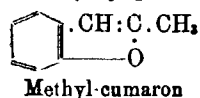
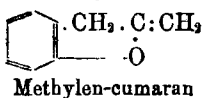
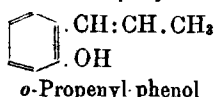
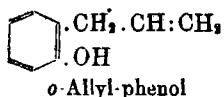


ranen und den Methyl-cumaronen würde doch genau dieselbe Beziehung bestehen wie zwischen den Allyl- und Propenyl-Verbindungen:



Man müßte sich also fast wundern, wenn unter den Bedingungen der Reaktion (Kochen der Acetat-dibromide mit überschüssigem Kali) nicht dieselbe Verschiebung der Doppelbindung einträte wie sie beim Erhitzen aromatischer Allylverbindungen mit Kali ganz allgemein stattfindet.

Auch das spricht gegen die angenommene Konstitution, daß Adams und Rindfuß aus ihrem Methylen-cumaran mit Brom ein Monobrom-Derivat (VII.) erhalten, aus dem das Brom weder mit



alkoholischem Kali, noch mit alkoholischem Silbernitrat herausgenommen werden kann. Ein solches Verhalten würde viel eher von einem im Kern bromierten Methyl-cumaron (VIII.) zu erwarten sein.

Näheres über die eingangs dieser Mitteilung erwähnten Cumaran- und Cumaron-Synthesen wird in der demnächst erscheinenden dritten Abhandlung über die o-Allyl-phenole gebracht werden.

44. Ernst Zerner: Über den Chemismus der alkoholischen Gärung.

(Eingegangen am 30. Dezember 1919.)

Das Connstein-Lüdeckesche Verfahren¹⁾ zur Gewinnung von Glycerin aus Zucker ist während des Krieges auch von dem gewesenen österreichisch-ungarischen Kriegsministerium im großen Maßstab ausgeübt worden, und zwar unter Leitung von Hrn. Dr. R. Reik (Wien). Im Auftrage der Heeresverwaltung wurden in Österreich ausgedehnte Laboratoriumsversuche ausgeführt, an denen sich insbesondere Prof. Dr. J. Pollak (Wien), Dr. V. Stein (Prag) und Dr. G. Weißweiller (Wien) neben dem Verfasser beteiligten. Hr. Hofrat Zeisel (Wien), sowie Prof. S. Fränkel (Wien) waren

¹⁾ B. 52, 1385 [1919].

als Konsulenten mittätig. Der Großteil der erzielten Ergebnisse wurde in seinem wesentlichen Inhalt im Mai 1918 dem preußischen Militärversuchsammt und der Protol-Gesellschaft in Berlin bekanntgegeben. Von einer weiteren Veröffentlichung mußte nicht nur zur Wahrung des militärischen Geheimnisses, sondern auch mit Rücksicht auf die den Erfindern des Verfahrens gebührende Diskretion abgesehen werden. Da diese beiden Gründe nunmehr wegfallen, möchte ich die Resultate dieser Untersuchungen bekanntgeben, weil sie mit den inzwischen unabhängig seitens Neuberg und Reinfurth¹⁾ erfolgten wichtigen Publikationen in einigen wesentlichen Punkten differieren und daher von Interesse zu sein scheinen.

Die wesentlichen Resultate waren: Acetaldehyd wird bei der Glycerin-Gärung in Form seiner Bisulfitverbindung fixiert. Glycerin und Acetaldehyd entstehen bei dieser Gärung in äquivalenten Mengen, außerdem bilden sich noch Alkohol und Kohlensäure, sonst kein Produkt in nennenswerter Menge.

Gäransatz: 100 g Saccharose, 40 g Natriumsulfit, 10 g Hefe, Nährsalze²⁾, auf 800 cem aufgefüllt, Temperatur 35°, Gärdauer ca. 80 Stunden.

