₁ ca. 40° (fast reiner Furfuralkohol). Der glasig erstarrte Kolbenrückstand (das Semicarbazon) wurde in kochendem Benzol gelöst und nach Zugabe von wenig Wasser durch energisches Rühren zur Krystallisation gebracht. (Erhalten 2 g, siehe Nachweis von Acetyl-furan).

Nachweis von Furfuralkohol: Die oben erwähnten 5.2 g Keton-freies bestehen aus fast reinem Furfuralkohol und wurden im Spiralkolben fraktioniert: 4.2 g vom Sdp.₁₆ 75° (völlig scharf), 0.5 g vom Sdp.₁₆ 75—80°. Die Hauptfraktion ist klar wasser-löslich, die Lösung gibt rein blaugrüne Fichtenspan-Reaktion.

p-Nitro-benzoat: Gelbliche Krystalle aus Benzin, Schmp. 77—78° (korr.); synthetisches Derivat und Mischprobe ebenso.

Nachweis von α -Acetyl-furan (Methyl- α -furyl-keton): Die 2 g oben erwähntes Semicarbazon zeigten den Schmp. 131—132°. Sie wurden aus Wasser mit Tierkohle (Schmp. 130—132°), dann 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 148—149° (korr.); synthetisches Derivat und Mischprobe ebenso.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden durch Evakuieren völlig von Benzol und Alkohol befreit und durch Destillation mit wäßriger Oxalsäure gespalten. Destillat und Rückstand wurden gut mit Äther ausgeschüttelt, die Äther-Lösungen mit verd. Natronlauge neutral gewaschen und nach Abdestillieren des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Da das Destillat noch Furfurol-Reaktion zeigte, wurde es auf der Maschine mit Bisulfit-Lösung mehrere Stunden geschüttelt. Die nunmehr aldehyd-freie Äther-Lösung gab nach dem Neutralwaschen bei der Vakuum-Destillation 0.2 g Keton vom Sdp.₁₆ 63—68°, das beim Kühlen erstarrte, aber bei Zimmer-Temperatur wieder schmolz. Es ist noch etwas unreines Acetyl-furan.

Nachweis von Furfurol: Beim Behandeln der leicht wasser-löslichen, wasser-flüchtigen Teile mit Semicarbazid wurde eine große Menge Semicarbazon erhalten, das sich, wie bereits dort erwähnt, als fast reines Derivat von Furfurol erwies. Ein Teil (25 g) wurde aus kochendem absol. Alkohol umkrystallisiert, worin er bis auf eine ganz geringe Trübung löslich war (daher Acetol-Semicarbazon hier nicht anwesend). Schmp. 200—202° (korr.); synthetisches Derivat und Mischprobe ebenso.

Nachweis von Acetol: Durch die zweite Behandlung mit Semicarbazid wurden aus den wasser-löslichen, wasser-flüchtigen Teilen, die frei von Furfurol waren, 13 g Semicarbazon gewonnen. Diese wurden 2-mal mit viel absol. Alkohol ausgekocht, wonach noch 10.5 g zurückblieben. Diese wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser in einen schwer löslichen und einen leichter löslichen Teil zerlegt, die beide gut krystallisierten. Schwer löslicher Teil: Schmp. 247° (korr.; Hydrazodicarbonamid). Leicht löslicher Teil: Schmp. 196—197° (korr.) unt. Zers.; Acetol-semicarbazon und Mischprobe ebenso.

Zur Herstellung anderer Derivate wurde die Hauptmenge, das Gemisch mit Hydrazodicarbonamid, durch Erwärmen mit überschüssiger verd. Salzsäure gespalten und durch Destillation im reduzierten Vakuum von Semicarbazid und Salzen befreit. Das Destillat wurde mit Pottasche gerade neutralisiert und nochmals destilliert bei 70 mm. Die erhaltene wäßrige Lösung gab die folgenden Derivate:

Osazon: Es wurde mit überschüssigem Phenyl-hydrazin und etwas Eisessig versetzt und so viel Alkohol zugegeben, daß in der Hitze kein Öl ausfiel. Dann wurde im Wasserbade $\frac{1}{2}$ Stde. erwärmt und der feinpulvrige ausgefallene Niederschlag, nach dem Erkalten, abgeseugt und aus etwas Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 152—153° (korr.); Methylglyoxal-osazon synthet. und Mischprobe genau gleich.

