

Der leichte Anstieg in der Färbung bei höherer SiO_4 -Konzentration ist — wie weitere Versuche zeigten — nicht der zugesetzten SiO_4 -Menge, sondern dem jeweiligen Volumen proportional, so daß anzunehmen ist, daß die geringfügige Erhöhung auf einer eingeschleppten Verunreinigung beruht.

Somit kann gesagt werden, daß die P_2O_5 -Bestimmung auch in Gegenwart von Kieselsäure in praktisch allen vorkommenden Fällen durchgeführt werden kann. Außer den drei oben genannten Reagenzien wird nur noch Citronensäure-Lösung 20proz. benötigt.

Arbeitsweise:

Zu 20 cm³ der zu untersuchenden Lösung gibt man nacheinander 0,1 cm³ Citronensäure-Lösung, 0,4 cm³ Bisulfit-Lösung, anschließend 0,8 cm³ Ammoniummolybdat-Lösung und 0,8 cm³ Metol-Lösung. Als Vergleichslösung nimmt man 20 cm³ dest. Wasser mit denselben Zusätzen. Dann läßt man 30 min stehen. Danach wird im Spektralbereich des Filters S 72 (beim *Pulfrich*-Photometer) mit der Photometerlampe in 50 oder 250 mm-Schicht (letztere in Mikroküvette) gemessen. Aus der am Photometer abgelesenen Extinktion errechnet sich der Gehalt zu:

$$\begin{aligned} \text{mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{50} \cdot 0,0770 \\ \text{und mg } \text{P}_2\text{O}_5 &= E_{250} \cdot 0,0154. \end{aligned}$$

Eingeg. am 5. April 1949. [A 211]

Über das Kaffearoma

In dieser Zeitschrift 62, 33 [1950] findet sich die Bemerkung: „ α -Furfuryl-mercaptan, einer der wichtigsten Duftstoffe des gerösteten Kaffees, wird unter der Bezeichnung „Coffee-Captan“ von der Cargille Scientific Inc., New York, in den Handel gebracht“...

Diese Verwendung des α -Furfurylmercaptans ist schon lange bekannt, und zwar durch die Arbeiten über das Kaffearoma, die von 1920–30 auf Veranlassung und mit Unterstützung der Internationalen Nahrungs- und Genussmittelgesellschaft, Schaffhausen, von den Unterzeichneten durchgeführt wurden. Das Furfurylmercaptan für sich allein ist selbstverständlich noch kein Kaffearoma, sondern eine der sehr zahlreichen Komponenten desselben. Eine genaue Untersuchung dieser natürlichen Aromastoffe führte zur Herstellung eines künstlichen Kaffearomas, das von der Firma Haarmann & Reimer, Holzminden unter der Bezeichnung „Coffarom“ schon seit Jahren in den Handel gebracht wird. Über dieses Gebiet findet sich eine umfangreiche Patentliteratur; auf einige sei im folgenden hingewiesen:

- 1) Herstellung von Mercaptanen der Furfuryl-Reihe; E. P. 286152 (Chem. Zbl. 1928, II, 2405).

- 2) Gewinnung der Aromastoffe aus geröstetem Kaffee; D.R.P. 457266, Kl. 53d (Chem. Zbl. 1928, I, 2024).
- 3) Gewinnung von künstlichem Kaffearoma; Aust. P. 4448/1926 (Chem. Zbl. 1928, II, 117).
- 4) Herstellung von Furfurylmercaptan. AP 1715795 (Chem. Zbl. 1929, II, 2502).

