

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
<b>Herausgeber:</b>	Bundesamt für Gesundheit
<b>Band:</b>	1 (1910)
<b>Heft:</b>	6
<b>Artikel:</b>	Ueber Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde und ihre Anwendbarkeit bei der Analyse von Spirituosen
<b>Autor:</b>	Fellenberg, Th. von
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-983233">https://doi.org/10.5169/seals-983233</a>

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 27.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

wesenheit von *Saccharose* als ausgeschlossen gelten konnte. Dass wir versuchten, auch hier zur Aufklärung einiges beizutragen, bedarf keiner Erwähnung. Leider konnten bis jetzt positive Anhaltspunkte mit Sicherheit nicht gewonnen werden. Da Oxymethylfurfurol aus Hexosen in saurem Medium relativ sehr geringer Konzentration — z. B. 0,3%ige Oxalsäure — allerdings aber unter hohem Druck leicht erfolgt, so könnte man daran denken, dass vielleicht auch im Wein im Verlaufe längerer Zeit unter dem Einflusse der sauren Weinbestandteile und unter gewissen noch nicht näher bekannten Bedingungen geringe Mengen von Oxymethylfurfurol entstehen, welche sich bisher der Beobachtung entzogen haben. Es ist uns aber nicht gelungen, durch Aetherausschüttelung von Wein, der nach *Rothenfusser* reagierte, eine mit Diphenylamin sich blaufärbende Substanz zu erhalten. Dass nur äusserst geringe Mengen Oxymethylfurfurol nötig sind, um eine deutlich wahrnehmbare Blaufärbung hervorzurufen, konnten wir beweisen, indem wir einen kleinen Tropfen unserer Lösung dieses Körpers — sie war 1%ig unter der Voraussetzung, dass wir es mit reinem Produkt zu tun hatten, wahrscheinlich aber schwächer — auf 5 cm<sup>3</sup> verdünnten und mit dem gleichen Volumen Diphenylaminreagens mischten. Die Reaktion war noch sehr deutlich wahrnehmbar. Möglicherweise könnten auch aus Stoffen, welche den Zuckerarten verwandt sind, wie z. B. Pflanzenschleim u. a., auf Grund mehrfacher Umwandlungen Spuren von Oxymethylfurfurol entstehen. Weiterhin noch anzustellende Versuche werden hierüber noch näheren Aufschluss bringen.

Die Veröffentlichung vorstehender Ausführungen verfolgt in erster Linie den Zweck, darzulegen, dass wir in dem Suchen nach einem Unterscheidungsmerkmal zwischen Naturweinen einerseits und gallisierten oder gezuckerten Weinen anderseits auch durch die Beziehungen zwischen Hexosen und Diphenylamin oder ähnlichen farbstoffbildenden Körpern um keinen wesentlichen Schritt vorwärts gekommen sind.

---

## Ueber Farbenreaktionen aromatischer Aldehyde und ihre Anwendbarkeit bei der Analyse von Spirituosen.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

(Mitteilung aus dem Laboratorium des schweiz. Gesundheitsamtes.  
Vorstand: Prof. Dr. Schaffer.)

---

### Inhalt.

- I. Einleitung.
- II. Körper, welche die Reaktion liefern.
- III. Reaktionsweise der Phenole.
- IV. Verdünnung des Reaktionsproduktes.
- V. Einfluss der Temperatur auf die Reaktion.

- VI. Versuche mit verschiedenen aromatischen Aldehyden.
- VII. Die Wirkungsweise der Alkohole.
- VIII. Mengenverhältnisse zwischen Salicylaldehyd und den höhern Alkoholen.
- IX. Reaktion in verschiedenen Konzentrationen.
- X. Grenze der Wahrnehmbarkeit der Reaktionsfarbe.
- XI. Vergleichung der Reaktionsstärken.
- XII. Prüfung der Cognacbestandteile.
- XIII. Die Zerstörung der Terpene und Aldehyde.
- XIV. Die Zerstörung von Acetal.
- XV. Unterscheidung einzelner Körperklassen.
- XVI. Analyse einzelner Cognacproben.
- XVII. Ausführung der Methode.
- XVIII. Beispiel einer Cognacanalyse.
- XIX. Zusammenfassung.

## I. Einleitung.

Die Farbenreaktion der höhern Alkohole, welche unter dem Namen der «*Komarowsky'schen Reaktion*» bekannt ist, gründet sich wohl in letzter Linie auf die *Pettenkofer'sche Reaktion* zum Nachweise von Gallensäuren. Dieser Nachweis wird geleistet durch die Rotfärbung, welche entsteht, wenn Gallensäuren (Cholsäure) mit Rohrzucker und konzentrierter Schwefelsäure versetzt werden. *F. Mylius*<sup>1)</sup> wies nach, dass diese Reaktion durch Furfurol verursacht wird, welches aus dem Zucker durch Einwirkung der Schwefelsäure gebildet wird. Gleichzeitig zeigte er, dass ausser der Cholsäure noch einige andere Körper die Reaktion liefern, nämlich eine Anzahl höherer Alkohole der Fettreihe, Allylalkohol, Oelsäure und Petrol, am stärksten Isobutylalkohol. Er vermutet, dass nicht die Alkohole als solche reagieren, sondern ungesättigte Verbindungen, welche aus ihnen durch Wasserabspaltung entstehen.

*L. von Udránsky*<sup>2)</sup> führte die Untersuchungen von *Mylius* fort und fand, dass eine grosse Anzahl der verschiedensten Körper mit Furfurol und Schwefelsäure charakteristische, meist rote bis blaue Färbungen geben. Seine Hoffnung, in der Furfurolreaktion eine «*Klassenreaktion*» zu finden, durch sie also gewissermassen einen Aufschluss über die Konstitution mancher Körper zu gewinnen, hat sich jedoch nicht bewahrheitet. Er fand keine näheren Beziehungen zwischen den reagierenden Körpern.

*Udránsky* wandte die Reaktion unter anderm zum Nachweis der höhern Alkohole in Spirituosen an.<sup>3)</sup> Die Ausführung geschieht folgendermassen:

5 cm<sup>3</sup> Weingeist werden mit 2 Tropfen 0,5%igen Furfurolwassers versetzt und mit 5 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, indem man durch Abkühlen verhindert, dass die Temperatur über 60° steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Ch., 1887, **11**, 492.

<sup>2)</sup> Ztschr. phys. Ch., 1888, **12**, 355.

<sup>3)</sup> Ztschr. phys. Ch., 1889, **13**, 260.

ein roter, allmählich in Violett übergehender Ring. Bei der Untersuchung im Spectroscop zeigt die von Amylalkohol stammende Färbung einen charakteristischen Absorptionsstreifen. Der Fuselgehalt kann annähernd abgeschätzt werden, indem man den betreffenden Alkohol so weit mit reinstem Weingeist verdünnt, dass die Grenze für die Farbenreaktion erreicht wird; diese liegt bei 1 : 10,000 Amylalkohol.

Alkohole, die in Holzfässern aufbewahrt werden, nehmen aus dem Holz Substanzen auf, welche mit Furfurol ebenfalls reagieren; diese Färbungen zeigen aber keinen Absorptionsstreifen.

*Komarowsky*<sup>1)</sup> baute die Reaktion weiter aus und zeigte, das neben Furfurol auch andere aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd, ortho- und para-Oxybenzaldehyd, mit höhern Alkoholen und Schwefelsäure Färbungen erzeugen. Dabei erwies sich Salicylaldehyd als am geeignetsten. Das Verfahren wurde speziell für Rohsprite angewendet und wird folgendermassen ausgeführt:

Es werden 10 cm<sup>3</sup> des zu prüfenden 90%igen Sprites mit 25 bis 30 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd und 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten die entstandene Rotfärbung mit geeigneten Typlösungen verglichen. Die Reaktion wird in 100 cm<sup>3</sup> fassenden Kölbchen ausgeführt, die Vergleichung geschieht in vier-eckigen Fläschchen. Als Typen verwendet er Lösungen von 0,001, 0,003, 0,005, 0,007 und 0,009 % Isoamylalkohol. Unterschiede von 0,001 % höherer Alkohole lassen sich noch deutlich erkennen.

Allerdings geben die verschiedenen höhern Alkohole verschieden starke Reaktionen. Es verhalten sich in dieser Beziehung Isoamylalkohol : Isobutylalkohol : Normalpropylalkohol wie 3 : 9 : 1.<sup>2)</sup> Die genannten drei Alkohole machen zur Hauptsache das Fuselöl aus; die beiden letzteren kommen aber nach *Komarowsky* wegen ihrer geringen Menge praktisch nicht in Betracht.

Da Aldehyde die Reaktion stören, bestimmt *Komarowsky* jeweilen diese Körper in den Branntweinen besonders und setzt seinen Typen die entsprechenden Mengen Acetaldehyd zu.

*Kreis*<sup>3)</sup> nahm die Reaktion auf und modifizierte sie, um sie für Trink-branntweine brauchbar zu machen. Er arbeitet vor allem mit nur 30% Alkohol enthaltenden Lösungen. Um den schädigenden Einfluss der Aldehyde zu beseitigen, werden dieselben durch Erhitzen der Branntweine am Rückflusskühler mit 5% Aetznatron in Form von 40%iger wässriger Lösung zerstört.<sup>4)</sup> Die Reaktion wird in Stöpselzylindern vorgenommen durch Mischen von 5 cm<sup>3</sup> des 30%igen Destillates mit 0,5 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten 1%igen alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd und 10 cm<sup>3</sup> kon-

<sup>1)</sup> Chem. Ztg., 1903, **27**, 807, 1086.

<sup>2)</sup> Vergl. Kap. XI.

<sup>3)</sup> Chem. Ztg. 1907, **31**, 999.

<sup>4)</sup> Vergl. Kap. XIII.

zentrierter Schwefelsäure. Die Vergleichung der Färbung mit gleichzeitig hergestellten Typen nimmt *Kreis* in schmalen Trögen mit planparallelen Platten vor. Stärkere Lösungen als 2 % müssen vorher entsprechend verdünnt werden. Da die verschiedenen Arten von Trinkbranntweinen verschiedene Färbungen geben, benutzt er verschiedene entsprechende Typen für Cognac, Kirsch und Rum. Während sich Cognac und Drusenbranntwein ähnlich verhalten, geben Kirsch und Rum bei gleichem Gehalt schwächere Färbungen und eine andere Nüance.

Bei der Untersuchung von Orangen- und Zitronenessenzen gelangte *Kreis*<sup>1)</sup> zu dem Resultat, dass neben den höhern Alkoholen ätherische Oele und zwar besonders Terpene die *Komarowsky*-Reaktion ebenfalls geben.

Bald darauf wies Verfasser<sup>2)</sup> nach, dass eine sehr grosse Anzahl von Körpern sich mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure rot färben und stellte fest, welche Körperklassen die Reaktion geben.

Die Arbeiten von *Mylius* und *Udránsky*, welche damals leider übersehen worden waren, hätten zwar vermuten lassen, dass die vielen Körper, welche jene Forscher mit Furfurol in Reaktion brachten, auch mit Salicylaldehyd die entsprechenden Färbungen lieferten. Völlige Uebereinstimmung mit den Resultaten *Udránsky's* findet jedoch nicht statt; *Udránsky* erhielt bei einer Reihe von Körpern die Furfurolreaktion, bei welchen Verfasser das Ausbleiben der Salicylaldehydreaktion feststellte, so mit Aepfelsäure, Cumarin, Methylalkohol, Naphtalin, Salicylaldehyd, Stearinsäure, Toluol, Vanillin.

Es ist kaum anzunehmen, dass die beiden Aldehyde qualitativ verschieden reagieren. Vielmehr scheint es, als ob *Udránsky* in den angeführten Fällen nicht vollständig reine Körper in Händen gehabt habe. Auch mag ja die Empfindlichkeit der Reaktion mit Furfurol grösser sein, als mit Salicylaldehyd, so dass äusserst geringe Spuren gewisser Verunreinigungen, welche mit Salicylaldehyd keine Reaktion mehr geben, mit Furfurol noch einen schwachen Farbring erzeugen. Verfasser erhielt bei manchen Körpern Reaktionen, welche nach peinlichst genauer Reinigung der betreffenden Verbindung nicht mehr auftraten. Die Reaktion stellt somit ein wertvolles Hülsmittel dar, viele Körper, welche für sich die Reaktion nicht geben, auf Verunreinigung mit solchen Körpern zu prüfen, welche sie liefern.

## II. Körper, welche die Reaktion liefern.

Die Resultate dieses Kapitels sind bereits in der Chemiker-Zeitung (l. c.) erschienen; da sie aber inzwischen noch bedeutend vervollständigt worden sind, rechtfertigt es sich, sie hier nochmals im Zusammenhange wiederzugeben. Die Körper, welche untersucht wurden, sind in Klammern gesetzt.

