

4. Das pflanzliche Urmaterial der Braunkohle war durchaus ligninhaltig, während sich mit großer Wahrscheinlichkeit sagen läßt, daß das Urmaterial der Steinkohle entweder gänzlich ligninfrei oder zumindest sehr arm an Lignin war, dagegen stets gewisse, und mitunter größere Mengen von Proteinstoffen, wahrscheinlich tierischen Ursprungs, enthielt.

5 Bei der Bildung der Steinkohle hat in den meisten Fällen aus verschiedenen Ursachen eine mehr oder minder weitgehende Druckdestillation mitgewirkt, von deren Produkten ein großer Teil sich in polymerisierten und kondensierten, oder anders chemisch umgeformten Zustände in der Steinkohle neben den anderen Kohlungsprodukten findet.

6. Die bei manchen Steinkohlen besonders stark auftretende Eigenschaft des Backens führt zum Teil von diesen gewissermaßen pechartigen Produkten der Steinkohle, sowie andererseits von den Abbauprodukten der Proteinstoffe des ursprünglichen Materials her, deren Mengen mit dem Stickstoffgehalt, sowie insbesonders mit dem Gehalt an organischem oder Konstitutionsschwefel zusammenhängen, so daß die Summe der beiden auch zum Teil mit der Backfähigkeit in gewisser Beziehung steht.

## Über den Alkoholgehalt des Brotes.

Von Dr. phil. OTTO POHL.

(Eingeg. d. 2. 3. 1906.)

Es ist bekannt, daß sich bei der Teiggärung des Brotes nicht unbedeutende Mengen Alkohol bilden. Der Alkohol entsteht hier nach denselben biologischen Gesetzen, welche bei der Fabrikation des Spiritus industriell benutzt werden.

Bei der Entstehung des Alkohols im Brote wird ein Teil der im Mehl enthaltenen Stärke unter dem Einfluß der Hefe in Maltose und diese durch Wasseraufnahme zum Teil in Glukose übergeführt. Letztere beiden Zuckerarten werden dann durch die Hefepilze — nach neueren Forschungen<sup>1)</sup> können auch Bakterien dabei beteiligt sein — in Alkohol und Kohlensäure gespalten.

Bei dem Backprozeß entweicht naturgemäß der größte Teil des entstandenen Alkohols. Graham hat die Menge, des bei dem Brotbacken in die Luft gehenden Alkohols allein für London auf 1 362 900 l berechnet.

Wenig aufgeklärt ist noch die Frage, ob und wie viel Alkohol nach dem Backen im Brote zurückbleibt. Man findet in einigen Werken über Nahrungs- und Genußmittel Angaben über den Alkoholgehalt des Brotes, die sich auf Untersuchungen beziehen, welche T. h. B. a. l. a. s<sup>2)</sup> an englischem Brote vornahm.

B. a. l. a. s destillierte das Brot unter Paraffinzusatz und berechnete aus dem spez. Gew. des rektifizierten Destillats den Alkoholgehalt und fand auf diese Weise in 6 Brotsorten einen Alkoholgehalt von 0,2—0,4% im frischen Brote.

<sup>1)</sup> Ar. d. Hygiene 49, 62 (1904); F. L e v y , Hygienische Untersuchungen über Mehl und Brot.

<sup>2)</sup> D i n g l. Journ. 209, 399.

Diese Angabe ist dann bisher unkontrolliert in die Literatur übergegangen. So haben K. ö n i g<sup>3)</sup> und M u s p r a t t<sup>4)</sup> diese Resultate angeführt. Auch R u b n e r<sup>5)</sup> scheint sich auf die Untersuchungen von B. a. l. a. s zu beziehen.

B. a. l. a. s keine Mitteilung darüber macht, ob und auf welche Weise von ihm der Alkohol als solcher im Brote identifiziert wurde, so scheint es, als habe er sich damit begnügt, den Alkoholgehalt nur aus dem spez. Gew. seines Destillats zu berechnen. Ein etwaiger Nachweis durch die Jodformreaktion kann hier nicht in Betracht kommen, da auch andere Körper, wie Aceton, Aldehyd usw. diese Reaktion geben. Sowohl der intensive Geruch, wie die saure Reaktion des Destillats ließen die Anwesenheit anderer Substanzen, wenn auch nur in geringen Mengen, vermuten.

Herr Geh. Hofrat S c h o t t e l i u s stellte mir daher die Aufgabe, genauere Untersuchungen über den Alkohol im Brote anzustellen, und ich gebe im nachstehenden den Gang der Untersuchungen und deren Ergebnis wieder.