CO ₂ (direkt) . . .	37.3 %	(indirekt) 36.6 %
Aldehyd	12.9 »	13.4 »
Glycerin	26.8 »	28 »
Alkohol	23.7 »	23.8 »

Die quantitative Bestimmung der entstandenen Produkte wurde folgendermaßen ausgeführt:

a) Glycerin: Das Glycerin wurde im wesentlichen nach einem Vorschlag des preußischen Militärversuchsamtes, der allerdings von demselben fallen gelassen wurde, durch Destillation im Wasserdampf und Vakuum in ein tariertes Kölbchen abgetrieben und nach Abstellung des Dampfes gleich in selben Kölbchen im Vakuum getrocknet und gewogen³⁾. Privatdozent Dr. K. Fleischer (Frankfurt) hat die sinnreiche Abänderung getroffen, die abziehenden Dämpfe zunächst einen aufsteigenden Warmkühler passieren zu lassen, wodurch erreicht wird, daß die Wasserdämpfe abgesaugt werden, während mitgerissene Glycerindämpfe kondensiert werden und zurücklaufen⁴⁾. Hr. Dr. Fleischer hat sich auch der Mühe unterzogen, die Fehler der Bestimmung zu untersuchen. Er fand, daß man bei jeder Bestimmung rd. 1 g

¹⁾ Bio. Z. 89, 365 [1918]; 92, 249 [1918]; B. 52, 1677 [1919].

²⁾ Als Nährsalze wurden verwendet auf je 10 g Hefe 0.1 g K₂CO₃, 0.5 g Na₂HPO₄, 0.6 g MgSO₄, 0.7 g (NH₄)₂SO₄.

³⁾ Durch Bestimmung des spez. Gewichts erhält man die geringe im Glycerin zurückgebliebene Wassermenge (gewöhnlich ca. 2–3 %), die natürlich vom Gesamtgewicht des Glycerins abzuziehen ist.

⁴⁾ Apparat ähnlich der Abbildung in der Abhandlung Neuberg und Reinfurth, Bio. Z. 92, 256 [1918].

Glycerin zu wenig erhält, wovon ein Teil im Apparat hängen bleibt, ein anderer von den Salzen im Destillationskolben zurückgehalten wird.

Bei den von uns im allgemeinen bei den Bestimmungen angewendeten Mengen kommt es darauf hinaus, daß man dem gefundenen Wert 10% zuzuschlagen hat. Für technische Zwecke hat sich die Methode ausgezeichnet bewährt, da sie bei einiger Übung auch von Nicht-Chemikern in 1—1½ Stunden fertig gemacht werden kann, und da man das Glycerin in Substanz erhält, also Verunreinigungen mit z. B. Trimethylenglykol¹⁾ sofort durch Bestimmung des spez. Gew. feststellen kann.

Für wissenschaftliche Zwecke wurde die Bestimmung durch die umständlichere, aber exaktere Zeiselsche Jodid-Methode kontrolliert²⁾. In diesem Fall wird soviel Würze, als 2.5 g Glycerin entspricht, mit Bleiessig heiß gefällt, filtriert, das Filtrat eingekocht, der neuerlich ausgeschiedene Niederschlag wieder abfiltriert und das Filtrat heiß mit Soda gefällt. Die vom Niederschlag befreite Flüssigkeit wird schließlich mit Essigsäure schwach angesäuert, abermals eingekocht und dann auf ein bestimmtes Volumen gebracht, von dem ein aliquoter Teil zur Analyse gelangt. Hrn. Prof. Stritar (Wien) sind wir für die Ausführung dieser Jodid-Bestimmungen zu großem Danke verpflichtet.

b) Alkohol: Die Würze wird zur Hälfte eindestilliert und im Destillat, das neben Alkohol auch Aldehyd enthält, zunächst der Aldehyd mit Natriumbisulfid (Methode Ripper) und nachher Alkohol und Aldehyd zusammen durch Titration mit Bichromat und Schwefelsäure in der Kälte³⁾ und Rücktitrieren mit Mohrschem Salz bestimmt. Der Alkoholgehalt ergibt sich aus der Differenz. Die Richtigkeit der Methode wurde von Hrn. Prof. Stritar durch die Äthoxylbestimmung kontrolliert.