[*p*-Nitro-phenyl]-hydrazon: Ein weiterer Teil wurde in der Kälte mit einer filtrierten Lösung, von [*p*-Nitro-phenyl]-hydrazin-Chlorhydrat versetzt, der allmählich

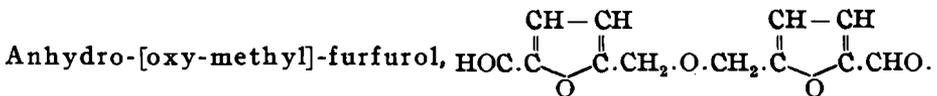
ausfallende Niederschlag nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, worin er ziemlich schwer löslich ist. Gelbbraune Prismen, Schmp. 182—183° (korr.); Mischprobe gab keine Depression.

Nachweis von 5-[Oxy-methyl]-furfurol.

Ein geringer Teil dieses Körpers ist in den Nachläufen der Aldehyde aus dem Äther-Extrakt enthalten, der größte Teil jedoch in dem Extrakt, der aus den wasser-löslichen Teilen im Apparat gewonnen wurde. Dieser Extrakt enthielt noch Säuren und wurde zur Trennung zunächst in Wasser gelöst, mit Pottasche-Lösung alkalisch gemacht und hierauf mehrere Tage im Apparat mit Äther extrahiert (Verarbeitung der alkalischen Lösung siehe weiter unten: nach-extrahierte, wasser-lösliche Säuren). Der nunmehr säurefreie Extrakt wurde im Hochvakuum destilliert: 232 g, Sdp.₁ bis 150° (Hauptmenge 120°). Diese Menge wurde nun nochmals im Claisen-Kolben roh fraktioniert: 6 g „Vorlauf“, Sdp._{0,5} 80—110° (für Maltol-Nachweis), 188 g Hauptmenge 110—120°; der Nachlauf wurde nicht vollständig gewonnen, da es sich in der Hauptsache um Anhydro-[oxy-methyl]-furfurol gehandelt hat, das sekundär durch die langandauernde Fraktionierung entstanden ist.

Semicarbazon: Einige Tropfen der Hauptfraktion gaben ein Semicarbazon, das, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, den Schmp. 195° (korr.) unt. Zers. zeigte; synthetisches Derivat und Mischprobe ebenso.

β -Naphthylamid: ca. 1 g der Hauptfraktion wurde mit einer warmen Lösung, von β -Naphthylamin in Alkohol, versetzt, der beim Erkalten ausfallende Niederschlag mit verd. Alkohol gewaschen, getrocknet und aus Toluol-Benzin umkrystallisiert. Schmp. 136—137° (korr.); synthetisches Derivat und Mischprobe ebenso.



Aus dem Nachlauf des [Oxy-methyl]-furfurols schieden sich bald Krystalle ab, die 2-mal aus Alkohol umgelöst wurden und dann den Schmp. 114—115° (korr.) zeigten; synthetisches Produkt und Mischprobe ebenso. Der Körper hat sich sekundär durch Anhydrierung gebildet, wahrscheinlich infolge Anwesenheit einer Spur Säure oder durch partielle Überhitzung während der Destillation. Er ist also als Derivat des [Oxy-methyl]-furfurols aufzufassen.

Nachweis von Maltol.

Das erhaltene, oben erwähnte [Oxy-methyl]-furfurol zeigte mit FeCl_3 -Lösung stark violette Reaktion, die auf Zusatz von verd. Salzsäure nicht verschwand, sondern rein violett wurde. Es wurde Maltol vermutet, das in den oben erwähnten 6 g Vorlauf angereichert sein mußte. In der Tat schied sich beim Stehen und gelegentlichen Durchkratzen nach längerer Zeit ein Krystallpulver ab, das abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert wurde. Schmp. 162—164° (korr.); Maltol aus Lärchenrinde und Mischprobe genau gleich.