Zunächst bereitete die Wahl eines geeigneten Destillationsgefäßes einige Schwierigkeiten, da Glas Kolben wenig geeignet sind, um größere Mengen Brotes zu destillieren. Ich nahm daher einen gut schließenden P a i n s c h e n Dampftopf zu Hilfe, dessen Dampfshahn ich aus dem Deckel herausnahm und an dessen Stelle eine Kugelröhre einsetzte, welche dann mit einem L i e b i g schen Kühlrohr verbunden wurde. Aus diesem Apparate, der 8 l faßte, ließen sich in einer Operation bequem 1½ kg Brot destillieren. Zu diesem Zwecke wurden 2 l Wasser in den Topf gegeben und hierzu 990 g des zu untersuchenden Brotes, das vorher in kleine Würfel geschnitten war. Ein beträchtlicher Teil des Wassers wurde von dem Brote aufgesogen, es blieb aber immer noch so viel übrig, um ein Anhängen und Anbrennen des Brotes am Boden des Gefäßes zu vermeiden. Der Topf wurde alsdann fest verschraubt und dann erhitzt. Während der Destillation mußte die Flamme stets reguliert werden, weil sonst leicht ein Überschäumen in die Vorlage eintritt. Es wurde ca. 1½ l überdestilliert und das Destillat in einer mit dem Kühlrohr fest verbundenen Saugflasche aufgefangen. Das Destillat, welches einen intensiven Geruch nach frischem Brote besaß und sauer reagierte, verbrauchte zur Neutralisation 1,15 ccm Normalkalilauge. In vorliegendem Versuche waren zu 4419 g Brot 4 Destillationen notwendig.

Die aus den 4 Destillationen vereinigten Destillate, ca. 2 l, wurden dann mit Kochsalz gesättigt. Hierauf wurde aus einem mit H e m p e l s c h e m Aufsatze versehenen Glaskolben zunächst ca. 1 l überdestilliert.

Dieses Destillat wurde dann wieder mit Kochsalz gesättigt und davon die Hälfte überdestilliert usw., bis schließlich ca. 120 ccm aufgefangen wurden. Diese 120 ccm wurden dann mit Chlorcalcium gesättigt und destilliert. Die übergehenden ersten

<sup>3)</sup> Dr. J. K. ö n i g , Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel II, 865.

<sup>4)</sup> M u s p r a t t s Chemie II, 218.

<sup>5)</sup> R u b n e r , Hygiene 568.

50 ccm wurden in einem Pyknometer aufgefangen und das spez. Gew. bei 15° bestimmt.

Für diesen Versuch ergaben sich folgende Werte. Gewicht des Pyknometers 22,5928 g. Pyknometer + Wasser bei 15° 72,5333 g. Pyknometer + Destillat bei 15° 71,9600 g.

$$s = \frac{71,9600 - 22,5928}{72,5333 - 22,5928} = 0,9885.$$

Dem spez. Gew. 0,9885 entsprechen 6,66 g Alkohol in 100 ccm des Destillats.

Aus 4419 g Brot waren also 3,33 g Alkohol gewonnen worden.

Hieraus berechnen sich auf 100 g Brot 0,0753 g Alkohol.

Um nun den Beweis zu erbringen, daß der im Destillate befindliche Körper wirklich Alkohol war, wurde wie folgt verfahren:

Das letzte Destillat wurde in einen schmalen Schüttelzyylinder gebracht und unter zeitweiligem Kühlen die Flüssigkeit mit chemisch reiner Pottasche gesättigt. Es begann sich an der Oberfläche eine leichte gelb gefärbte Flüssigkeit abzuscheiden, welche nach der völligen Abscheidung mittels einer Kapillarpipette abgehoben und in ein kleines Fraktionierkölbchen mit langem Ansatzrohr gebracht wurde. Hieraus wurde das so gewonnene Produkt das gleichfalls den charakteristischen Brotgeruch hatte, destilliert. Das Thermometer zeigte rasch 78°, und es ging innerhalb eines Grades ein klares, farbloses Destillat über, welches den Geruch des Alkohols hatte, entzündet mit blauer Flamme brannte und auch sonst alle Eigenschaften des reinen Alkohols zeigte. Die so aufgefangene und gewogene Menge betrug 3 g.