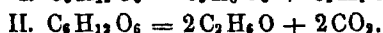
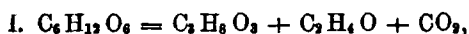
c) Aldehyd: 20 ccm Maische werden mit 10 ccm 10-proz. Chlorbarium-Lösung gefällt, wodurch freies Sulfid, Sulfat und Carbonat niedergeschlagen werden. Das Ganze wird auf 100 ccm aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat werden 25 ccm, also ein Viertel der ursprünglichen Probe, nach Zusatz von weiteren 10 ccm Chlorbarium-Lösung mit Perhydrol bei Kochtemperatur oxidiert, hierauf 10 ccm verdünnte Salzsäure hinzugefügt und das ausgeschiedene Bariumsulfat filtriert und gewogen. 1 Mol. Bariumsulfat entspricht 1 Mol. ursprünglich vorhandenem Aldehyd. Die Methode muß etwas zu tiefe Werte geben, weil beim Ausfällen des überschüssigen Natriumsulfits die Aldehyd-Bisulfidverbindung teilweise dissoziiert und daher nicht ganz in das Filtrat kommt.

Wir sehen also, daß wir bei der Glycerin-Gärung im Endeffekt 2 Reaktionsgleichungen haben:

¹⁾ s. auch Rojahn, B. 52, 1454 [1919].

²⁾ D. W. soll im Folgenden den durch Destillation, J. W. den durch Jodid-Methode erhaltenen Glycerinwert bezeichnen.

³⁾ s. hierzu Höpner, Ztschr. f. Unters. d. Nahrge- u. Genußmittel, Jahrg. 1917.



Durch Erhöhung des Sulfit-Zusatzes bei der Gärung wird die Ausbeute an Glycerin und Aldehyd gesteigert. Über 38 % Glycerin konnte jedoch nicht erhalten werden.

Statt Natriumsulfite läßt sich auch Natrium-hydrosulfite in Gegenwart von Alkali verwenden, da ja auch dieses Salz Aldehyd-Fixierung bewirkt.

Gäransatz 1: 100 g Rohzucker, 60 g kristallisiertes Hydrosulfite, 50 g Bicarbonat, Nährsalze, 15 g Preßhefe auf 1200 ccm, Temperatur 35°, Gär-dauer 72 Stunden, Glycerin 28 % (D. W.), 30 % (J. W.), Aldehyd 11.6 %.

Gäransatz 2: wie 1, jedoch nur mit 25 g Bicarbonat, Gär-dauer 87 Stunden, Glycerin 25.4 % (D. W.), Aldehyd 8.3 %.

Wenn hier die Aldehydmengen zu gering ausfallen und scheinbar der erhaltenen Glycerinmenge nicht äquivalent sind, so liegt das an der Bestimmungsmethode. Bei diesen Gärungen mußte der Aldehyd herausdestilliert und im Destillat bestimmt werden, da Natrium-hydrosulfite durch Bariumchlorid nicht quantitativ gefällt wird. Hierbei kann jedoch, wie sich auch bei den Sulfite-Gärungen gezeigt hat, immer nur ein Teil des Aldehyds in das Destillat übergeführt werden.

Auch in Gegenwart von Alkalien erhält man eine vermehrte Ausbeute an Glycerin, z. B. aus Zucker mit 20 % Bicarbonat, 13.4 % Glycerin, jedoch nicht die korrespondierende Menge Aldehyd. Wir vermuteten, daß aus dem Aldehyd Aldol entstanden sei, konnten jedoch diesen Körper nicht fassen. Neuberg und Hirsch¹⁾ zeigten nunmehr, daß der Aldehyd in einer Cannizaroschen Reaktion in Alkohol und Essigsäure disproportioniert wird.

Gearbeitet wurde im allgemeinen mit Preßhefe aus den verschiedenen österreichischen Fabriken. Vereinzelte Versuche, die wir mit Bierhefe, ferner mit Zymin anstellten, ergaben auch wesentlich mehr Glycerin und Acetaldehyd, als bei normaler Gärung. Ich gebe die Zahlen nicht wieder, weil es uns nie gelang, bei diesen Versuchen eine auch nur annähernd vollständige Vergärung des Zuckers zu erzielen.

Durch die Ergebnisse der Sulfite- und Hydrosulfite-Gärung steht also fest, daß Aldehyd und Glycerin Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung sind. Das Sulfite resp. Hydrosulfite fixiert den Aldehyd, und es bleibt zwangsläufig Glycerin erhalten, während im Normalfall die beiden Produkte zu Alkohol und Kohlensäure weiterverarbeitet werden. Daraus ergibt sich zunächst die Frage:

¹⁾ Bio. Z. 96, 175 ff. [1919].

Warum kann man nicht durch entsprechend hohe Sulfite-Dosen allen Zucker in Glycerin und Aldehyd umwandeln?