<sup>1)</sup> Chem. Ztg., 1910, **34**, 470.

<sup>2)</sup> Chem. Ztg., 1910, **34**, 791.

### A. Gesättigte Verbindungen der Fettreihe.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Keine Reaktion (Petroläther, Paraffinöl, Paraffin).
2. *Einwertige Alkohole*: Reaktion von Propylalkohol an (Methylalkohol, Aethylalkohol, Normalpropylalkohol, Isopropylalkohol, Normalbutylalkohol, Isobutylalkohol, Trimethylcarbinol, Isoamylalkohol, Dimethyläthylcarbinol).
3. *Aether der einwertigen Alkohole*: Keine Reaktion (Diäthyläther, Diethyläther).
4. *Ester der einwertigen Alkohole*: Reaktion von den Estern des Propylalkohols an (Essigsäureäthylester, -butylester, -isoamylester, Buttersäureäthylester, -isoamylester, Valeriansäureäthylester, Capronsäureäthylester).
5. *Aldehyde*: Braun- bzw. Graufärbung, bei den meisten mit einem Stich ins Rote (Formaldehyd, Acetaldehyd,  $\beta$ -Oxybutyraldehyd).
6. *Acetale*: Reaktion ähnlich wie bei den Aldehyden (Acetal).
7. *Ketone*: Erst nach einiger Zeit schwache Reaktion infolge Bildung ungesättigter Kondensationsprodukte (Aceton).
8. *Fettsäuren*: Keine Reaktion (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Stearinsäure).
9. *Mehr basische Säuren*: Keine Reaktion (Oxalsäure, Bernsteinsäure).
10. *Oxysäuren*: Keine Reaktion (Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Schleimsäure).
11. *Mehrwertige Alkohole*: Keine Reaktion (Isobutylenglycol, Glycerin, Mannit).
12. *Kohlehydrate*: Keine eigentliche Reaktion, nur Braunfärbung, wie mit Schwefelsäure allein (Arabinose, Dextrose, Laevulose, Saccharose, Rafinose, Dextrin).

### B. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Reaktion (Acetylen, Aethylen, Isobutylen, Diisobutylen, Triisobutylen, 2,4-Dimethylpentadien [2,4]).
2. *Alkohole*: Reaktion (Vinylalkohol, Allylalkohol, 2,4-Dimethylpenten-[3]-ol-[2]).
3. *Aldehyde*: Reaktion (Acrolein, Crotonaldehyd, Citral).
4. *Ketone*: Reaktion (Mesithyloxyd, Phoron).
5. *Säuren*: Keine Reaktion, wenn die Carboxylgruppe der Doppelbindung benachbart ist (Acrylsäure, Crotonsäure), in den übrigen Fällen Reaktion (Oleinsäure).<sup>1)</sup>

### C. Aromatische Verbindungen ohne ungesättigte Seitenketten.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Keine Reaktion (Benzol, Toluol, Cymol<sup>2)</sup>, Reten).
2. *Carbinole*: Reaktion (Salicin, Diphenyläthanol).

<sup>1)</sup> Diese Reaktionsbedingungen sind durch das geringe Beobachtungsmaterial noch nicht völlig sichergestellt, sondern nur wahrscheinlich gemacht.

<sup>2)</sup> Bei Cymol entstand eine geringe Färbung, welche vermutlich von einer Verunreinigung herrührte.

3. *Phenole*: Reaktion, wenn die para-Stelle frei ist (Phenol, Thymol,  $\alpha$ -Naphtol, Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, ortho-Kresol, meta-Kresol); keine Reaktion, wenn die para-Stelle besetzt ist (Hydrochinon, para-Kresol,  $\beta$ -Naphtol,  $\beta\beta$ -Dinaphthol).

4. *Phenoläther*: Reaktion nur, wenn noch eine freie Hydroxylgruppe vorhanden ist (Guajacol); keine Reaktion, wenn alle Hydroxylgruppen veräthert sind (Anisol, Papaverin, Narcotin, Piperonal).

5. *Ester*: Die Ester verhalten sich wie ein Gemisch von Säure und Alkohol (sehr schwache Reaktion bei Salicylsäuremethyl- und -äthylester und bei Gallussäureäthylester, sehr starke Reaktion bei Salicylsäureamylester).

6. *Ketone*: Keine Reaktion (Acetophenon, Benzophenon, Cumarin, Xanthon, Dibenzil).

7. *Säuren*: Im allgemeinen keine Reaktion (Benzoesäure). Bei Phenolsäuren und ihren Estern (siehe oben) tritt eine sehr leichte Rötung auf, wahrscheinlich, indem etwas  $\text{CO}_2$  abgespalten wird und die entstandenen Phenole dann wirken (Salicylsäure, Gallussäure, Tannin).

#### D. Aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Reaktion (Diphenyläthen, 2-Methyl-[4]-benzylpentadien-[2,4], 2,6-Dimethyl-[4]-benzylheptatrien-[2,4,5]).

2. *Carbinole*: Reaktion (2-Methyl-[4]-benzylpenten [3]-ol-[4], 2,6 Dimethyl-[4]-benzylheptadien-[2,5]-ol-[4]).

3. *Phenole*: Reaktion (Eugenol, Isoeugenol, Anethol). Bei Isoeugenol und Anethol tritt schon mit Schwefelsäure allein eine prachtvolle Rotfärbung auf, bei Eugenol eine Orangefärbung.

4. *Alkohole*: Braunrote Färbung (Zimmtalkohol).

5. *Aldehyde*: Reaktion, nach einiger Zeit bräunlich werdend (Zimmtaldehyd).

6. *Säuren*: Keine Reaktion (Zimmtsäure).

#### E. Hydroaromatische Verbindungen.

##### I. Gesättigte.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Keine Reaktion (Menthan).

2. *Einwertige Alkohole*: Reaktion (Menthol).

3. *Mehrwertige Alkohole*: Keine Reaktion (Inosit).

4. *Ketone*: Keine Reaktion (Menthon).

##### II. Ungesättigte.

1. *Kohlenwasserstoffe*: Reaktion (Pinen, Limonen, Sylvestren, Harzöl).

2. *Ketone*: Reaktion (Carvon, Thujon).

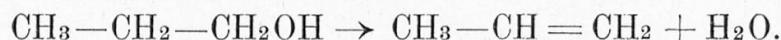
3. *Säuren*: Reaktion (Abietinsäure).

<sup>1)</sup> Diese Reaktionsbedingungen sind durch das geringe Beobachtungsmaterial noch nicht völlig sichergestellt, sondern nur wahrscheinlich.

### F. Basen.

Keine Reaktion (Anilin, meta- und para-Phenylendiamin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Phenylhydracin).<sup>1)</sup>

Wir sehen, dass die Reaktion vor allem eintritt bei den ungesättigten Kohlenwasserstoffen und den einwertigen Alkoholen aller Körperklassen, nicht aber bei den mehrwertigen Alkoholen, noch bei den Oxysäuren. Schon daraus lässt sich erkennen, dass die Hydroxylgruppe als solche nicht reagiert. Die Reaktion der Alkohole ist in jeder Beziehung analog derjenigen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Wie schon *Mylius* (l. c.) vermutete und wie später genauer ausgeführt wird, wirken die Alkohole auch nur in der Weise, dass sie durch die Schwefelsäure in ungesättigte Kohlenwasserstoffe überführt werden nach dem Schema:



Weder die mehrwertigen Alkohole, noch die Oxysäuren können in dieser Weise zerfallen; deshalb reagieren sie auch nicht. Bei den ungesättigten Verbindungen scheint eine der Doppelbindung benachbarte Carboxylgruppe die Reaktion zu verhindern (Acrylsäure, Crotonsäure, Zimtsäure), eine entfernter stehende Carboxylgruppe scheint hingegen nicht zu stören (Oleinsäure).

Wir können über den Eintritt der Reaktion folgende allgemeine Sätze aufstellen:

Die Reaktion tritt ein:

- a) Mit allen ungesättigten Verbindungen und solchen, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter den gewählten Reaktionsbedingungen in ungesättigte übergehen. Ausnahme: Bei den ungesättigten Säuren scheinen diejenigen nicht zu reagieren, bei welchen die Carboxylgruppe der Doppelbindung benachbart ist;<sup>2)</sup>
- b) Mit Aldehyden. Die Färbung ist grau; daneben ist meist noch eine rote Färbung vorhanden;
- c) Mit Phenolen, wenn die para-Stelle frei ist.

Die Reaktion der ungesättigten Verbindungen geht in ganz anderer Weise vor sich, als diejenige der Aldehyde und diese wieder in anderer, als die der Phenole.

### III. Reaktionsweise der Phenole.

Die Reaktion der Phenole ist altbekannt. Nach *Liebermann* und *Schwarzer*<sup>3)</sup> bildet sich Aurin oder Pararosolsäure durch Einwirkung von

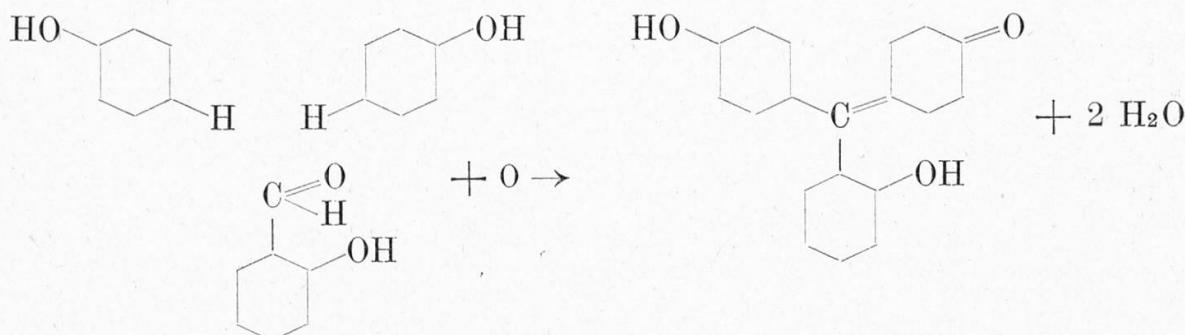
<sup>1)</sup> Absichtlich wurde die Farbe der Reaktion bei den verschiedenen Körpern nicht genauer angegeben, da dieselbe nach den zufälligen äussern Bedingungen selbst bei ein und demselben Körper oft von orange nach bläulich-rot hin variieren kann.

<sup>2)</sup> Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass auch andere Gruppen eine ähnliche hindernde Wirkung ausüben wie die Carboxylgruppe. Es fehlt in dieser Richtung noch an Beobachtungsmaterial.

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 1876, 9, 800.

Salicylaldehyd auf Phenol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure. Nach Nietzki<sup>1)</sup> ist die Bildung von Pararosolsäure auf diesem Wege nicht möglich; es muss vielmehr ein in Ortho hydroxylierter isomerer Körper entstehen.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Es findet also gleichzeitig eine Kondensation und eine Oxydation statt.<sup>2)</sup>

Ob die Reaktion der höhern Alkohole bzw. der Olefine mit der Aurinbildung in irgendwelcher Beziehung steht, darüber können nur eingehende Untersuchungen Aufschluss geben. Jedenfalls treten gewisse Unterschiede zwischen den Reaktionen dieser beiden Körperklassen klar zutage.

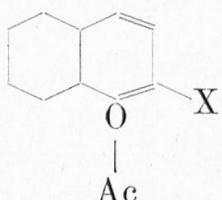
Versetzen wir das Reaktionsprodukt von Phenol und Salicylaldehyd mit Wasser (am besten lassen wir es vorher über Nacht stehen), so geht die rote Farbe in Orangegelb über, die Farbe der freien Rosolsäure; neutralisieren wir jetzt mit Kalilauge, so schlägt sie nochmals um, und zwar in fuchsinrot, die Farbe der Alkalosalze der Rosolsäure.

Ganz anders verhält sich der Körper, welcher aus einem höhern Alkohol und Salicylaldehyd gebildet wird. Versetzen wir diese Lösung vorsichtig mit Wasser, so gewahren wir ein allmähliches Ablassen der Färbung; bei weiterem Wasserzusatz verschwindet sie vollständig. Auch beim Alkalischmachen bleibt die Lösung farblos. Wird die durch Wasserzusatz eben entfärbte Lösung mit Schwefelsäure versetzt, so erscheint die Farbe wieder, um bei erneutem Wasserzusatz wieder zu verschwinden. Die Färbung ist also nur beständig in Säure von einer bestimmten Konzentration an. In ganz analoger Weise verhalten sich die Oxoniumsalze, z. B. die durch ge-

<sup>1)</sup> Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Auflage, pag. 157.