Trennung der nach-extrahierten wasser-löslichen Säuren.

Bei der oben erwähnten Reinigung des [Oxy-methyl]-furfurols von darin enthaltenen wasser-löslichen-Säuren wurden diese durch Extraktion

der mit Pottasche alkalisierten Lösung abgetrennt. Diese alkalische Lösung wurde nun mit Salzsäure stark angesäuert und die organischen Säuren daraus durch mehrtägige Extraktion im Apparat gewonnen.

Bei der Fraktionierung im Vakuum wurde folgendes Bild erhalten:

- 1) 8 g, Sdp.₁₈ 20°, Essigsäure (wird vernachlässigt),
- 2) 1 g, Sdp.₁₈ 60—80°, reagiert mit Phenyl-hydrazin,
- 3) 0.7 g, Sdp.₁₈ 80—100°, „ „ „ „
- 4) 9.3 g, Sdp.₁ 97—103°, „ nicht mit Phenyl-hydrazin,
- 5) 8 g, Sdp.₁ 110—150°, „ „ „ „

Fraktion 2 und 3 bestehen zur Hauptsache aus Brenztraubensäure, die folgenden aus Milchsäure, resp. ihren Anhydrisierungsprodukten.

Nachweis der Brenztraubensäure: Einige Tropfen der Fraktion 2 wurden mit essigsäurem Phenyl-hydrazin, in wäßriger Lösung, versetzt. Der sofort ausfallende gelbe Körper wurde abgesaugt und aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 174—175° unt. Zers., synthet. Derivat Schmp. 175 bis 176° unt. Zers., Mischprobe Schmp. 175—176° unt. Zers.

Nachweis von Milchsäure: ca. 1 g der Fraktion 4 wurde durch Kochen mit frisch gefälltem Zinkcarbonat in das Zinksalz übergeführt, welches gut krystallisierte. Es wurde 2-mal aus Wasser umgelöst und an der Luft getrocknet.

5.839 mg Sbst. bei 130° im Vakuum über P₂O₅ 1.011 mg Verlust; 4.828 mg Rest: 5.130 mg CO₂, 1.86 mg H₂O, 1.610 mg ZnO.

C₆H₁₀O₄Zn + 3H₂O. Ber. C 24.20, H 3.39, Zn 21.96, H₂O 18.16.

Gef. „ 23.96, „ 3.55, „ 22.18, „ 17.32.

Es handelt sich somit um inaktive Milchsäure, da die aktive mit nur 2 Mol. Wasser krystallisiert.

Trennung der Säuren aus dem Äther- und dem Pentan-Extrakt.

Die gesamten Säuren (die Palmitinsäure aus dem Nachlauf des Pentan-Extraktes war bereits mit methylalkohol. Baryt abgetrennt) wurden zusammen in überschüssiger Pottasche gelöst und zur Reinigung 6-mal mit Äther ausgeschüttelt. Erhalten ca. 1 g, Sdp.₁ bis 80° „Säure-freies aus Rohsäuren“; ca. 2 g, Sdp.₁ bis 120° „Säure-freies aus Rohsäuren“, reagiert noch etwas sauer, wird noch zur Gewinnung von Phenolen benutzt. Die alkalische Lösung wurde darauf stark angesäuert und zunächst 6-mal mit Pentan ausgeschüttelt, alle Auszüge 3-mal mit Wasser gewaschen und die wäßrigen Teile gründlich mit Äther ausgezogen. Die Pentan-Lösung wurde sofort destilliert und ergab: 0.8 g Pentan-Säuren, Sdp.₁ bis ca. 150°. Die Lösung der Äther-Säuren wurde stark eingengt und zur Prüfung auf saure Aldehyde sofort mit überschüssiger Bisulfit-Lösung mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt.