Im Destillierkölbchen verblieben wenige Tröpfchen eines dunkelbraunen, in Wasser unlöslichen und darin untersinkenden Öls. Diesem Öl kommt auch der intensive Geruch zu, der stets alle Destillate begleitete.

Um nun jeden Zweifel, daß das so gewonnene Destillat wirklich Äthylalkohol war, auszuschließen, wurde derselbe noch in Jodäthyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde in einem kleinen, mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen 1,5 g trockener, roter Phosphor mit den erhaltenen 3 g Alkohol übergossen und nach und nach 16,5 g Jod, es wurde ein Überschuß von Jod und Phosphor genommen, um den Alkohol möglichst quantitativ in Jodäthyl überzuführen.

Nachdem das Gemisch über Nacht gestanden hatte, wurde am nächsten Tage ca. noch eine Stunde in einem Wasserbade von 60° erwärmt und dann das Jodäthyl in einen kleinen Scheidetrichter direkt überdestilliert und mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Alkali gewaschen und entfärbt. Dann wurde das gewonnene Produkt nach dem Trocknen mit Chlorcalcium rektifiziert und in einem gewogenen Präparatengläschen aufgefangen. Unter 731 mm Druck ging das reine Jodäthyl konstant bei 71—72° über, und zwar wurden 6,8 g Jodäthyl gewogen. Es kann somit über den aus dem Brote gewonnenen Alkohol kein Zweifel mehr sein.

In der oben beschriebenen Weise wurden zwei Brotsorten in mehreren Kontrolluntersuchungen auf ihren Alkoholgehalt untersucht. Die eine Brotsorte

entstammte der Bäckerei der hiesigen Großh. Zentralstrafanstalt und war mit Sauerteig aus Weizenmehl bereitet.

Die zweite Brotsorte war unter Verwendung von Preßhefe gleichfalls aus Weizenmehl hergestellt und wird als „Halbweißbrot“ in den Freiburger Bäckerläden verkauft.

Das Brot wurde in noch warmem Zustande entnommen, und nachdem es sich nach einigen Stunden abgekühlt hatte, zur Destillation verwandt. Der Alkoholgehalt der untersuchten Brotsorten beträgt somit für:

a) Weizenbrot mit Sauerteig bereitet:

0,0744 g Alkohol in 100 g Brot.

0,0830 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

b) Weizenbrot mit Preßhefe bereitet:

0,0508 g Alkohol in 100 g Brot.

0,0547 g Alkohol Kontrolluntersuchung.

Im ganzen waren 13 kg 519 g Brot destilliert worden.

## Über die Möglichkeit der technischen Darstellung von Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie von E. Beckmann Leipzig.

Von Privatdozent Dr. G. HELLER.

(Eingeg. d. 9./3. 1906.)

Für die technische Darstellung des Anthrachinons wird bisher nur die alte Methode der Oxydation des Anthracens mit Chromsäure angewandt. Unter den synthetischen Arbeiten zur Gewinnung von Anthrachinonderivaten ist die von Friedel und Crafts entdeckte Darstellung der o-Benzoylbenzoësäure und ähnlicher Verbindungen durch Kondensation von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und seinen Homologen in Gegenwart von Aluminiumchlorid die wichtigste.

Liebermann<sup>1)</sup> fand nämlich, daß die o-Benzoylbenzoësäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonsulfosäure übergeht. Später konnte dann Perkin<sup>2)</sup> nachweisen, daß die Ketonsäure sich zunächst zu Anthrachinon kondensiert, welches durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure sulfuriert wird.

Die Ausbeute an Benzoylbenzoësäure nach dieser Methode wurde von Pechmann<sup>3)</sup> zu 60% des angewandten Phtalsäureanhydrids bestimmt, was einer theoretischen Ausbeute von nur 40% entspricht.

Im Jahre 1892 wurde das Verfahren von mir in den Höchster Farbwerken ausgearbeitet, um die nötigen Unterlagen für eine etwaige fabrikatorische Darstellung festzustellen. Diese Aufgabe schien auch deshalb lohnend, weil das Aluminium inzwischen bedeutend im Preise gesunken und seine Überführung in das Chlorid durch Einwirkung von Salzsäure von Stockhausen und Gattermann<sup>4)</sup> gefunden und technisch nicht allzu

<sup>1)</sup> Berl. Berichte 7, 805 (1874).

<sup>2)</sup> J. chem. soc. 59, 1012 (1878).

<sup>3)</sup> Berl. Berichte 13, 1612 (1880).

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 25, 3521 (1892).