<sup>2)</sup> Hier ergibt sich auch eine Erklärung für die von Kreis (Chem. Ztg., 1908, **32**, 149) mitgeteilte Beobachtung, dass unreine Marken von Salicylaldehyd mit Schwefelsäure Rotfärbungen erzeugen, auch wenn keine höhern Alkohole zugegen sind. Da der Salicylaldehyd synthetisch dargestellt wird durch Erhitzen von Phenol mit Chloroform und Natronlauge, so enthalten die nicht weiter gereinigten Marken stets eine gewisse Menge Phenol, welche dann beim Versetzen mit Schwefelsäure die Rotfärbung erzeugt. Das Phenol lässt sich in solchen Produkten leicht erkennen, wenn man den Salicylaldehyd mit konzentrierter Bisulfitlösung schüttelt. Nach einem Stehen, wenn die Bisulfitverbindung sich ausgeschieden hat und der Geruch nach schwefliger Säure schwächer geworden ist, tritt der Geruch nach Phenol deutlich hervor. Uebrigens lohnt es sich sehr, sich solchen unreinen Salicylaldehyd selbst über die Bisulfitverbindung zu reinigen, da das reine Produkt («Kahlbaum») mehr als zehnmal so teuer ist wie das unreine.

eignete Kondensation von Salicylaldehyd mit Aldehyden und Ketonen von Decker und v. Fellenberg<sup>1)</sup> hergestellten Phenopyryliumsalze vom Typus



Daraus lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit schliessen, dass auch die Produkte der *Komarowsky*-Reaktion als Oxoniumsalze aufzufassen sind, wenn schon ein strikter Beweis zu dieser Annahme vorläufig fehlt.

#### IV. Die Verdünnung des Reaktionsproduktes.

Durch die Hypothese von der Oxoniumnatur des *Komarowsky*-Reaktionsproduktes gelangten wir zu einer wichtigen Verbesserung der Methode. Ganz allgemein lassen sich ja kolorimetrische Vergleichungen besser in verdünnten als in konzentrierten Lösungen vornehmen.

Da nun die Oxoniumsalze in Säuren von einer bestimmten Konzentration an beständig sind, so ergibt sich als geeignetes Verdünnungsmittel eine Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt und zwar stellte es sich heraus, dass ein Gemisch gleicher Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser, entsprechend einer Säure von ca. 62 %, sehr gute Dienste leistet. Dieser Zusatz von verdünnter Säure hat aber nicht nur den Vorteil, die Lösungen zu verdünnen, sondern er bewirkt auch einen gewissen Ausgleich in der Färbung.

Wird die Reaktion nach *Komarowsky* oder *Kreis* ausgeführt, so entsteht neben der roten Färbung noch ein gelber Ton, welcher um so intensiver ist, erstens, je mehr überschüssiger Salicylaldehyd, zweitens, je mehr Aethylalkohol vorhanden ist. Salicylaldehyd allein gibt in alkoholischer Lösung mit Schwefelsäure eine rein gelbe Färbung, wie folgende Versuche zeigen.

Je 7 Tropfen einer 1 % igen alkoholischen Salicylaldehydlösung werden mit 3 cm<sup>3</sup> Alkohol von 98 %, bzw. 30 %, bzw. mit Wasser und mit 6 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt und die Färbung beobachtet.

1. in Alkohol von 98 % intensive Gelbfärbung,
2. »     »     » 30 % ziemlich starke Gelbfärbung,
3. » Wasser . . . kaum sichtbare Färbung.

Bei der nächsten Versuchsreihe sind alle Proben mit derselben Menge Amylalkohol, Salicylaldehyd und Schwefelsäure angesetzt, nur der Alkohol-  
halt der Lösungen variiert. Der Salicylaldehyd ist in nur geringem Ueberschuss vorhanden.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges., 1907, **40**, 3815, Lieb. Ann. Chem., 1907, **356**, 281; 1908, **364**, 1.

**Färbung**

4.	in Alkohol von 98 %	orangegegelb
5.	»      »      » 80 %	orangegegelb
6.	»      »      » 60 %	orange
7.	»      »      » 40 %	rötlich orange
8.	»      »      » 20 %	rosa
9.	»      »      » 10 %	rosa mit einem Stich ins Blaue
10.	»      »      » 1 %	rosa, noch bläulicher.

Je mehr Alkohol zugegen ist, desto mehr zieht die Farbe nach Gelb hin. Die Versuchsreihe zeigt den grossen Wert der *Kreis'schen* Modifikation, mit Lösungen von nur 30 % Alkohol zu arbeiten. Trotz dieser Verbesserung wird man aber gelbliche Färbungen erhalten, wenn wenig höhere Alkohole und ein entsprechend grösserer Ueberschuss an Salicylaldehyd vorhanden ist. Ein Fehler braucht dadurch nach den bisherigen Verfahren nicht zu entstehen, da sowohl *Komarowsky* wie *Kreis* stets eine Anzahl von Typlösungen von verschiedenem Gehalt herstellen. In der untersuchten Lösung und dem zugehörigen Typ herrschen dann ähnliche Verhältnisse.

Der störende Einfluss des Salicylaldehydes wird nun durch die oben angeführte Verdünnung mit Schwefelsäure 1 : 1 vollständig beseitigt. In den Versuchen 1—3 erhält man auf diese Weise farblose Lösungen, in den Versuchen 4—10 unter sich gleiche, rote Färbungen. Wir können daher mit einem einzigen Typ auskommen, weil der mehr oder weniger grosse Ueberschuss an Salihylaldehyd nun keinen Einfluss auf die Färbung mehr ausübt. Wir verdünnen jeweilen das Reaktionsprodukt, welches aus 10 cm<sup>3</sup> Branntwein und 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird, nach  $\frac{3}{4}$ -ständigem Stehen mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1 : 1.

Die Vergleichungen wurden stets im Colorimeter vorgenommen und zwar wurde hauptsächlich der vorzügliche Apparat von *Duboscq* benutzt, bei welchen die Flüssigkeitsschichten beliebig eingestellt werden können. Immerhin leidet dieser Apparat mit der Zeit beträchtlich unter den schwefelsauren Lösungen; die Gefässe beginnen allmählich, undicht zu werden. Auch ist das Colorimeter nicht sehr bequem zu reinigen; zudem ist sein Preis recht hoch. Deshalb wurde in der Folge ein neues, vollständig säuredichtes Colorimeter konstruiert, welches in der nächsten Arbeit beschrieben wird.

Der Einfluss, welchen die Verdünnung mit Schwefelsäure 1 : 1 auf die Intensität der Reaktion ausübt, wurde durch folgende Versuche festgestellt:

10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 0,2 % Isobutylalkohol und 0,1 % Salicylaldehyd in 30 % igem Alkohol werden mit 20 cm<sup>3</sup> konzentrierter Schwefelsäure versetzt und nach  $\frac{3}{4}$ -ständigem Stehen mit 50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1 : 1 verdünnt. 10 cm<sup>3</sup> dieser Lösung werden successive mit je 10 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1 : 1 weiter verdünnt; die Lösungen werden mit einander verglichen.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Schwefelsäure 1 : 1, zu 10 cm <sup>3</sup> der Lösung zugesetzt . . . . .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Intensität in % der ursprünglichen Färbung ausgedrückt . . . . .	100	97	96	94	92	86	85	85	84	82
Intensität in ‰ Isobutylalkohol . . . . .	0,2	0,194	0,192	0,188	0,184	0,172	0,170	0,170	0,168	0,164

Bei der allerstärksten Verdünnung, einer 10 mal stärkeren, als gewöhnlich vorgenommen wird, tritt ein Verlust von 18% ein, in unserem Falle beträgt derselbe aber nur 0,032‰ Isobutylalkohol. Diese Versuche zeigen, dass bei der gewählten Verdünnungsschwefelsäure ein geringer Verlust eintreten kann, wenn so ausserordentlich verdünnt wird, wie in dieser Versuchsreihe. In der Regel wird man jedoch den Typ und die Lösung von unbekanntem Gehalt in gleicher Weise verdünnen; dadurch kommt dieser Fehler nicht zur Beobachtung. Mit der Verdünnung entsprechend Versuch 1 wird der Zweck, die Färbung des Salicylaldehydes auszuschalten, schon erreicht.

Die allmähliche Abnahme der Intensität ist aber nicht nur eine Funktion der Verdünnung, sondern auch der Zeit, daher ist die Vergleichung stets unmittelbar nach der Verdünnung vorzunehmen.

Eine mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung scheidet allmählich Farbstoff aus und bekommt dabei einen eigentümlichen, grauen Ton; die Farbe erscheint dadurch heller. Eine Lösung hatte beispielsweise nach 9 Stunden 20% ihrer Intensität verloren. Deshalb ist es unbedingt notwendig, bei jedem Versuch, bezw. jeder Versuchsreihe gleichzeitig einen Typ auszusetzen. Die Abnahme findet dann in beiden Lösungen gleichmässig statt; der Fehler wird dadurch aufgehoben.

## V. Einfluss der Temperatur auf die Reaktion.

Der Verlauf der Reaktion ist in hohem Grade abhängig von der Temperatur. Bei höherer Temperatur erhält man im allgemeinen eine stärkere Färbung, als bei niedrigerer Temperatur. Als Wärmequelle dient die Aktionswärme, die durch Mischen von verdünntem Alkohol mit Schwefelsäure entsteht. Je geringere Mengen der beiden Lösungen verwendet werden, desto grösser ist der Wärmeverlust durch Ausstrahlung, desto schwächer wird die Intensität der Reaktion. Ebenso nimmt die Wärmeausstrahlung mit der Grösse des verwendeten Gefäßes zu.

Folgende Versuche wurden mit einer 30% Alkohol enthaltenden Lösung von Isobutylalkohol + Salicylaldehyd in Kölbchen von 100 cm<sup>3</sup> Inhalt ausgeführt und nach ¾ Stunden verglichen.

	Intensität
1. 10 cm <sup>3</sup> der Lösung + 20 cm <sup>3</sup> Schwefelsäure	1
2. 5 » » » + 10 » »	0,53
3. 2,5 » » » + 5 » »	0,13

Nr. 2 ist gelbstichiger als 1, Nr. 3 ist direkt orange gefärbt. Wird der Versuch Nr. 3 im Reagensglas ausgeführt, so fällt er nicht so tief aus, wie hier im 100 cm<sup>3</sup> Kölben.

Da Wasser und Alkohol sich nicht in gleicher Weise erwärmen, wenn man sie mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, müssen die zu vergleichenden Proben stets in Lösungen von ungefähr gleichem Alkoholgehalt vorgenommen werden, sei es in 30 % igem oder schwächerem Alkohol.

Ueber die Erwärmung von Wasser und Alkohol bei Schwefelsäurezusatz wurden folgende Versuche in 100 cm<sup>3</sup> Kölben ausgeführt.

			Anfangs- Temperatur	Höchste Temperatur
1.	10 cm <sup>3</sup> absoluter Alkohol	+ 20 cm <sup>3</sup> konz. Schwefelsäure	20	90°
2.	10 » Alkohol v. 30 Vol. %	+ 20 » » »	20	110°
3.	10 » Wasser	+ 20 » » »	20	120°

Ein wesentlich höherer Alkoholgehalt als 30 % ist zu vermeiden, da die Reaktionstemperatur sonst nicht genügend steigt.

Es wurde nun untersucht, nach welcher Zeit die Reaktion ihr Maximum erreicht. Die Reaktion wurde wie oben mit Isobutylalkohol vorgenommen.

	<b>Zeitdauer</b>	<b>Intensität</b>
1.	15 Minuten	0,96
2.	30       »	1,0
3.	45       »	0,90

Nach 30 Minuten ist das Maximum für Isobutylalkohol erreicht, dann nimmt die Farbstärke allmählich wieder etwas ab; zugleich wird auch die Färbung etwas unreiner.

Nun wurde geprüft, ob es vielleicht günstiger sei, das Reaktionsprodukt kürzere Zeit im Wasserbade zu erwärmen und dann abzukühlen. Versuch 1 wurde zum Vergleich bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

Durch Erwärmen im Wasserbad erhält man somit schon nach 10 Minuten eine etwas intensivere Färbung als nach dem üblichen Verfahren. Nun wissen wir aber noch nicht, wie lange im Wasserbade erhitzt werden muss, um die höchsten Werte zu erhalten. Wir erhitzen 6 Isobutylalkohol

<sup>1)</sup> Es ist nicht zu befürchten, dass durch das 10 Minuten lange Erhitzen der wässerig-alkoholischen Lösung im Wasserbad ein Verlust durch Verdampfen eintrete. Beim Wägen einer Probe vor und nach dem Erhitzen auf der Hornwage wurde keine Gewichtsabnahme konstatiert. Das Wasser wird sogleich als Hydratwasser von der Schwefelsäure aufgenommen, der Alkohol verbindet sich teilweise zu Aethylschwefelsäure; in welcher Weise aber der Rest des Alkohols von der Lösung zurückgehalten wird, dürfte schwer zu erklären sein.

enthaltende Proben in von 5 zu 5 Minuten steigender Zeitdauer im Wasserbade, kühlen rasch ab, verdünnen und vergleichen die Färbungen im Colorimeter.

