

## Mittheilungen.

550. O. Emmerling: Ueber den Ursprung der Fuselöle.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Die Entstehung der bei der alkoholischen Gährung in mehr oder minder beträchtlicher Menge auftretenden höheren Alkohole hat bislang eine genügende Erklärung nicht gefunden. Während sie einerseits als Producte der Hefenthätigkeit aufgefasst werden, wird ihre Entstehung von anderer Seite einer Wirkung von Bacterien zugeschrieben. Die Einen lassen sie aus Kohlehydraten gebildet werden, die Anderen denken an eine Reduction von Fettsäuren zu den entsprechenden Alkoholen durch reducirende Enzyme.

Dass die Fuselöle bei den modernen Gährverfahren sich im allgemeinen in geringerer Menge bilden als früher, weist darauf hin, dass zwischen ihrer Entstehung und den Gährungsbedingungen ein Zusammenhang bestehen muss. Es werden hier besonders die Wahl der Hefen, die Temperatur, Reinheit des Gährmaterials und Infection durch andere Organismen in Frage kommen. Dass besonders die Temperatur, unter welcher die alkoholische Gährung verläuft, eine Rolle spielt, wird durch die Erfahrung der Praxis gestützt, dass bei höherer Temperatur gewonnener Spiritus fuselreicher ist. Es könnte dies auf eine Schädigung der Hefe zurückzuführen sein, sodass, wie Brefeld annahm, die Fuselölbildung auf einer pathologischen Erscheinung beruhte; ebenso gut aber und wahrscheinlicher ist die Erklärung, dass die Fuselölbildenden Bacterien sich bei der höheren Temperatur besser entwickelt haben.

Die Frage, auf welche Weise, woraus und durch welche Mikroben die Fuselöle gebildet werden, ist von jeher keine unwichtige gewesen, früher, als man ihre Entstehung nach Möglichkeit zu vermeiden suchte, und jetzt, wo eine gesteigerte Nachfrage, besonders nach Amylalkohol, eine Steigerung ihrer Menge unter Umständen wünschenswerth erscheinen lässt. Vielleicht ist es dieser praktische Gesichtspunkt, welcher in letzterer Zeit eine lebhaftere Discussion der Frage herbeigeführt hat. Da hierbei immer noch widersprechende Ansichten angeführt und vertheidigt werden, habe ich es für angezeigt gehalten, die Resultate meiner schon vor Jahren begonnenen, öfters unterbrochenen und auch jetzt noch nicht zum Abschluss gebrachten Versuche mitzuthellen. Wenn damit auch durchaus noch nicht alle Fragen

gelöst sind und manches noch dunkel bleibt, so berechtigen sie doch bereits zur Aufstellung gewisser allgemeiner Gesichtspunkte.

Vielfach (zuletzt besonders von Kruis und Rayman<sup>1)</sup>) ist die Ansicht vertreten worden, es seien die Hefen selbst, welche aus gewissen Kohlehydraten die Fuselöle — die Autoren sprechen allerdings nur von Amylalkohol — erzeugten. *Saccharomyces cerevisiae* soll aus Rohr- und Frucht Zucker keinen Amylalkohol, wohl aber solchen aus Glucose und Gerstenmost bilden. Aber, wie schon Lindet<sup>2)</sup> nachwies, entsteht die Hauptmenge der höheren Alkohole nach Beendigung der Hauptgärung, sie sind also kein Product der normalen Alkoholgärung; auch ist es bekannt, dass Melasse, also ein sehr rohrzuckerreiches Material, viel Fuselöl bildet. Die Resultate von Kruis und Rayman sind mindestens nicht beweisend, worauf auch Gentil<sup>3)</sup> und Hanow<sup>4)</sup> hingewiesen haben.