Neuberg begründet dies mit der Dissoziation der Aldehyd-Bisulfite-Verbindung. Dieser Grund kann nicht stichhaltig sein, denn wie auch Neuberg¹⁾ im Einklange mit unseren Resultaten angibt, bekommt man z. B. bei Zusatz von

33 %	des Zuckers	an Sulfite	23.37 %	Glycerin	(theoretisch	24,1 %),
150 "	"	"	"	"	"	das
			36.9 "			Maximum 53.8 %).

Man erhält also bei mäßigen Sulfite-Zusätzen annähernd die dem Sulfite äquivalente Glycerinmenge, bei extrem hohen Sulfite-Zusätzen (wir verwendeten in maximo 200 % des Zuckers) nur etwa zwei Drittel der Theorie.

Nun müßte aber die Dissoziation der Aldehyd-Bisulfite-Verbindung geringer sein, wenn ein großer Überschuß von Sulfite vorhanden ist, während die Resultate gerade umgekehrt liegen²⁾. Der Grund muß daher ein anderer sein. Man darf wohl behaupten, daß die Ursache darin liegt, daß die Reaktion zwischen Aldehyd und Sulfite nicht momentan eintritt, sondern eine gewisse nicht unerhebliche Zeit braucht. Wäre dem nicht so, so müßte die von uns angewendete Aldehyd-Bestimmungsmethode falsch sein resp. stets keinen Aldehyd anzeigen. Sie beruht ja darauf, daß man durch Zusatz von Chlorbarium das überschüssige Sulfite fällt. Würde nun die Dissoziation sofort eintreten, so müßte man das ganze Sulfite der Aldehyd-Bisulfite-Verbindung durch Chlorbarium ausfällen können. Da also, wie gesagt, die Bindung des Aldehyds durch das Sulfite, ebenso wie die Dissoziation der fertigen Bisulfite-Verbindung nicht augenblicklich erfolgt, so kommt es zu einer Art Konkurrenzreaktion zwischen dem Sulfite einerseits und jenem Enzym bzw. Enzymkomplex andererseits, welcher die Weiterverarbeitung des Aldehyds und Glycerins zu Alkohol und Kohlensäure besorgt. Daraus folgt, daß die Sulfite-Gärung unter keinen Umständen so geleitet werden kann, daß gar kein Alkohol entsteht.

Da also die Gleichung: $C_6H_{12}O_6 = C_2H_5O_2 + C_2H_4O + CO_2$ als Zwischenstufe der alkoholischen Gärung festgelegt ist, erhebt sich

¹⁾ B. 52, 1682 [1919].

²⁾ Der Gegeneinwand, daß bei den extrem hohen Sulfite-Zusätzen in wesentlich größerer Verdünnung gearbeitet werden muß, welche ihrerseits dissoziationsfördernd wirkt, kann ebenfalls nicht stichhaltig sein, denn auch mit 60—70 % Sulfite erhält man relativ weniger Glycerin als mit 30—40 % bei gleicher Verdünnung.

ferner die Frage, auf welchem Wege man vom Zucker zu dieser Zwischenstufe gelangt. Das naheliegendste wäre natürlich, auf Grund der ausgezeichneten Untersuchungen Neubergs über die Carboxylase und die Vergärung der Brenztraubensäure anzunehmen, daß diese Säure die Vorstufe des Acetaldehyds bildet. Ist das richtig, so muß die Brenztraubensäure in Gegenwart von Sulfit resp. muß die Bisulfitverbindung der Brenztraubensäure vergärbar sein. Das wird von Neuberg bejaht. Unsere Versuche ergaben das gerade Gegenteil. Die Differenz erklärt sich daraus, daß Neuberg bei seinen Brenztraubensäure-Gärungen mit Sulfit niemals die äquivalente Menge Sulfit, sondern nur $\frac{1}{6}$ bzw. $\frac{1}{4}$ des Äquivalents verwendet¹⁾. Er hat also neben der Bisulfitverbindung der Brenztraubensäure auch freie Säure resp. Salze derselben in der Gärlösung. Wenn er ferner in Gegenwart von Calciumsulfit Vergärung der Brenztraubensäure²⁾ erzielt, so hat er infolge der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfits im Wasser gleichfalls stets auch nicht abgebundene Brenztraubensäure in der Gärung. Verwendet man jedoch äquivalente Sulfitmengen, so zeigt sich, daß die Brenztraubensäure unvergärbar ist. Das Gleiche gilt für die ihr nahestehende Glycerinsäure.