Im Chem. Zbl. 1927, I, 2613 findet sich z. B. folgender Auszug aus einem englischen Patent:

„Herstellung von Kaffee-Ersatzmitteln. Die aromatischen Bestandteile von geröstetem Kaffee werden künstlich hergestellt, indem man S-Verbindungen, Mercaptane, α -Oxysulfide oder Disulfide, die in geröstetem Kaffee gefunden wurden, für sich allein oder mit in geröstetem Kaffee enthaltenen N- oder O-Verbindungen vermischt. Der Geruch der Mischung kann durch Behandlung mit H_2S verändert werden. Sie dient als Zusatz zu Kaffee-Ersatzmitteln wie Kornkaffee oder zur Aromatisierung von Nahrungsmittelein. (E. P. 260960 vom 22. 9. 1926; Auszug veröffentlicht 31. 12. 1926 Prior. 4. 11. 1925). Internationale Nahrungs- und Genussmittel A.G. Schaffhausen, Schweiz.“

Weiter finden sich in Friedländer „Teerfarbenfabrikation“ Bd. 16, I, S. 547 und 549 die D.R.P. Nr. 484244 und Nr. 485138 vom 17. Dezember 1926 und 3. Juli 1927 der Internationalen Nahrungs- und Genussmittel-A.G., Schaffhausen/Schweiz, im Wortlaut wiedergegeben; dabei wird im letzten Absatz der ersten Patentschrift folgendes angeführt:

„... Das Furfuryldisulfid hat ebenso wie das Furfurylmercaptan in konzentriertem Zustand einen äußerst unangenehmen Geruch; in sehr verdünntem Zustand erinnert der Geruch an Kaffee. Die Präparate sollen zur Herstellung von synthetischem Kaffearoma verwendet werden, was man durch Zuminzung geeigneter anderer Produkte, vor allem von Aldehyden und α -Diketonen, erreichen kann“.

Als Erfinder sind genannt: Dr. H. Staudinger, Freiburg und Dr. T. Reichstein, Zürich.

In weiteren Patenten ist die Darstellung der Umsetzungsprodukte von Furyl-2-mercaptan mit Furfurol, mit Acetylpropionyl und mit Methyläthylacetaledehyd für denselben Zweck geschützt (Internationale Nahrungs- und Genussmittel-A.G. Schaffhausen/Schweiz, Schw. Pat. 130605 (Zus. z. Schw. P. 128720); 130606; 130607, alle vom 16. 9. 1926; (D. Prior v. 4. 11. 1925; ferner die von Oxymethylfurfuryl-2-mercaptan mit Acetylpropionyl (Schw. P. 130608 gleichen Datums). Alle diese Produkte spalten sich wieder leicht in ihre Komponenten, besonders bei Zusatz von Keton- oder Mercaptan-Reagenzien.

T. Reichstein

(Chem. Institut, Basel/Schweiz)

H. Staudinger

(Chem. Institut, Freiburg/Br.)

Eingeg. am 20. März 1950.

[A 262]