Zeitdauer des Erwärmens in Minuten	5	10	15	20	25	30
Intensität . . . . .	0,9	1,0	0,99	0,96	0,91	0,82

Das Maximum wird nach 10 Minuten erreicht; von da an beginnen die Färbungen einen grauen Ton anzunehmen und schwächer zu werden. Man sieht daraus, dass zwei Vorgänge sich zu gleicher Zeit in den Lösungen abspielen, die Entstehung der Färbung und der Zerfall derselben. Die Färbung wird nur bei höherer Temperatur hervorgerufen; sie verträgt aber diese höhere Temperatur nicht und geht darin allmählich zugrunde. Bei Isoamylalkohol finden ähnliche Erscheinungen statt, jedoch wird das Maximum dort schon nach 6 Minuten erreicht; die Reaktion kommt überhaupt etwas schneller zum Vorschein als bei Isobutylalkohol.

Leider mussten wir darauf verzichten, das Erhitzen im Wasserbade für unsere Methode definitiv anzunehmen, so angenehm es gewesen wäre im Hinblick sowohl auf die kürzere Zeitdauer wie auf den geringeren Schwefelsäureverbrauch, da Propylalkohol, ein wesentlicher Bestandteil der alkoholischen Getränke, unter diesen Bedingungen nur missfarbige, zu schwache Reaktionen liefert.<sup>1)</sup>

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, dass die Reaktion stets mit derselben Menge der alkoholischen Flüssigkeit ( $10 \text{ cm}^3$ ) und stets in gleich grossen Gefässen vorgenommen werden muss, und dass die Versuchslösung und der Typ annähernd gleichen Alkoholgehalt aufweisen müssen.

## VI. Versuche mit verschiedenen aromatischen Aldehyden.

Es ist von vornherein nicht ausgeschlossen, dass andere aromatische Aldehyde Reaktionsprodukte liefern, welche gegen Schwefelsäure beständiger sind, als diejenigen mit Salicylaldehyd. Wenn sich die Färbung bei längerem Erwärmen im Wasserbade nicht weiter veränderte, so wäre Hoffnung vorhanden, das Maximum der Reaktionsdauer für sämtliche in Betracht kommenden höheren Alkohole durch Versuche festzustellen und diese Zeitdauer dann als Regel anzunehmen. Von diesem Gesichtspunkte aus wurden eine Anzahl aromatischer Aldehyde näher untersucht. Daneben war es auch von Interesse, die Färbungen, die mit den verschiedenen Aldehyden erzielt werden, zu vergleichen.

*Furfurol*, mit welchem sich *Mylius* und *Udránsky* eingehend beschäftigt haben, eignet sich nicht für unsere Zwecke, da ein Ueberschuss dieses

<sup>1)</sup> Es wurden auch Versuche unternommen, um das günstigste Mengenverhältnis zwischen der alkoholischen Flüssigkeit und der Schwefelsäure festzustellen. Dieses Verhältnis liegt nicht weit ab von dem von *Kamarowsky* angegebenen, 11 Teile alkoholischer Lösung (10 Teile Branntwein + 1 Teil Salicylaldehyd) + 20 Schwefelsäure. Da wir bedeutend grössere Mengen Salicylaldehyd nehmen, beziehen wir denselben stets in die alkoholische Lösung ein und verwenden 1 Teil Salicylaldehyd enthaltende Lösung + 2 Teile Schwefelsäure.

Körpers graue Färbungen erzeugt. Ohne einen Ueberschuss lassen sich aber quantitative Untersuchungen nicht durchführen.

*Benzaldehyd* gibt orangefarbene Färbungen, die bedeutend heller sind, als jene mit Salicylaldehyd. Ausserdem ist er auch ungeeignet wegen seiner leichten Oxydierbarkeit, während Salicylaldehydlösungen sich monatelang in angebrochenen Flaschen halten.

*Salicylaldehydäthyläther* und

*Piperonal* geben ähnliche Färbungen, wie Benzaldehyd.

*Vanillin* gibt ähnliche Färbungen, wie Salicylaldehyd. In gleicher Weise, wie oben für Salicylaldehyd angegeben, wurden eine Anzahl Reagensglasversuche im Wasserbad mit Isoamylalkohol ausgeführt.

Zeitdauer des Erwärmens in Minuten	5	10	15	20	25	30
Intensität . . . . .	0,26	0,47	0,66	0,82	0,89	1,0

Nach 30 Minuten ist das Maximum immer noch nicht erreicht; ein gewisser grauer Unterton macht sich aber trotzdem bemerkbar. Die Farbbildung dauert hier also sehr lange, während die Farbenzerstörung nebenhergeht.

*Ortho-Vanillin*. Dieser gelb gefärbte Aldehyd löst sich in Schwefelsäure mit gummigutgelber Farbe, welche beim Verdünnen zitronengelb wird. Schon deshalb eignet er sich für unsere Zwecke nicht. Seine Färbungen mit Isoamylalkohol sind bräunlichrot.

Zeitdauer des Erwärmens in Minuten	5	10	15	20	25	30
Intensität . . . . .	0,3	0,45	0,60	0,77	0,83	1,0

Auch hier ist die Reaktion nach einer halben Stunde noch nicht beendet.

*Para-Oxybenzaldehyd* färbt sich mit Schwefelsäure allein gar nicht. Er gibt ausserordentlich klare, reine Färbungen, welche gegen Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur anscheinend durchaus beständig sind. Jedoch kam auch hier die Reaktion mit Amylalkohol während einer Stunde noch nicht zu Ende. Die stetige Zunahme lässt erkennen, dass das Maximum noch längst nicht erreicht ist.

Zeitdauer des Erhitzen in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	65
Intensität . . . . .	0,2	0,34	0,45	0,67	0,77	0,89	0,96	1,0	1,16

Die Reaktion verläuft mit keinem der untersuchten Aldehyde so günstig, wie mit Salicylaldehyd. Die einen geben keine vorteilhaften Färbungen, bei den andern kommt die Reaktion während langer Zeit nicht zu Ende. Deshalb muss der Salicylaldehyd für die quantitativen Bestimmungen beibehalten werden.

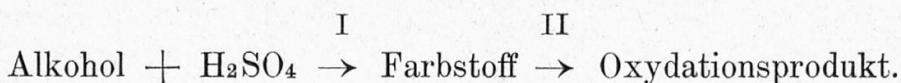
## VII. Die Wirkungsweise der Alkohole.

Das eigentümliche Verhalten einiger aromatischer Aldehyde, beim Erhitzen im Wasserbade mit Lösungen höherer Alkohole und Schwefelsäure Färbungen zu geben, welche während langer Zeit zunehmen, wurde an

para-Oxybenzaldehyd näher studiert. Die durch langes Erhitzen mit diesem Aldehyd erhaltenen Färbungen sind bedeutend intensiver, als mit Salicylaldehyd. Dies schien darauf hinzudeuten, dass in den Lösungen neben den höheren Alkoholen ein Körper reagiere, welcher sich beim Erhitzen fortwährend bilde.

Wird para-Oxybenzaldehyd in wässriger Suspension mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so bleibt die Lösung farblos. Wird aber 30%iger Alkohol auf gleiche Weise behandelt, so tritt eine sehr leichte, in dünner Schicht kaum sichtbare Rötung auf, welche sich, wenn die Lösung einmal erkaltet ist, nicht weiter verändert. Erwärmst man aber die Lösung im Wasserbade, so wird die Rotfärbung allmählich immer intensiver. Durch Erhitzen auf 160—180° kann man in kurzer Zeit äusserst starke Reaktionen erhalten, welche diese Temperatur sehr leicht ertragen. Methylalkohol reagiert in derselben Weise. Propylalkohol und Normalbutylalkohol geben an und für sich äusserst schwache Reaktionen; erwärmen wir aber ihre wässrige Lösung mit para-Oxybenzaldehyd und Schwefelsäure, so treten auch hier sehr starke Reaktionen auf. Wir kommen somit zu dem bemerkenswerten Resultat, dass nicht nur die höhern, sondern alle Alkohole mit para-Oxybenzaldehyd reagieren. Es ist nun nicht anzunehmen, dass sich Salicylaldehyd prinzipiell anders verhält als para-Oxybenzaldehyd. Der Unterschied liegt vielmehr nur darin, dass die Färbungen mit Salicylaldehyd in der Hitze weniger beständig sind als die mit para-Oxybenzaldehyd. Bei der Reaktionstemperatur bildet sich aus Aethylalkohol und Salicylaldehyd wohl auch eine geringe Menge Farbstoff, infolge dieser erhöhten Temperatur wird er aber gleich oxydiert ohne überhaupt sichtbar zu werden.

Wir können uns diesen Vorgang im Schema folgendermassen darstellen:

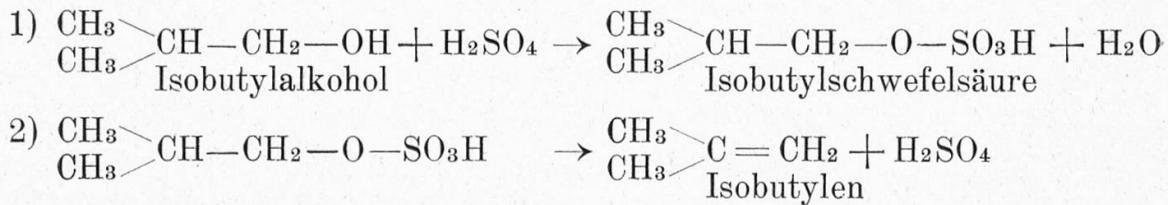


Beide Vorgänge sind von der Temperatur und der Zeit abhängig, Vorgang I daneben noch von der Natur des Alkohols.

Bei Salicylaldehyd findet für Methyl- und Aethylalkohol Vorgang II schneller statt als I, folglich tritt keine sichtbare Reaktion auf. Auch durch Erhitzen des Reaktionsproduktes können wir zu keinem Resultate gelangen; wenn schon dadurch die Reaktion I beschleunigt wird, so trifft dies doch auch für II zu, sodass II seinen Vorsprung vor I beibehält. Bei den höhern Alkoholen, von Propylalkohol an, findet I in viel stärkerem Masse statt als II, deshalb werden die Rotfärbungen sichtbar.

Bei den Reaktionsprodukten des para-Oxybenzaldehydes findet nun im Gegensatz zu Salicylaldehyd der Vorgang II überhaupt nicht oder nur in ganz untergeordnetem Masse statt, sodass die gesamte nach I entstehende Färbung sichtbar wird. Erwärmen wir, so wird Vorgang I beschleunigt und die Reaktionen werden stärker, bis sie ihr Maximum erreicht haben.

Schon *Mylius* (l. c.) vermutete, dass bei der Furfurolreaktion nicht die höhern Alkohole selbst reagieren, sondern ungesättigte Verbindungen, welche aus ihnen durch Wasserabspaltung entstehen. Unsere Versuche bestätigen die Vermutungen von *Mylius* vollkommen. Die Schwefelsäure bildet mit den Alkoholen zuerst Alkylschwefelsäuren und weiter durch Schwefelsäureabspaltung daraus Olefine; erst diese reagieren mit den aromatischen Aldehyden. Als Beispiel diene der Isobutylalkohol.



Die Olefinbildung findet nun bei den verschiedenen Alkoholen nicht mit derselben Leichtigkeit statt; die einen erfordern dazu höhere Temperaturen als die andern. Während im allgemeinen die unsymmetrischen Alkohole leichter zerfallen, widerstehen die normalen bedeutend höhern Temperaturen. Normalbutyl- und Propylalkohol geben eine äusserst schwache Reaktion, weil sie bei unsren Versuchsbedingungen nur eine sehr kleine Menge Butylen- bzw. Propylen abspalten. Dass Aethylalkohol beim Erwärmen mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure bereits bei Wasserbadtemperatur geringe Mengen von Aethylen abspaltet, ist eine Tatsache, welche noch unbekannt zu sein scheint.