Ansatz 1: 0.2 g Brenztraubensäure, mit KOH neutralisiert, 1.5 g Hefe, auf 25 ccm,

- » 2: wie 1, hierzu noch 0.1 g Na_2SO_3 (ca. $\frac{1}{3}$ Mol.),
- » 3: » 1, » » 0.2 » » (ca. $\frac{2}{3}$ » ,
- » 4: » 1, » » 0.3 » » (ca. 1 »

Nr. des Ansatzes	CO ₂ entwickelt in ccm nach Stunden						
	8 1/2	22	32 1/2	46	56	70	118
1	0.3	2.4	9.2	14	17.4	26.8	68.5
2	0.1	0.5	0.5	1.1	2.6	3.5	11.4
3	0	0	0.1	0.4	0.4	0.6	4
4	-0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.4	0.8

Ansatz 5: 0.25 g glycerinsaures Kalium; 1.5 g Hefe, auf 25 ccm,

- » 6: wie 1 mit 0.3 g Na_2SO_3 (ca. 1 Mol.),
- » 7: 0.2 g Brenztraubensäure, mit KOH neutralisiert, 1.5 g Hefe,
- » 8: wie 3 mit 0.3 g Na_2SO_3 .

Nr. des Ansatzes	CO ₂ entwickelt in ccm nach Stunden					
	9	22 1/2	32 1/2	47	58	71
5	0	0.3	2.6	13.2	23.2	27.0
6	0	0.1	0.5	0.6	0.6	1.2
7	0.2	1.0	3.2	6.3	11.4	14.3
8	0	0.05	0.05	0.1	0.5	0.6

¹⁾ Bio. Z. 89, 413 [1918]. ²⁾ B. 52, 1702 [1919].

Ansätze 9, 10, 11 und 12 korrespondierend 5, 6, 7 und 8, nur unter Zusatz von Nährsalzen.

Nr. des Ansatzes	CO ₂ entwickelt in ccm nach Stunden					
	7	20	28	44	92	116
9	0	1.4	11.2	30.0	61.0	67.0
10	0	0.4	0.4	0.8	3.0	4.2
11	0.05	0.8	8.4	7.0	49.8	55.8
12	0	0.04	0.05	0.6	0.8	0.8

Ansatz 13: 0.2 g Brenztraubensäure mit KOH neutralisiert, 1.5 g Hefe Nährsalze, auf 25 ccm.

• 14: 0.2 g „ 0.28 g Na₂SO₃, 1.5 g Hefe, Nährsalze, auf 25 ccm.

• 15: 0.1678 g Glycerinsäure mit KOH neutralisiert, 1.5 g Hefe, Nährsalze, auf 25 ccm.

• 16: 0.1678 g „ , 0.199 g Na₂SO₃, 1.5 g Hefe, Nährsalze, auf 25 ccm.

Nr. des Ansatzes	CO ₂ entwickelten ccm nach Stunden				
	7	20	31	45	93
13	0	2.3	8.0	14.0	28.2
14	0	0.5	0.5	0.5	0.8
15	0.05	2.8	19.4	33.2	57.8
16	0	0.5	0.5	0.4	0.4

Die verwendete Hefe (Preßhefe) stammte aus der Kuffnerschen Fabrik in Wien.

Die Brenztraubensäure war ein Kahlbaumsches Präparat: 0.2 g, 12.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, Äquivalentgewicht gef. 81, ber. 88.

Das verwendete glycerinsäure Kalium wurde aus glycerinsäurem Calcium, das der Sammlung des Wiener II. Chemischen Universitätslaboratoriums entstammte, durch Umsetzung mit Pottasche hergestellt: 0.4523 g, bei 130° getrocknet, 0.1016 g CaO; Ca gef. 16.1, ber. 16.0.

Die Bisulfitverbindung der Brenztraubensäure ist also gährungsunfähig, daher können weder die Brenztraubensäure, noch die Glycerinsäure Vorstufen des Acetaldehyds bei der alkoholischen Gärung sein.