Zahlreiche eigene Versuche, welche ich theils in kleinem, zum Theil aber auch in grösserem Maassstabe ausgeführt habe, wobei verschiedene Hefen und sämtliche gährungsfähige Kohlehydrate verwendet wurden, führten zu dem Ergebniss, dass, so lange das Gährungsgut rein blieb, Fuselöle nicht, oder nur in ganz verschwindender Menge, auftraten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auch Hefen unter Umständen sehr geringe Mengen höherer Alkohole erzeugen — vielleicht thun es alle Gährungserreger —, aber die Hauptmenge entstammt ihrer Thätigkeit nicht.

Von Bacterien, welche aus verschiedenem Material höhere Alkohole, besonders Butylalkohol, zu bilden im Stande sind, kennen wir zunächst eine Art Buttersäurebacterien, welche Beyerinck<sup>5)</sup> beschrieben hat. Aus Maltose erzeugt dieselbe Propylalkohol, sodass ihr Name *Granulobacter butylicum* streng genommen nicht gerechtfertigt ist. Ferner soll der Grimbert'sche<sup>6)</sup> *Bacillus orthobutylicus* aus mannigfachem Material Butylalkohol bilden. Endlich erhielt Perdrux<sup>7)</sup> aus Stärke mit einem Mikroben Amylalkohol, und zwar aus 1000 Th. Kartoffeln etwa 0.6 ccm, und im Jahre 1901 haben Péreire und Guignard ein Patent<sup>8)</sup> auf die Production eines fuselreichen Spiritus für Brennzwecke erhalten mittels aufeinanderfolgender Bacterien- und Hefen-Gärung. Die Autoren geben an, ihr Mikrobe gleiche den Pasteur'schen Buttersäurebacillen resp. dem van Tieghems'schen

<sup>1)</sup> N. Koch's Jahresber. 1894, 143.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 112, 102 [1901]. Bull. soc. chim. [3] 5, 310 [1891].

<sup>3)</sup> Monit. scientif. 11 [2], 568 [1896].

<sup>4)</sup> Chem.-Ztg. 1898, 747.

<sup>5)</sup> Koch's Jahresber. 1893, 258.

<sup>6)</sup> Ann. Pasteur 7, 353 [1893]. <sup>7)</sup> Ebenda 5, 286 [1891].

<sup>8)</sup> No. 130387.

*Amylobacter*. Leider sind uns diese Formen nicht mehr bekannt, resp. es sind nur noch Collectivnamen.

Meine eigenen Versuche haben unzweifelhaft bewiesen, dass die Fuselöle einerseits aus Kohlehydraten entstehen, andererseits, dass sie durch Bakterien erzeugt werden. Die Letzteren sind, wie es scheint, sehr verbreitet. Sie finden sich fast stets auf der Schale der Kartoffel; doch scheinen mehrere Arten die Fähigkeit zu besitzen, höhere Alkohole zu bilden. Isoliren konnte ich sie bis jetzt nicht, doch konnte ich denselben Formen bei den Gährungen immer wieder begegnen. Die Fuselölbildung erfolgt nur unter anaëroben Bedingungen, ja die Erreger sind zu den strengen Anaëroben zu rechnen. Als besonders geeignet für die Fuselölbildung erscheint von dem Gährungsmaterial die Stärke und die Saccharose, und zwar merkwürdigerweise beide Kohlehydrate, wenn sie nicht hydrolisirt sind. Die Hydrolyse besorgen die Mikroben selbst, und es hat beinahe den Anschein, als ob die darauf verwendete Arbeitsleistung der Fuselölbildung günstig wäre. So ergab ein Versuch, bei welchem 1000 g gekochte, fein zerquetschte Kartoffeln mit 50 g Weizenschrot als stickstoffhaltigem Nährmaterial, kohlensaurem Calcium, in 3 L Wasser suspendirt und mit Kartoffelschalen versetzt, unter anaëroben Bedingungen 4 Wochen bei 37° vergohren wurden, 25 ccm sich direct bei der Destillation abscheidende höhere Alkohole; ferner lieferten 500 g Melasse von 48 pCt. Zucker unter gleichen Bedingungen 19 ccm; dagegen wurden nach der Verzuckerung der Stärke mit Malz resp. nach Inversion des Rohrzuckers *ceteris paribus* nur 1.8 resp. 1.5 ccm Fuselöl erhalten.