Man könnte nun noch vermuten, dass vielleicht nicht die Olefine reagierten, sondern die Alkylschwefelsäuren. Eine solche Vermutung kann durch folgende Punkte widerlegt werden:

1. Von den Alkylschwefelsäuren reagieren nur Abkömmlinge der höhern Alkohole, nicht aber Aethylschwefelsäure mit Salicylaldehyd.
  2. Die Olefine geben äusserst intensive Färbungen.<sup>1)</sup>
  3. Wird ein Olefin, z. B. Diisobutylen, mit Salicylaldehyd oder para-Oxybenzaldehyd und konzentrierter Salzsäure zusammengebracht, so entsteht eine rote Färbung. Die höhern Alkohole selbst reagieren jedoch mit Salzsäure nicht im geringsten, ebenso wenig die Alkylschwefelsäuren. Die Kondensation von Olefin + Salicylaldehyd zum Farbstoff erfolgt also schon durch das schwächere Kondensationsmittel Salzsäure. Dass die höhern Alkohole und die Alkylschwefelsäuren nicht reagieren, röhrt daher, dass die Salzsäure nicht genügt, sie zu Olefinen zu kondensieren. Wenn wir die farblose Lösung von Amylalkohol oder Amylschwefelsäure in konzen-

<sup>1)</sup>) Wenn man die Reaktion mit Aethylen machen will, leitet man dieses Gas am besten in eine zirka 100° warme Lösung des aromatischen Aldehydes in Schwefelsäure. Para-oxybenzaldehyd reagiert hierbei bedeutend schneller als Salicylaldehyd. Die Reaktionsträgheit des letztern scheint ihren Grund im dem früher besprochenen gelben Körper zu haben, welchen dieser Aldehyd mit Schwefelsäure bildet. Diese gelbe Verbindung muss nun offenbar zuerst zerlegt werden, bevor das Aethylen mit dem Salicylaldehyd reagieren kann.

trierter Salzsäure mit Phosphorpentoxyd versetzen, so färbt sie sich rötlich, da dies Kondensationsmittel imstande ist, Amylen zu bilden.

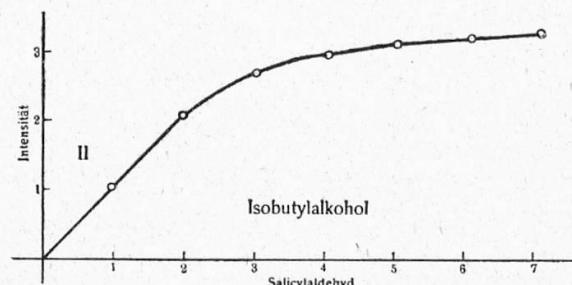
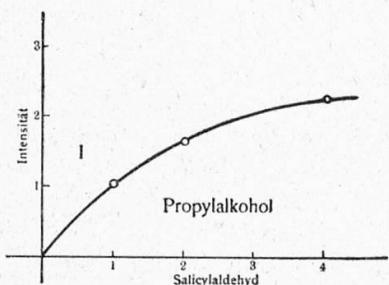
Hierdurch ist es bewiesen, dass die Farbenreaktion nicht durch die höhern Alkohole direkt, sondern erst durch daraus entstehende ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet wird.

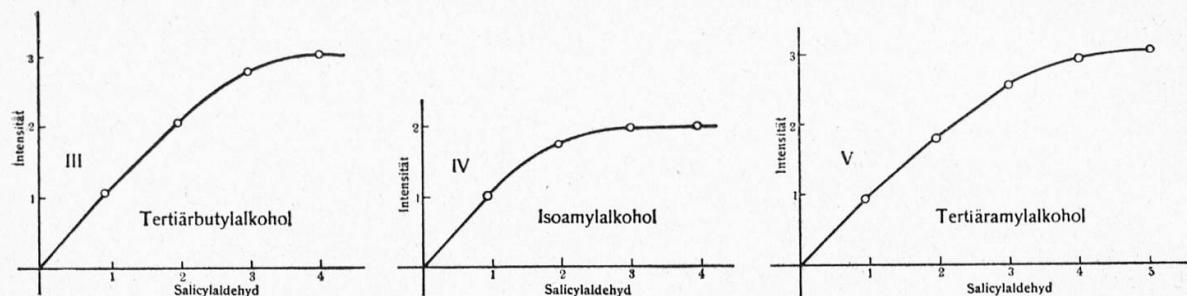
### VIII. Die Mengenverhältnisse zwischen Salicylaldehyd und den höhern Alkoholen.

Um einen Anhaltspunkt darüber zu gewinnen, wie viel Salicylaldehyd ein Branntweindestillat bedarf, um die stärkste Färbung zu liefern, wurden eine Anzahl reiner höherer Alkohole mit steigenden Mengen dieses Aldehydes in Reaktion gebracht und die Färbungen miteinander verglichen. Das Gemisch von höherem Alkokol und Salicylaldehyd wurde stets auf 30 Vol.-% Alkohol gebracht. Die Reaktion wurde wie gewohnt mit 10 cm<sup>3</sup> dieses Gemisches ausgeführt und, wie früher angegeben, verdünnt. Die einzelnen Glieder jeder Versuchsreihe wurden sofort nach der Verdünnung mit einander verglichen. Dabei bezeichnete man die Intensität, die durch 1 Mol. Salicylaldehyd auf 1 Mol. des höhern Alkohols hervorgerufen wurde, mit 1.

Propylalkohol			Isobutylalkohol			Tertiärbutyl-alkohol			Isoamylalkohol			Tertiäramyl-alkohol			
0,60 gr im Liter = 0,01 Molekularäquivalent		0,37 gr im Liter = 0,005 Molekularäquivalent		0,37 gr im Liter = 0,005 Molekularäquivalent		0,88 gr im Liter = 0,01 Molekularäquivalent		0,44 gr im Liter = 0,005 Molekularäquivalent							
Moleküle		Moleküle		Moleküle		Moleküle		Moleküle		Moleküle		Moleküle		Moleküle	
Alkohol	Aldehyd	Inten-	sität	Alkohol	Aldehyd	Inten-	sität	Alkohol	Aldehyd	Inten-	sität	Alkohol	Aldehyd	Inten-	sität
1	1	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	2	1,6		1	2	2,0	1	2	2,0	1	2	1,7	1	2	1,8
—	—	—		1	3	2,6	1	3	2,7	1	3	1,9	1	3	2,6
1	4	2,2		1	4	2,8	1	4	2,9	1	4	1,9	1	4	2,9
				1	5	3,0							1	5	3,1
				1	6	3,1									
				1	7	3,2									

Tragen wir die Moleküle Salicylaldehyd, die zu einem Molekül des höhern Alkohols zugesetzt wurden, als Ordinaten, die erhaltenen Intensitäten als Abscissen ein, so erhalten wir folgende Kurven:





In allen fünf Versuchsreihen ist das erste Glied orangegelb gefärbt. Mit steigendem Salicylaldehydzusatz werden die Färbungen röter, dann blaustichiger, bis sie ihr Maximum nach Blau hin erreicht haben. Dies Maximum in der Nüance fällt zusammen mit dem Maximum in der Intensität. Die gelbstichigen Färbungen, welche mit einer ungenügenden Menge Salicylaldehyd auftreten, haben Ähnlichkeit mit den früher erwähnten, welche bei zu niedriger Temperatur und mit jenen, welche durch einen Ueberschuss an Salicylaldehyd erzeugt werden. Jedoch gehen nur die letzteren beim Verdünnen mit Schwefelsäure 1 : 1 in rein rote Färbungen über. Die endgültigen Farbnüancen sind bei den verschiedenen Alkoholen verschieden. Eine je stärkere Reaktion ein Alkohol gibt, desto blaustichiger ist die Färbung seiner Reaktion.

Betrachten wir unsere Kurven, so fällt uns auf, dass die maximalen Intensitäten bei den gewählten Versuchsbedingungen stets annähernd ein Vielfaches von 1 sind, und zwar bei Propyl- und Isoamylalkohol 2, bei Isobutyl-, Tertiärbutyl- und Tertiäramylalkohol 3. Es könnte danach scheinen, als ob sich 1 Molekül eines Alkohols mit 2 bzw. 3 Molekülen Salicylaldehyd verbinden würde. Dies ist jedoch nicht der Fall; die erhaltenen ganzen Zahlen beruhen auf einem reinen Zufall. Vergleichen wir die Kurven mit den angewendeten Mengen der höhern Alkohole, so gewahren wir, dass Propyl- und Isoamylalkohol, bei welchen die grösste Menge, nämlich 0,01 Molekularäquivalent genommen wurde, die niedrigsten Kurven geben, also scheinbar 2 Mol. Salicylaldehyd benötigen. Die drei andern Alkohole, bei welchen nur 0,005 Molekularäquivalent verwendet wurde, geben Kurven, nach denen scheinbar 3 Mol. Salicylaldehyd verbraucht werden. In den verdünnteren Lösungen ist also ein grösserer Ueberschuss an Aldehyd nötig, als in den konzentrierteren. Dies Verhalten wird uns verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass die aus den Alkoholen entstehenden Olefine reagieren. Die meisten niedern Olefine sind Gase und auch die höhern sieden bei Temperaturen, welche vielfach unter der Reaktionstemperatur ( $110^\circ$ ) liegen. Es ist somit die Möglichkeit vorhanden, dass ein Teil dieser Gase entweicht. Um dies zu verhindern, muss soviel Salicylaldehyd in der Lösung sein, dass gleichsam jedes Molekül des Olefins abgefangen wird, bevor es entweichen kann. Dies lässt sich nur bei einer ziemlich bedeutenden Konzentration des Salicyldehydes ganz erreichen.

## IX. Reaktion in verschiedenen Konzentrationen.

Um die Reaktion in verschiedenen Konzentrationen zu studieren, genügte es, die im Kapitel V angegebene Methode anzuwenden, welche darin besteht, dass  $2,5 \text{ cm}^3$  der den höhern Alkohol und den Salicylaldehyd enthaltenden Lösung mit  $5 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt werden.

Lösungen von Isobutylalkohol, welche  $1\%$  bis hinab zu  $0,05\%$  und daneben die Menge Salicylaldehyd enthalten, welche 1—5 Molekülen entspricht, werden in Reaktion gebracht.

	gr Isobutylalkohol im Liter				
	1	0,5	0,2	0,1	0,05
Mol. Salicylaldehyd	Intensität				
1	1	1	1	1	1
2	1,8	1,9	2,3	3,6	2
3	2,3	2,5	3,2	4,5	3,8
4	2,4	2,6	3,7	5,4	4,6
5	2,4	2,6	4,2	5,6	5,5

Die Zahlen der verschiedenen Vertikalkolonnen sind nicht mit einander vergleichbar, da sie sich stets auf ihr erstes Glied beziehen. In den beiden ersten Kolonnen wird das Maximum der Intensität mit 4 Mol Salicylaldehyd erreicht; in den übrigen Kolonnen bleibt eine stark steigende Tendenz auch mit 5 Mol bestehen. In der 4. und 5. Kolonne sind alle Glieder stark gelbstichig, ein Zeichen, dass sie noch weit von ihrem Höhepunkt entfernt sind.

Es werden nun die vierten Glieder jeder Reihe, entsprechend 1 Mol. Isobutylalkohol + 4 Mol. Salicylaldehyd, mit einander verglichen.

Isobutylalkohol im Liter	Gefunden	Verlust	Verlust in % der vor-
			%
1	1	0	0
0,5	0,5	0	0
0,2	0,181	0,019	9,5
0,1	0,064	0,036	36
0,05	0,016	0,034	68

Lösungen bis zu  $0,5 \text{ gr}$  im Liter geben also die höchsten Intensitäten, wenn 4 Mol Salicylaldehyd auf 1 Mol Isobutylalkohol verwendet werden. Bei einer zehnmal verdünnteren Lösung haben wir unter diesen Bedingungen schon 68 %, entsprechend  $0,043 \text{ gr}$  im Liter, Verlust.

Wir wiederholen die letzte Versuchsreihe, indem wir 8 Mol Salicylaldehyd auf 1 Mol Isobutylalkohol nehmen.