Wenn nun aber auch nicht Brenztraubensäure als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung entsteht, so muß doch eine Säure die Vorstufe von Glycerin und Acetaldehyd sein. Das ergeben Gärungen, die wir mit Natriumthiosulfat¹⁾ angesetzt haben

¹⁾ Obwohl in der Literatur mehrfach Gärungen in Gegenwart von Thiosulfat erwähnt werden, sind die nachstehend beschriebenen Erscheinungen bisher meines Wissens unbekannt.

Gärungen, die mit größeren Mengen Thiosulfat angestellt werden, scheiden nach kurzer Zeit Schwefel ab, entwickeln Schwefelwasserstoff und bleiben nach einiger Zeit stehen. Auf den bis dahin verschwundenen Zucker erhält man eine sehr erhebliche Menge Glycerin. Wenn man jedoch außer Thiosulfat auch noch Natriumsulfit oder Natriumcarbonat zusetzt, so geht die Gärung zu Ende und liefert das gleiche Ergebnis, als ob das Thiosulfat gar nicht vorhanden wäre.

Gäransatz I: 250 g Zucker, 95 g Thiosulfat (wasserfrei), 25 g Hefe, Nährsalze, auf 2000 ccm. Die Gärung setzt nach $\frac{1}{2}$ Stunde sehr stürmisch ein. Es tritt alsbald zunehmende Entwicklung von Schwefelwasserstoff auf, nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung von Schwefel in milchiger Form, die Gärung geht immer langsamer und bleibt nach 48 Stunden stehen. Bis dahin 84 g Zucker vergoren, entstandenes Glycerin 32.3 g (D. W.), 39% des vergorenen Zuckers.

Gäransatz II: 100 g Zucker, 63 g Thiosulfat, 10 g Hefe, Nährsalze, auf 1 Liter; äußerer Verlauf wie bei I, Glycerin nicht bestimmt.

Gäransatz III: Wie II + 22 g Bicarbonat, abgegoren nach 46 Stdn., Alkohol 39.1%, Aldehyd 0. Glycerin 8.8% (D. W.).

Ferner wurden eine Reihe von Gärversuchen mit Sulfit und Thiosulfat kombiniert angestellt. Alle diese in folgender Tabelle angeführten Versuche zeigten weder H_2S -Entwicklung noch Schwefel-Abscheidung und waren durchwegs in 50—60 Stunden restzuckerlos vergoren.

% Sulfit auf Zucker	% Thiosulfat auf Zucker	% Glycerin auf Zucker (D. W.)
10	10	11.57
10	20	11.58
10	30	12.50
10	40	12.46
20	10	16.51
20	20	16.58
20	30	16.90
30	10	20.34
30	20	19.33
30	30	20.02

Aus dieser Versuchsreihe geht einwandfrei hervor, daß derart kombinierte Gärungen in dem Sinne verlaufen, als ob nur Sulfit vorhanden wäre, während das in namhafter Menge anwesende Thiosulfat ohne Einfluß bleibt.

Daß letzteres gar nicht in Reaktion tritt, ist schon an dem Ausbleiben des für die Thiosulfat-Gärung charakteristischen H_2S -Geruches erkennbar. Ein weiterer Versuch zeigte, daß nur 2% Sulfit bei Gegenwart von 38% Thiosulfat genügt haben, um bei sehr stürmischer Gärung das Eingreifen des Thiosulfats durch 24 Stunden zu verhindern.

Der Grund für diese überraschenden Erscheinungen liegt zweifellos darin, daß durch die Gärung eine Säure produziert wird, welche sich mit dem Thiosulfat in folgender Weise umsetzt,



Es entsteht also Schwefel, der teilweise durch Reduktionswirkung der Hefe in Schwefelwasserstoff übergeführt wird, und daneben Natriumbisulfid, ein gutes Aldehyd-Bindungsmittel, welches die Möglichkeit der günstigen Glycerin-Ausbente schafft. Schließlich bleibt die Gärung stehen, und zwar nicht wegen des gebildeten Schwefelwasserstoffes, denn sie läßt sich durch Wegkochen desselben und Zusatz frischer Hefe nicht wieder in Gang bringen, sondern wohl infolge gleichzeitiger Bildung von organischen Schwefelverbindungen, die Hefegifte sind. Haben wir aber neben Natriumthiosulfat auch noch erhebliche Mengen von Natriumbicarbonat oder Natriumsulfid zugegeben, so setzt sich die erwähnte, bei der alkoholischen Gärung entstehende Säure in erster Linie natürlich mit den Salzen der schwächeren Säuren, also mit Bicarbonat bezw. Sulfid, um, während sie das Thiosulfat als Salz der stärkeren Säure unverändert läßt.