Als Nebenproducte treten stets Wasserstoff und Kohlensäure auf. Im Anfang wechselt ihr gegenseitiges Verhältniss, gegen Ende der Gährung ist es annähernd 1:1. Ausserdem wurde noch Buttersäure nachgewiesen.

Interessant ist die Beobachtung, dass auch Pentosen, wie Arabinose und Xylose resp. das Holzgummi, also Pentosane, für die Erzeugung höherer Alkohole geeignet zu sein scheinen. Es werden gerade nach dieser Richtung hin weitere Versuche angestellt.

Ueber die Zusammensetzung der gewonnenen Fuselöle, welche in der Regel nur Spuren Aethylalkohol enthielten, kann ich Genaueres noch nicht angeben, bevor im Grossen angestellte Versuche mir das Material beschafft haben. Ein kleinerer Versuch lieferte Fractionen zwischen 90–110°, 110–120°, 120–130°, sodass man wohl die Anwesenheit von Propyl-, Butyl- und Amyl-Alkohol voraussetzen darf.

Man könnte vermuthen, das stickstoffhaltige Material gäbe vielleicht zur Bildung von Fuselöl Veranlassung, ein Umstand, welcher die Entstehung fuselreicher Spiritus-Sorten bei Verwendung alter, z. Th.

zersetzter Hefen erklären könnte. Dies ist jedoch nicht der Fall. Bei Zusatz reichlicher Mengen sogenannter selbstverdauter Hefe zu Gährungen entstand nicht mehr, oft weniger Fuselöl.

Die Zeit, in welcher sich die Gährung vollzieht, ist wechselnd und hängt von der Anfangsintensität der Letzteren ab. Es herrscht hier noch manches Unklare, was durch länger fortgesetzte Versuche gehoben werden muss. In der Regel war die Hauptmenge des Fuselöls nach etwa 4 Wochen gebildet; bisweilen weit früher; ohne offensbaren Grund ist die Gährung, oder doch die Bildung der höheren Alkohole, bei einzelnen Fällen ganz ausgeblieben. Die grösste Ausbeute, welche bisher erzielt wurde, waren aus 100 g Kartoffeln 2.5 ccm, aus 100 g Melasse 3.8 ccm höhere, sich direct abscheidende Alkohole. Ein Theil blieb im Wasser gelöst, er ist nicht berücksichtigt. Ich hoffe, bald Weiteres über die Fortsetzung dieser Versuche berichten zu können.

## 551. M. Gomberg und L. H. Cone: Ueber Triphenylmethyl.

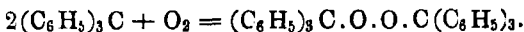
[X. Mittheilung.]

(Eingeg. am 12. August 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)

Bevor wir die eingehendere Untersuchung der zahlreichen Verbindungen in Angriff nehmen, die sich durch Vereinigung des Triphenylmethyls mit verschiedenen Klassen sauerstoffhaltiger Substanzen (Alkohole, Aldehyde u. s. w.)<sup>1)</sup> erhalten lassen, schien es uns angezeigt, zunächst die früheren Arbeiten über die Einwirkung des Sauerstoffes selbst auf Triphenylmethyl und weiterhin auch das Verhalten des hierbei entstehenden Peroxydes gegen einige Reagentien zu vervollständigen. Im Anschluss an die hierbei gewonnenen Ergebnisse veröffentlichen wir einige vorläufige Mittheilungen über die Einwirkung des Lichtes auf Triphenylmethyl, da dieser Factor bei allen Arbeiten mit dem in Rede stehenden Kohlenwasserstoff in Rechnung zu ziehen ist.

### *I. Oxydation des Triphenylmethyls.*

Schon früher ist gezeigt worden, dass die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf Triphenylmethyl zur Bildung von Triphenylmethylperoxyd führt, wobei die Reaction sich wahrscheinlich nach folgendem Schema vollzieht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2726 [1901].