Isobutylalkohol im Liter	Gefunden	Verlust	Verlust in % der vor- handenen Menge
gr	gr	gr	%
0,5	0,5	0	0
0,2	0,2	0	0
0,1	0,1	0	0
0,05	0,03	0,02	40

Mit 8 Mol findet nur noch in der stärksten Verdünnung ein Verlust statt und wir dürfen wohl annehmen, dass er auch verschwinden wird, wenn wir einen noch grösseren Ueberschuss an Salicylaldehyd verwenden. Es werden deshalb zwei Versuche mit 15 und 20 Mol Salicylaldehyd vorgenommen:

1. Mit 15 Mol Salicylaldehyd.

Isobutylalkohol im Liter	Gefunden	Verlust	Verlust in % der vor- handenen Menge
gr	gr	gr	%
0,1	0,1	0	0
0,05	0,042	0,008	16

2. Mit 20 Mol Salicylaldehyd.

Isobutylalkohol im Liter	Gefunden	Verlust
gr	gr	gr
0,1	0,1	0
0,05	0,05	0

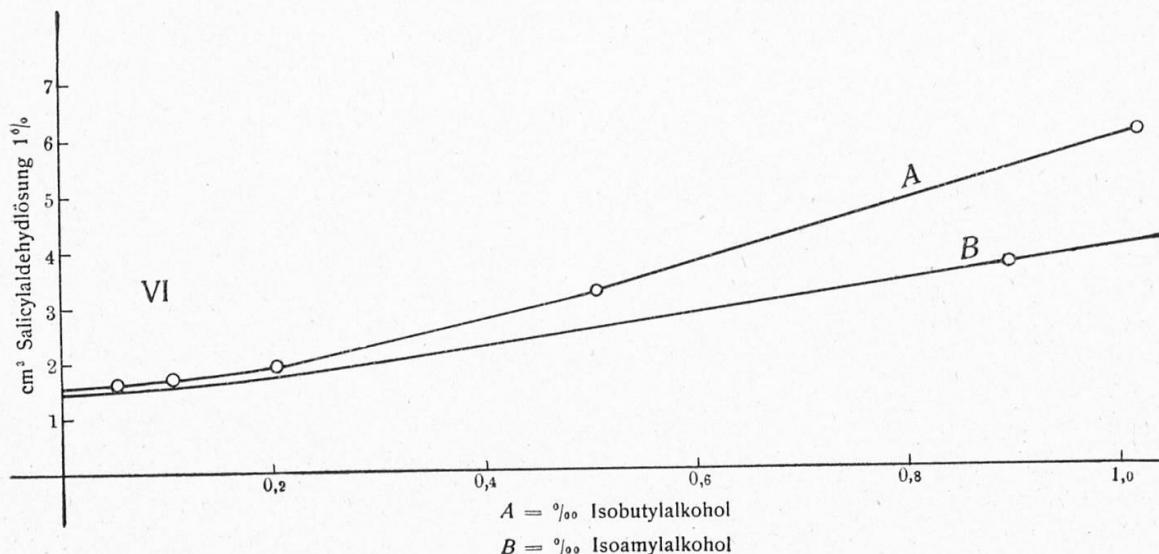
Bei 0,05 gr Isobutylalkohol im Liter braucht man also zirka 20 Mol Salicylaldehyd, um die Reaktion quantitativ zu gestalten.

Die notwendige Menge Salicylaldehyd richtet sich somit nicht nur nach der absoluten Menge des höhern Alkoholes, sondern auch nach seiner Konzentration.

Die für 10 cm<sup>3</sup> Isobutylalkohol notwendigen Mengen sind:

Konzentration an Isobutylalkohol	Mol Salicylaldehyd	gr Salicylaldehyd auf 10 cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> Salicylaldehyd- lösung 1 %
1 %	4	0,066	6,6 cm <sup>3</sup>
0,5 %	4	0,033	3,3 »
0,2 %	6	0,0198	2,0 »
0,1 %	10	0,0165	1,65 »
0,05 %	20	0,0165	1,65 »

Diese Verhältnisse lassen sich durch Kurve VI A wiedergeben:



Man erkennt daraus, dass auch für die geringsten Mengen noch zirka 1,6 cm<sup>3</sup> Salicylaldehyd notwendig sind.

Bei Isoamylalkohol liegen die Verhältnisse günstiger. Wie die Kurve IV zeigt, genügen bei 0,88 gr des Alkohols im Liter schon 3,66 cm<sup>3</sup> Aldehyd (= 3 Moleküle). Wenn wir danach die Kurve VI B konstruieren, deren Steilheit ganz willkürlich angenommen wird, so ergeben sich für 10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 1 % zirka 4 cm<sup>3</sup> Salicylaldehydlösung.

Treten wir nun der Frage näher, welche Mengen Salicylaldehyd notwendig sind, um in Spirituosen auch bei einem Maximalgehalte an höhern Alkoholen die höchste Farbintensität zu erzielen.

Als obere Grenze der höheren Alkohole wird für Cognac und Rum zirka 3 %, bezogen auf absoluten Alkohol, gelten können. Da die Reaktion nach Kreis in 30 % igem Alkohol gemacht wird, so würde der so verdünnte Branntwein 0,9 Vol.-%, oder zirka 0,7425 Gewichts-% enthalten. Als Amylalkohol berechnet, erfordern 10 cm<sup>3</sup> einer solchen Lösung zirka 3 cm<sup>3</sup> einer 1 % igen Salicylaldehydlösung. Die Menge, welche Kreis (l. c.) empfiehlt, 0,5 cm<sup>3</sup> auf 5 cm<sup>3</sup> Branntwein, ist also in vielen Fällen entschieden zu gering. Ob diese Menge in Industriespritzen stets genügt, entzieht sich unserer Erfahrung.

## X. Grenze der Wahrnehmbarkeit der Reaktionsfarbe.

Isobutylalkohol gibt von allen untersuchten Alkoholen die stärkste Reaktion. 10 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 0,05 gr im Liter = 0,0005 gr werden in Reaktion gebracht und auf 200 cm<sup>3</sup> verdünnt. Diese Lösung lässt, in einer 1 cm<sup>3</sup> Pipette von 4 mm Dicke, die rote Färbung bei einer Schichthöhe von 2 mm, entsprechend 0,04 cm<sup>3</sup>, noch eben deutlich erkennen.

Es verhalten sich 200 : 0,0005 = 0,04 : X

$$X = \frac{0,04 \cdot 0,0005}{200} = 0,000001$$

Die Färbung, welche aus 0,0 000 001 gr Isobutylalkohol entstanden ist, lässt sich demnach noch eben wahrnehmen.

## XI. Vergleichung der Reaktionsstärke verschiedener höherer Alkohole unter einander und mit einem Cognacotyp.

Die verwendeten Alkohole sind die reinen Produkte der Firma Kahlbaum; nur bei Isobutylalkohol wurde von einem gewöhnlichen Handelsprodukt ausgegangen. Die Körper wurden alle noch einer genauen fraktionierten Destillation unterworfen. Bei dem Isobutylalkohol war diese Operation äusserst langwierig; es dauerte einige Wochen, bis schliesslich ein reines Produkt von konstantem Siedepunkt erhalten wurde. Dasselbe gab auch eine bedeutend stärkere Farbenreaktion, als die übrigen Fraktionen, welche abfielen. Der Isoamylalkohol ist bekanntlich durch fraktionierte Destillation von dem ihm anhaftenden optisch aktiven Amylalkohol, dem Aethylmethylcarbincarbinol, nicht zu trennen. Wohl aber kann die Trennung durch fraktionierte Kristallisation der Bariumsalze der Amylschwefelsäuren ausgeführt werden. Diese Trennung wurde versucht. Als Kriterium für die Reinheit der Fraktionen diente unsere Reaktion, da der aktive Amylalkohol eine intensivere Färbung erzeugt als der inaktive. Die amylschwefelsauren Salze geben die Reaktion in ähnlicher Weise wie die Alkohole selbst. Als aus dem amylschwefelsauren Barium der Alkohol wieder abgespalten wurde, zeigte es sich, dass die Reinigung doch nicht genügend gewesen war. Während der ursprüngliche Alkohol eine Drehung von — 0,73° im 100 mm-Rohr zeigte, ergab der gereinigte immer noch eine solche von — 0,36°. Die Frage, auf welche es uns hier ankam, konnte aber trotzdem gelöst werden; es zeigte sich, dass die beiden Produkte eine sehr ähnliche Farbenreaktion gaben. Es werden somit auch Amylalkohole verschiedener Herkunft, welche etwas mehr oder weniger der aktiven Komponente enthalten, sich in bezug auf die Reaktion recht ähnlich verhalten müssen.

Um die verschiedenen höhern Alkohole mit einander zu vergleichen, wurden vorerst Lösungen von je 1 gr zu einem Liter 30 %igem Aethylalkohol hergestellt. Der gleichzeitig damit verglichene Cognacotyp, welcher 2 Vol.% höhere Alkohole, bezogen auf absoluten Alkohol, enthält, stammt aus dem eidgenössischen Alkoholamt. Laut persönlicher Mitteilung von Herrn *Enz* wurde er aus italienischem Weinsprit nach dem Ergebnis der Fuselbestimmung nach *Röse* genau auf 2 % eingestellt. Verfasser hat nicht unterlassen, die Bestimmung nochmals vorzunehmen in Fuselröhren, welche selber durch Einwägen von Quecksilber auf das genaueste kalibriert worden waren. Da der Branntwein bei 15° einen Gehalt von 29,85 statt 30 Vol.% Alkohol zeigte, wurde auch der Vergleichsalkohol auf diese Stärke eingestellt. Die geringe Differenz von 0,15 % Alkohol röhrt ohne Zweifel davon her, dass unser Thermoalkoholometer mit demjenigen des Alkoholamtes nicht genau übereinstimmt. Dass dadurch aber kein Fehler in der Fuselbestim-

mung bedingt wird, vorausgesetzt, dass der Vergleichsalkohol genau gleich eingestellt wird, ergibt sich aus dem Resultat der Bestimmung. Es wurden 1,99 ‰ höhere Alkohole gefunden in schöner Uebereinstimmung mit dem Befunde des Alkoholamtes.

Da die 2 ‰ sich auf absoluten Alkohol beziehen, enthält die Lösung in 30% igem Alkohol in Wirklichkeit nur  $0,3 \cdot 2 = 0,6$  Vol.‰. Um die Farbenreaktionen mit entsprechenden Mengen durchzuführen, werden von den höhern Alkoholen zur Reaktion verwendet je 3 cm<sup>3</sup> Lösung 1 ‰ + 2,5 cm<sup>3</sup> Salicylaldehyd 1 % + 2 cm<sup>3</sup> Alkohol 30 % + 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser, vom Cognactyp 5 cm<sup>3</sup> Lösung 2 Vol.‰ + 2,5 cm<sup>3</sup> Salicylaldehyd 1 % + 2,5 cm<sup>3</sup> Wasser.

Diese Lösungen werden auf die übliche Weise zur Reaktion gebracht.

Die Zahlen der höhern Alkohole lassen sich jedoch noch nicht direkt mit dem Cognactyp vergleichen, da sie sich auf Gewichtspromill beziehen. Daher wird die Umrechnung in Volumpromill vorgenommen.

Die Intensitäten wurden aus praktischen Gründen auf den reinen (Methyläthylcarbincarbinol enthaltenden) Handelsamylalkohol, vom Siedepunkt 128 bis 132°, bezogen und nicht auf den über das amylschwefelsaure Barium gereinigten. Es geschah dies, weil in den in der Literatur sich findenden Analysen in der Regel die Trennung der beiden Isomeren nicht vorgenommen worden ist.

Man erhält folgende Intensitäten, bezogen auf Amylalkohol = 100:

Name	Formel	Intensität für	
		Gewichts ‰	Volum ‰
1. Normalpropylalkohol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	9,5	9,3
2. Isopropylalkohol . .	CH <sub>3</sub> > CH-OH CH <sub>3</sub>	6,4	6,2
3. Normalbutylalkohol.	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	6,8	6,8
4. Isobutylalkohol . .	CH <sub>3</sub> > CH-CH <sub>2</sub> -OH CH <sub>3</sub>	305,9	296,5
5. Tertiärbutylalkohol .	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C-OH CH <sub>3</sub>	85,7	85,8
6. Isoamylalkohol . . (gereinigt)	CH <sub>3</sub> > CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH CH <sub>3</sub>	95,1	95,1
7. Amylalkohol . . . (reines Handelsprodukt)	Nº 6 + CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> > CH-CH <sub>2</sub> -OH CH <sub>3</sub>	100,0	100,0
8. Tertiäramylalkohol .	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> -C-CH <sub>2</sub> -OH CH <sub>3</sub>	102,2	102,2
9. Cognacfuselöl . . .	—	—	148,2

Die Färbung ist bei den Alkoholen mit schwacher Intensität gelbstichig; ungefähr proportional mit dem Ansteigen der Farbstärke wird sie blaustichiger, wie aus folgender Reihenfolge hervorgeht (vergl. Kap. VII):

Isopropylalkohol (am gelbstichigsten)		unter sich recht ähnlich; sehr viel gelbstichiger als die folgenden
Normalpropylalkohol . . . . .		
Normalbutylalkohol . . . . .		
Tertiäramylalkohol . . . . .		
Amylalkohol, Sdp. 128—132° . . .		
Tertiärbutylalkohol	gleich	wenig Unterschied
Isoamylalkohol (gereinigt) }		
Cognacfuselöl . . . . .		wenig Unterschied, bedeutend blaustichiger als die übrigen
Isobutylalkohol (am blaustichigsten).		