Die Gärversuche mit Natriumsulfid als Zusatz ergeben also als evidente Tatsache, daß Glycerin und Aldehyd Zwischenprodukte der alkoholischen Gärung sind und gemeinsam entstehen, wie sie auch im Normalfall (ohne Sulfid) gemeinsam verschwinden. Die Vorstufe dieses Gemisches muß eine Säure sein; Brenztraubensäure hingegen kann dabei nicht im Spiele sein.

Auf Spekulationen über die Vorstufe von Aldehyd und Glycerin, sowie über die Art, wie aus dem Glycerin und Aldehyd im Normalfall Alkohol und Kohlensäure gebildet werden, gehe ich nicht ein, weil sie eben nur Spekulationen und in keiner Weise durch Experimente gestützt sind.

Anhangsweise seien auch hier 2 Gärversuche mitgeteilt, die in normaler Weise ohne Sulfid durchgeführt und bei denen die jeweils entstandene Alkohol-, Aldehyd- und Glycerin-Menge in verschiedenen Phasen bestimmt wurde.

Ansatz 1: 1 kg Rohrzucker, 100 g Hefe, Nährsalze wie üblich, auf 10 l.

nach Stunden	in ‰ des Zuckers		
	Alkohol	Aldehyd	Glycerin J. W.
2 1/4	2.7	0.009	1.29
5 1/2	7.2	0.03	2.04
12 3/4	18.2	0.027	—
23	29.8	0.03	4.7
32	37.5	0.018	—
46 1/2	43.2	0.005	5.9
58 1/2	43.4	—	5.95

Melasse-Gärung:

Diese Proben entstammen einem Gärbottich aus dem Betriebe der Spiritusfabrik Brosche (Prag):

nach Stunden	in % des Zuckers		
	Alkohol	Aldehyd	Glycerin J. W.
20	32.2	0.17	5.0
26	43.1	0.13	6.25
41	46.6	0.02	6.35

Zu bemerken ist, daß die Jodidwerte der Melasse-Gärung um ca. 1% zu vermindern sind, da die Melasse, analog wie sonst für Glycerin-Bestimmungen vorgereinigt, selbst bereits eine Menge Jodsilber liefert, die unter Berücksichtigung der Einmischverhältnisse etwa 1% Glycerin vortäuscht.

Es scheint also auch bei der normalen Gärung in der mittleren Stufe ein Maximum an Aldehyd vorhanden zu sein, ähnlich wie es Neuberg und Hirsch¹⁾ für Gärungen unter Zusatz von Bicarbonat feststellten.

46. G. Reddellien: Über Kondensationsprodukte von Benzylamin mit aromatischen Ketonen.

(Eingegangen am 14. Januar 1920.)

Benzophenon und Anilin lassen sich leicht zu Benzophenon-anil kondensieren, wie ich gezeigt habe²⁾, wenn man der Schmelze ein wenig katalytisch wirkende Halogenwasserstoffsäure hinzufügt. Es wurde nun versucht, statt des Anilins Benzylamin zur Reaktion zu bringen. Hantzsch und Hornbostel³⁾ fanden, daß Benzophenon mit Benzylamin auch bei erhöhter Temperatur fast nicht reagiert, sie verwendeten deshalb das Dichlorid des Benzophenons. Die Kondensation des Benzophenons mit Benzylamin läßt sich jedoch sehr leicht bewerkstelligen, wenn man wieder der auf 180° erhitzten Schmelze ein wenig Halogenwasserstoffsäure hinzufügt. Auch Chlorzink und Chlorzink-amminsalze wirken ebenso. Das entstandene Produkt Benzophenon-benzylimid, $(C_6H_5)_2C:N.CH_2.C_6H_5$, Schmp. 61°, erwies sich identisch mit dem Produkt von Hantzsch und Hornbostel.

¹⁾ Bio. Z. 96, 184 [1919].

²⁾ B. 46, 2718 [1913].

³⁾ B. 30, 3006 [1897].