Aus der Bisulfit-Lösung, die mit Äther gewaschen war, konnte, nach dem Zerlegen mit verd. Schwefelsäure bei 50° und Austreiben des SO₂ mit Kohlensäure, etwas Substanz von intensiv süßem Geruch isoliert werden. Daneben war als einziger faßbarer Körper ziemlich viel Brenzschleimsäure darin enthalten, welche so gut wie möglich mit Benzol und Wasser abgetrennt wurde. Die verbleibende Menge Benzol-lösliches war jedoch sehr gering, und ein festes Derivat ([*p*-Brom-phenyl]-hydrazon) konnte nicht erhalten werden, so daß auf eine Aufklärung der Ursache für den süßen Geruch verzichtet werden mußte.

Die nunmehr aldehyd-freien Äther-Säuren wurden destilliert und gaben 0.2 g Vorlauf, Sdp.₁ bis 80° und 1.2 g Destillat, Sdp.₁ bis ca. 130°, das sofort erstarrte. Daraus konnte durch Umkrystallisieren aus Benzol sofort reine Brenzschleimsäure gewonnen werden: 0.5 g, Schmp. 130–131° (korrig.); synthet. Derivat und Mischprobe genau gleich. Aus der Benzol-Mutterlauge wurde durch vorsichtigen Zusatz von Benzin, verbunden mit fraktionierter Destillation, noch eine weitere Menge Brenzschleimsäure abgeschieden. Zum Schluß blieben noch 0.3 g aus der Mutterlauge, die starken Geruch nach Phenyl-essigsäure zeigten und auf diese Säure geprüft werden sollen, welche sich dann auch in den pentan-löslichen Säuren finden könnte.

Übersicht der Ausbeuten.

Aus 100 kg frisch gerösteter Cichorie wurden erhalten:

- ca. 7000 g Wasser,
 - „ 700 g Essigsäure,
 - „ 2.2 g höhere Säuren, außer ganz wasser-löslichen, Sdp.₂ bis 150°,
 - „ 11 g Palmitinsäure (nur unvollständig im Destillat),
 - „ 3 g Acetaldehyd,
 - „ 2 g Methylalkohol,
 - „ 153 g Furfurol,
 - „ 4 g Aldehyde, Sdp.₁₃ 60°—Sdp.₁ 60°,
 - „ 21 g „ Sdp.₁ bis 150° (zur Hauptsache 5-[Oxy-methyl]-furfurol),
 - „ 200 g [Oxy-methyl]-furfurol (nur unvollständig im Destillat),
 - „ 2 g Phenole (roh),
 - „ 11.3 g Furfuralkohol,
 - „ 2 g 5-Acetyl-furan,
 - „ 15 g Milchsäure (nur unvollständig im Destillat),
 - „ 2 g Brenztraubensäure,
 - „ 2.1 g pentan-lösliches Neutralöl, Sdp.₁ bis 150°.
- N- und S-haltige Körper fehlen.

122. Deodata Krüger und Erich Tschirch: Die gefärbten Jodverbindungen basischer Salze seltener Erden. Ein Beitrag zum Jod-Stärke-Problem (II. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 22. Februar 1930.)

Die in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschriebenen Beobachtungen hatten uns zu dem Schlusse geführt, daß die Fähigkeit des basischen Lanthanacetats zur Bildung blauer Jodverbindungen nicht durch den kolloidchemischen Zustand des Adsorbens bedingt, sondern an spezielle chemische Voraussetzungen (Gegenwart bestimmter organischer Anionen in den basischen Teilchen) gebunden ist. Im folgenden soll nun über weitere Versuche am basischen Lanthanacetat und an ähnlichen basischen Salzen des Lanthans und anderer seltener Erden berichtet werden, die darauf hinweisen, daß auch die Nuance der Jodfarbe nicht vom Dispersitätsgrad, sondern von hochspezifischen strukturellen Einflüssen abhängt.

¹⁾ D. Krüger u. E. Tschirch, B. 62, 2776 [1929].