Von sehr eingehenden Cognacanalysen scheinen bis jetzt nur zwei ausgeführt worden zu sein, die eine von *Ordonneau* durch Destillation von 3 hl eines unverfälschten, 25 Jahre alten Cognacs, die andere von *Morin* durch Verarbeitung von 92 Liter eines 5 Jahre alten reinen Cognacs. Daneben führen wir eine Analyse eines von *Claudon* und *Morin* durch Vergähnung von 100 kg Rohrzucker mit rein gezüchteter Weinhefe erhaltenen Branntweins an.<sup>1)</sup>

	Cognac Ordonneau in 1 hl gr	Cognac Morin in 1 hl gr	Rohrzucker- branntwein <i>Claudon</i> und <i>Morin</i> aus 100 kg Rohrzucker gr
Aldehyd . . . . . . . . . .	3	Spur	Spur
Aethylalkohol . . . . . . . .	—	50 837	50 615
Acetal . . . . . . . . . .	35	—	—
Essigäther . . . . . . . . . .	35	—	—
Normalpropylalkohol . . . . .	40	27,17	2,0
Normalbutylalkohol . . . . .	218,6	—	—
Isobutylalkohol . . . . . . . .	0	6,25	1,5
Amylalkohol . . . . . . . .	83,8	190,21	51,0
Hexylalkohol . . . . . . . .	0,6	—	—
Heptylalkohol . . . . . . . .	1,5	—	—
Ester der Propionsäure, Buttersäure und Capronsäure . . . . .	3,0	—	—
Furfurol und Basen . . . . .	—	2,19	0
Basen . . . . . . . . . .	4,0	—	—

<sup>1)</sup> Diese Analysen sind der ausgezeichneten Arbeit von *Windisch* «Ueber die Zusammensetzung der Branntweine» entnommen; Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte, 1893, 8, 184 u. ff.

	Cognac Ordonneau in 1 hl gr	Cognac Morin in 1 hl gr	Rohrzucker- branntwein Claudon und Morin aus 100 kg Rohrzucker gr
Oenantäther . . . . .	4,0	—	—
Aetherisches Weinöl . . . . .	—	7,61	2,0
Essigsäure . . . . .	—	Spur	0
Buttersäure . . . . .	117,4	Spur	0
Isobutylenglycol } mit übergerissen	—	2,19	0
Glycerin . . . . .	—	4,38	0
Terpen vom Sdp. 178° . . . . .	1,2	—	—

Die auffallende Tatsache, dass der von *Ordonneau* untersuchte Cognac Normalbutylalkohol enthält, wurde von *Claudon* und *Morin* zuerst bestritten. Diese beiden Autoren untersuchten dann das von *Ordonneau* abgeschiedene Cognacfuselöl selbst und stellten fest, dass in der Tat eine grosse Menge Normalbutylalkohol vorhanden war neben wenig Isobutylalkohol. Auf 100 gr höheren Alkohole wurden gefunden

	von Claudon und Morin g	von Ordonneau g
Normalpropylalkohol . . . . .	11,9	11,1
Isobutylalkohol . . . . .	4,5	0
Normalbutylalkohol . . . . .	49,3	63,8
Amylalkohol . . . . .	34,4	24,5

«Die Erklärung für das Vorkommen des Normalbutylalkohols wurde darin gefunden, dass der Wein, aus welchem der Cognac destilliert war, fehlerhaft gewesen war. Derselbe enthielt den sehr verbreiteten *Bacillus butylicus*, welcher den Zucker und das Glyzerin des Weines unter Bildung von Normalbutylalkohol zersetzt. Durch die Gegenwart des Normalbutylalkohols wird auch die Bildung einer grossen Menge Buttersäure (117,4 gr im Hektoliter Cognac) erklärt, welche *Ordonneau* fand.» (*Windisch* l. c.)

Dass Normalbutylalkohol im Cognac vorkommen kann, interessiert uns insofern, als dieser Alkohol, wie aus unserer Tabelle hervorgeht, eine äusserst schwache Farbenreaktion gibt. Man könnte daher erwarten, dass ein solcher Cognac eine schwächere Farbenreaktion gebe, als nach einer Bestimmung der höhern Alkohole nach *Röse* hervorgeht.

Bekanntlich wird nach der Methode von *Röse* nicht die Gesamtheit der höhern Alkohole ausgeschüttelt, sondern es gelangt je nach der grössern oder geringern Löslichkeit eines Alkohols im Wasser bezw. 30%igem Alkohol eine geringere oder grössere Menge desselben in das Chloroform. Von Alkoholen mit höherem Molekulargewicht wird mehr vom Chloroform auf-

genommen, als von solchen mit niederm Molekulargewicht, von Alkoholen mit gerader Kohlenstoffkette mehr als von solchen mit verzweigter Kette. Sell<sup>1)</sup> hat für eine ganze Reihe von Körpern die Zunahme der Steighöhe des Chloroforms, bezogen auf gleiche Volumina, bestimmt. Wir führen einige dieser Zahlen hier an. Wenn die Steighöhe für Amylalkohol = 100 gesetzt wird, so beträgt sie für

	Vor der Destillation mit KOH	Nach der Destillation mit KOH
Acetaldehyd . . . . .	27	0
Furfurol . . . . .	87	13
Acetal . . . . .	63	33
Normalpropylalkohol . . . . .	33	33
Isopropylalkohol . . . . .	13	13
Normalbutylalkohol . . . . .	57	57
Isobutylalkohol . . . . .	50	50
Amylalkohol . . . . .	100	100

Berechnen wir nun nach den beiden uns zur Verfügung stehenden Cognacanalysen, welche Werte einerseits nach Röse, anderseits nach der Farbenreaktion erhalten werden müssen.

Bei dem Cognac von Morin ergeben:

	nach Röse	nach der Farbenreaktion
27,17 gr = 32,0 cm <sup>3</sup> Propylalkohol	32,0 · 0,33 = 10,6	32,0 · 0,93 = 3,0
6,25 gr = 7,8 cm <sup>3</sup> Isobutylalkohol	7,8 · 0,5 = 3,9	7,8 · 2,97 = 23,2
190,21 gr = 230,6 cm <sup>3</sup> Isoamylalkohol	230,6 · 1 = 230,6	230,1 · 1 = 230,6
	270,4	245,1
oder 1		0,91
oder —		1,0

Bei dem Cognac von Ordonneau<sup>2)</sup> ergeben:

	nach Röse	nach der Farbenreaktion
11,9 gr = 14,9 cm <sup>3</sup> Normalpropylalkohol	14,9 · 0,33 = 4,9	14,9 · 0,93 = 1,4
4,5 gr = 5,6 cm <sup>3</sup> Isobutylalkohol	5,6 · 0,5 = 2,8	5,6 · 2,97 = 16,6
49,3 gr = 59,2 cm <sup>3</sup> Normalbutylalkohol	59,2 · 0,57 = 23,7	52,2 · 0,104 = 4,0
34,4 gr = 41,7 cm <sup>3</sup> Amylalkohol	41,7 · 1,0 = 41,7	41,7 · 1,0 = 41,7
	121,4	73,1
oder 1		0,60
oder —		1,0

<sup>1)</sup> Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte 1888, 4, 154.

<sup>2)</sup> Es sind hier die Zahlen angeführt, welche Clauvin und Morin bei diesem Cognac fanden. Das Acetal, welches ja die Chloroformschicht auch vermehrt, ziehen wir hier absichtlich nicht in Rechnung, weil wir diesen Körper unschädlich machen, wie später angeführt wird.

Bei dem normal vergohrenen Cognac wird für 1 Volum höherer Alkohole nach *Röse* 0,91, durch die Farbenreaktion 0,95 berechnet, für den durch *Bacillus butylicus* vergorenen 0,60 bzw. 0,53. Oder 1 Volum, gefunden nach *Röse*, ergibt 1,05 nach der Farbenreaktion bei dem normal, 0,87 bei dem unnormal vergohrenen Produkt.

Um uns zu überzeugen, ob in Wirklichkeit auch diese Zahlen gefunden werden, stellten wir Gemische von höheren Alkoholen nach den beiden Cognacanalysen von *Morin* und *Ordonneau* her und bestimmten die Intensität, bezogen auf Amylalkohol = 1

		berechnet	gefunden
Typ <i>Morin</i> . . . .		0,95	0,96
Typ <i>Ordonneau</i> . . . .		0,53	0,55

Diese völlig genügende Uebereinstimmung zeigt uns, dass die Alkohole in Mischung sich in Bezug auf die Farbenreaktion gleich verhalten, wie die reinen Alkohole; sie geben sowohl in der Färbung, wie in der Intensität das arithmetische Mittel ihrer Komponenten.

Der unnormale Cognac *Ordonneau* ergibt nach den beiden Methoden nur 54—60 % der wirklich vorhandenen höheren Alkohole; die Farbenreaktion gestaltet sich um ein wenig ungünstiger, als bei dem normalen Produkt; immerhin ist der Unterschied recht gering.

Unser Cognactyp vom Alkoholamt verhält sich nun gar nicht so, wie nach diesen Berechnungen erwartet werden sollte. Er gibt die Intensität 1,48 statt 1,05, also eine um ca. 40 % zu hohe Zahl.

Es sind für dieses abweichende Verhalten folgende Ursachen möglich:

1. Es können neben den höhern Alkoholen noch andere Stoffe im Cognac sein, welche die Reaktion liefern.

2. Das Verhältnis der höheren Alkohole unter einander kann ein anderes sein, als dasjenige, welches wir unserer Rechnung zugrunde gelegt haben, sei es, dass der von *Morin* untersuchte Cognac oder unser Cognactyp nicht normal zusammengesetzt ist, oder dass die Analyse von *Morin* die beanspruchte Genauigkeit nicht besitzt.

## XII. Prüfung der Cognacbestandteile in Bezug auf die Farbenreaktion.

Die im Cognac vorkommenden Körper wurden der Hauptsache nach daraufhin geprüft, ob sie mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure Färbungen liefern (vergl. auch Kap. II). Die Säuren, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, sowie die Aethylester dieser Säuren gaben ein negatives Resultat. Die Ester der höhern Alkohole reagieren, und zwar genau so stark wie die in ihnen vorhandenen Alkohole. Dies wurde folgendermassen festgestellt: 50 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 1% Essigsäure-Isoamylester in 10 % igem Alkohol wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> 30 % iger Kalilauge 1/2 Stunde am Rückflusskühler erhitzt und destilliert. Die Verseifung

war vollständig, der Geruch nach Amylacetat war ganz verschwunden. Das Destillat ergab genau dieselbe Reaktion, wie die ursprüngliche Lösung. Käuflicher Oenanthäther, zur Hauptsache bestehend aus Pelargon säureäthylester mit etwas Amylester gibt eine schwache Reaktion, entsprechend der geringen Menge des letztern Esters. Isobutylenglycol, welches durch Oxydation von Isobutylen mit Kaliumpermanganat hergestellt wurde, gibt keine Reaktion, ebenso wenig Glycerin. Um die Frage zu prüfen, ob die im Cognac vorhandenen Basen reagieren, wurden folgende Basen geprüft: Anilin, m-Phenyldiamin, p-Phenyldiamin,  $\alpha$ -Naphtylamin, Phenylhydracin, alle mit negativem Erfolg. Zudem wurden 200 cm<sup>3</sup> eines zuverlässigen Cognacdestillates mit etwas Schwefelsäure destilliert. Der Rückstand, welcher die schwefelsauren Basen enthielt, gab keine Reaktion.

Da die bisher untersuchten Terpene alle die Reaktion sehr schön geben, war anzunehmen, dass auch das von *Ordonneau* aufgefondene Terpen des Cognacs reagiere. Trotzdem es nur in sehr geringer Menge vorkommt, (*Ordonneau* fand 1,2 gr in 100 l), konnte es nachgewiesen und der Grössenordnung nach bestimmt werden.