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Aachen

am 9. Februar 1950

K. E. SCHULTE, München: Beitrag zur Chemie der verzweigten Monocarbonsäuren.

Zur Charakterisierung verzweigtketiger aliphatischer Säuren ist die Untersuchung monomolekularer Oberflächenfilme mit Erfolg herangezogen worden. Die Größe des minimalen Flächenbedarfs gestattet Aussagen über die Konstitution verzweigtketiger Säuren. Für α -alkylverzweigte Stearinäsuren bestimmte G. Weitzel¹⁾ den minimalen Flächenbedarf und fand mit zunehmender C-Zahl der Seitenkette steigende Werte, und zwar nimmt der Flächenbedarf relativ rasch von C_1 bis C_4 , langsamer von C_4 bis C_8 zu und weist ab C_8 einen konstanten Wert auf. Auch die Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der durch H-Ionen katalysierten Veresterung der verzweigtketigen Säuren mit Methanol läßt Rückschlüsse auf die Länge und Stellung der Seitenkette zu. Für die k -Werte der α -alkylverzweigten Stearinäsuren wurde verglichen mit der nicht verzweigten Säure eine Abnahme von k gefunden, wenn die Seitenkette bis 2 C-Atome enthält, während eine weitere Verlängerung der Seitenkette keine weitere Abnahme bedingt. Eine Methylgruppe in β -Stellung übt einen größeren Einfluß auf k aus als eine solche in α -Stellung, während der k -Wert durch eine Äthylgruppe in β -Stellung weniger als durch eine solche in α -Stellung beeinflußt wird. Eine Methyl- und Äthyl-Substitution am C_4 oder an einem von der Carboxylgruppe weiter entfernten C haben keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung. Es ist also durch die Messung von k möglich, zu entscheiden, ob eine Methyl- oder Äthylgruppe am α - oder β -C-Atom oder an einem von der Carboxylgruppe entfernter liegenden C sitzt und ob die Seitenkette in α - oder β -Stellung aus einem oder mehreren C-Atomen besteht. J. Cason²⁾ fand bei der Untersuchung der Hydrolyse der Säureamide methylsubstituierter Monocarbonsäuren mit 18 und 24 C-Atomen die gleiche Gesetzmäßigkeit. Gleichzeitige Methyl-Substitution am α - und β -C-Atom beeinflußt k stärker als eine Methylgruppe an einem der beiden C alleine. Eine quantitative Bestimmung verzweigtketiger Fettsäuren in einem Säuregemisch ist mit Hilfe dieser reaktionskinetischen Messungen nicht möglich. Für eine qualitative Deutung des Zusammenhangs von Reaktionsgeschwindigkeit und Konstitution kann außer einem sterischen Effekt die Deformation der Ladungsverteilung bedingt durch den positivierenden Einfluß der Kohlenwasserstoffreste bzw. die von H. A. Smith³⁾ postulierte Chelatringbildung bei aliphatischen Säuren mit mehr als 4 C-Atomen herangezogen werden. Sch. [VB 174]

¹⁾ Nature [London] 163, 406 [1949].

²⁾ J. org. Chemistry 14, 155 [1949].

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 61, 1963 [1939].

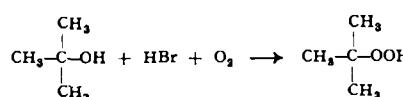
Chemische Gesellschaft Zürich

Sitzung vom 15. Februar 1950

M. S. KHARASCH, Chicago: The Chemistry of Hydroperoxides¹⁾.

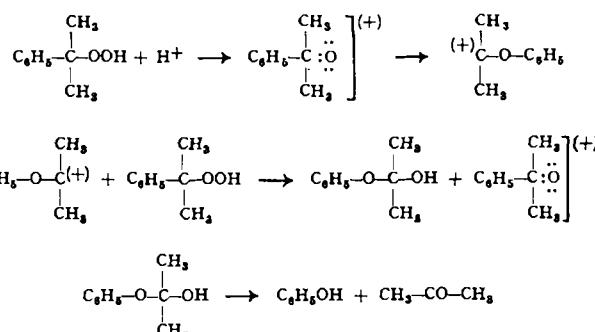
Eine schon längere Zeit bekannte Herstellungsmöglichkeit von Hydroperoxyden besteht in der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Hydroxyl-Verbindungen. Hydroperoxyde können ferner durch Oxidation von Olefinen dargestellt werden. Dabei tritt die -OOH-Gruppe am Kohlenstoffatom neben der Doppelbindung oder an einer durch eine andere Gruppe aktivierte Stelle ein.

Die dritte Gruppe von Reaktionen, die zu Hydroperoxyden führen, ist die in USA großtechn. viel verwendete „induced oxidation“ aliphatischer Kohlenwasserstoffe:



Es bildet sich eine Reaktionskette, die über ein freies Radikal verläuft.

Die Zersetzung der Hydroperoxyde erfolgt entweder nach einem Ionen-Mechanismus, oder durch Reagenzien, die direkt Sauerstoff in Freiheit setzen. So wird z. B. die Zersetzung von Cumylperoxyd durch kleinste Spuren von Säure katalysiert und verläuft wahrscheinlich nach dem Schema:



Diese Spaltung ist für synthetische Zwecke von Interesse, da sie die Herstellung von Verbindungen erlaubt, die sonst schwer zugänglich sind. So

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 391 [1949], 62, 32 [1950].