100 cm<sup>3</sup> Saft von frisch ausgepressten, reifen, völlig unverletzten weissen Trauben wurde destilliert, bis 20 cm<sup>3</sup> übergegangen waren; diese wurden noch zweimal durch Destillation angereichert. Mit dem letzten Destillat wurde die Reaktion ausgeführt. Es ist nicht zu befürchten, dass beim Abdestillieren von  $\frac{1}{5}$  der Flüssigkeit noch Terpene im Rückstand verbleiben. In Wasser schwer lösliche Körper, welche mit Wasserdampf flüchtig sind, finden sich meist in den ersten Anteilen des Destillates vor. In der Tat wurde im Rückstand auch kein die Reaktion liefernder Körper mehr festgestellt. Im Liter Traubensaft wurden 0,033 cm<sup>3</sup> Terpen gefunden, bezogen auf Amylalkohol. Die Berechnung als Amylalkohol hat insofern einige Berechtigung, als ein daraufhin geprüftes Terpen, Limonen, eine von Amylalkohol nicht stark abweichende Intensität gab. Die gefundene Menge stimmt mit dem Befunde von *Ordonneau* ziemlich gut überein. Uebrigens ist der Gehalt an Terpenen in den Trauben ein wechselnder. In einer weniger feinen Qualität Trauben fand sich eine geringere Menge davon vor. Die Menge Terpen im Cognac ist in allen Fällen so gering, dass sie auf die Bestimmung der höhern Alkohole keinen merkbaren Einfluss ausübt.

Eine Körperklasse, welche bei unsren Untersuchungen sehr in Betracht fällt, sind die Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde geben mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure intensive Reaktionen, welche sich aber von den Färbungen der übrigen Körper wesentlich unterscheiden. Mit para-Oxybenzaldehyd reagieren die fetten Aldehyde nicht; schon darin zeigt sich ein prinzipieller Unterschied in ihrer Wirkungsweise. Die Färbung, welche Acetaldehyd mit Salicylaldehyd liefert, ist rot; sie hat aber daneben einen eigentümlichen, grauen Ton, welcher durch einen in feiner Suspension schwebenden Körper hervorgerufen wird. Wenn man das mit ziemlich konzentrierten Lösungen erhaltene Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt, schei-

det sich dieser Körper aus. Er ist amorph und äusserst wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aceton, Eisessig, Paraffin. Wenn man das Reaktionsprodukt in dünner Schicht im Kolorimeter betrachtet, so tritt der rote Ton vollständig zurück; man sieht nur eine olivgrüne, graue Färbung. In geringer Menge einem höhern Alkohol zugesetzt, bewirkt Acetaldehyd eine bedeutende Verstärkung der Färbung und zugleich eine Veränderung der Nuance von rot nach blau hin. Um diese Verhältnisse genauer kennen zu lernen, wurde eine Lösung von 1 g Acetaldehyd in 1 l Wasser hergestellt durch Wägen des Aldehydes im zugeschmolzenen Röhrchen und Oeffnen des Röhrchens unter Wasser.

Man versetzte nun gleiche Mengen Isoamylalkohol mit steigenden Mengen Acetaldehyd 1%, füllte auf dasselbe Volumen auf und verglich die damit erzeugten Färbungen mit der Färbung des reinen Amylalkohols.

1 g Amylalkohol	= Intensität 1,0
1 g » + 0,033 g Acetaldehyd	= » 1,176
1 g » + 0,067 g »	= » 1,282
1 g » + 0,123 g »	= » 1,562

Für 1 Gewichtsteil Acetaldehyd ergibt sich danach im Mittel die Intensität 4,7, wenn Amylalkohol = 1. Die Färbung des Acetaldehydes lässt sich nicht direkt mit derjenigen irgend eines höhern Alkohols vergleichen.

Ein ähnliches Verhalten, wie die Aldehyde, zeigen die Acetale, Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Alkoholen. Acetal, Aethylidendiäthyläther, gibt eine starke Farbenreaktion, jedoch eigentümlicherweise nicht ganz in der Art, wie Acetaldehyd, sondern bedeutend weniger grau; die Farbe ist heller und reiner und in dünner Schicht recht blaustichig. Die Stärke der Reaktion ist 1,02, bezogen auf gleiche Gewichtsteile Amylalkohol. Nach dem Molekulargewicht, Acetaldehyd = 44, Acetal = 118, sollte man die Intensität 1,75 erwarten. Ausser an der Farbe erkennt man auch hieran, dass Acetal nicht in genau derselben Weise reagiert, wie Acetaldehyd.

### XIII. Die Zerstörung der Terpene und Aldehyde.

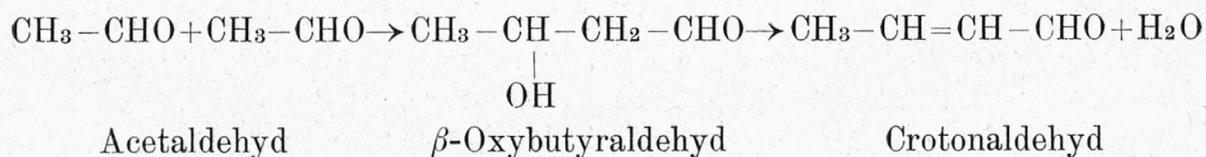
Wie wir gesehen haben, reagieren ausser den höhern Alkoholen nur die Terpene, Aldehyde und Acetale von den bekannten Branntweinbestandteilen mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure. Die Terpene kommen für Cognac wenig in Betracht, wohl aber für Rum. Aldehyde finden sich wohl in allen Branntweinen in grösserer oder geringerer Menge vor, am stärksten dürften sie in den Kirschbranntweinen vertreten sein. Bei der Bestimmung der höhern Alkohole nach Röse ist es gebräuchlich, die Aldehyde durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge bei der Verseifung der Ester zu zerstören. Nach Sell (l. c.) wird Acetaldehyd durch einfache Destillation mit Kalilauge für die Rösemethode vollständig unschädlich gemacht. Für die

kolorimetrische Bestimmung genügt jedoch sogar ein längeres Erhitzen mit Natronlauge nicht immer. Wir wählten die Menge Natronlauge, welche *Kreis* angibt (siehe Kap. I), 5 % NaOH, bezogen auf die Menge des Branntweins, in Form von 40 %iger Lösung.

100 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 0,5 % Acetaldehyd in 30 %igem Alkohol werden auf diese Weise behandelt. Beim Kochen mit NaOH färben sie sich intensiv gelb; allmählich scheiden sich Flocken von Aldehydhärt aus. Man destilliert, füllt das hellgelb gefärbte, übelriechende Destillat auf 100 auf und führt die Reaktion damit aus. Es entsteht immer noch eine Färbung. Ihre Intensität wird in ähnlicher Weise festgestellt, wie oben angegeben, durch die Zunahme der Intensität einer Amylalkoholreaktion beim Versetzen mit dem Destillat.

1 g Aldehyd gibt nach der Behandlung mit NaOH die Intensität 0,7 gegenüber 4,7 der Reaktion des ursprünglichen Acetaldehydes. Es bleiben somit 15 % der ursprünglichen Intensität. Es sind aber nicht etwa 15 % des Acetaldehydes unverändert geblieben, sondern die Färbung des Destillates röhrt von Polymerisations- oder Kondensationsprodukten des Acetaldehydes her, von  $\beta$ -Oxybutyraldehyd (Aldol) oder von Crotonaldehyd.

Die Kondensation erfolgt nach dem Schema:



Dass die Umwandlung in den einen oder andern dieser Aldehyde erfolgt ist, ergibt sich aus der Farbe des Reaktionsproduktes.  $\beta$ -Oxybutyraldehyd und Crotonaldehyd liefern unter sich völlig identische Färbungen, welche nicht so grau sind, wie diejenige des Acetaldehydes; der rote Ton herrscht mehr vor. Genau dasselbe sehen wir bei dem Reaktionsprodukt unseres mit Natronlauge erhitzten Aldehydes.

Es ist also unmöglich, grössere Mengen von Aldehyden, wie sie gelegentlich etwa im Rum oder im Kirschwasser vorkommen, durch Erhitzen mit Natronlauge völlig zu zerstören, bzw. für die Farbenreaktion unwirksam zu machen. Somit musste ein anderer Weg gesucht werden, diese Körperklassen zu beseitigen.

Aldehyde werden bekanntermassen durch Silberoxyd zu Fettsäuren oxydiert. Diese Reaktion lässt sich in vorzüglicher Weise anwenden zur Zerstörung der Aldehyde im Cognac. Es ist dabei nicht nötig, Silberoxyd etwa in reinem Zustande zur Einwirkung zu bringen, sondern man versetzt das Branntweindestillat einfach mit Kalilauge und Silbernitrat, erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler und destilliert ab. Man kann dem äussern Ansehen nach leicht feststellen, ob genügend Silbernitrat verwendet wurde. Aus der trüben, braunen Lösung, welche beim Versetzen der alkalischen Lösung mit Silbernitrat entsteht, scheidet sich das Silberoxyd beim Erhitzen sehr schnell in Form eines schwarzen Pulvers aus. Durch die Alde-

hyde wird es nun zu schwammigem, grauem Silber reduziert, auch geringe Ansätze von Silberspiegeln machen sich etwa bemerkbar. Verschwindet das schwarze Silberoxyd vollständig, so ist dies ein Zeichen dafür, dass nicht genügend Silbernitrat verwendet wurde; man unterbricht in diesem Falle das Erhitzen und setzt noch mehr davon hinzu.

100 cm<sup>3</sup> derselben Lösung von 0,5 ‰ Acetaldehyd, welche im vorhergehenden Versuche benutzt worden war, wurden mit 4 cm<sup>3</sup> Kalilauge (30 %) und 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung (17 g im Liter) ½ Stunde am Rückflussküller erhitzt und destilliert. Das Destillat gab keine deutliche Reaktion mehr; die Aldehyde sind vollständig oxydiert worden. Eine leichte Spur einer Rotfärbung entstand immerhin; wie unten gezeigt wird, röhrt sie von dem Aethylalkohol her.

Auch das oben erwähnte, durch Erhitzen von Acetaldehyd mit Natronlauge erhaltene gelbe Destillat lässt sich auf diese Weise mit Silbernitrat reinigen, da die kondensierten Aldehyde ebenso wie Acetaldehyd oxydiert werden; wenn nunmehr destilliert wird, erhält man eine farblose, nahezu geruchlose Lösung, welche die Farbenreaktion nicht mehr liefert.

Durch die Oxydation mit Silberoxyd werden ebenfalls die Terpene quantitativ zerstört. Eine Lösung von 0,5 ‰ Limonen gab nach der Behandlung keine Reaktion mehr.

Selbstverständlich musste auch festgestellt werden, dass das Silberoxyd die höhern Alkohole nicht angreift. Der Versuch wurde mit 1 % igen Lösungen von Isoamyl-, Isobutyl- und Normalpropylalkohol in 30 % igem Alkohol durchgeführt. Bei den ersten beiden wurde vor und nach der Behandlung genau dieselbe Reaktion erhalten, bei Normalpropylalkohol fand eine geringe Verstärkung der Nüance statt, welche ungefähr 20 % der Intensität dieses Alkohols ausmachte und somit 0,02 ‰ Isoamylalkohol entspricht. Es stellte sich heraus, dass der zur Lösung der höhern Alkohole verwendete 30 %ige Alkohol allein diese Verstärkung ebenfalls gibt, wenn er mit Silberoxyd erhitzt worden ist. Bei Isoamyl- und Isobutylalkohol wurde dieser Unterschied nicht wahrgenommen, weil er verhältnismässig gering war.

Man könnte nun annehmen, dass im gewöhnlichen Alkohol eine Verbindung sei, welche durch Oxydation mit Silberoxyd in einen Körper übergehe, welcher die Reaktion liefert. Es ist aber auch möglich, dass der Alkohol einen Stoff enthält, welcher die Oxydation des Salicylaldehydfarbstoffes begünstigt. Wenn dieser Stoff nun durch Silberoxyd zerstört wird, kommt die Reaktion etwas reiner und stärker zur Geltung. Die letztere Annahme scheint der Wahrheit eher zu entsprechen als die erste.

#### XIV. Zerstörung von Acetal.

Acetal wird durch Kochen mit Kalilauge nur wenig angegriffen und auch durch Silberoxyd nicht oxydiert. Nach Sell beträgt die Vermehrung

der Steighöhe des Chloroforms für Acetal vor der Destillation mit Kalilauge 63, nach derselben 33, bezogen auf Amylalkohol = 100.

Es gelingt nun auf einfache Weise, das Acetal in Acetaldehyd und Aethylalkohol zu zerlegen und den Acetaldehyd dann mit Silberoxyd zu oxydieren. Diese Zerlegung gründet sich auf die Unbeständigkeit der Acetale gegen Mineralsäuren.

100 cm<sup>3</sup> einer frisch bereiteten Acetallösung von 1% in 30%igem Alkohol werden mit 1 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure 1:1 versetzt und fünf Minuten stehen gelassen. Diese Zeit genügt zur Spaltung des Acetals. Man neutralisiert nun mit Kalilauge unter Zusatz von 1 Tropfen Phenolphthalein, setzt 4 cm<sup>3</sup> überschüssige Kalilauge (30%) und 50 cm<sup>3</sup> Silbernitrat hinzu und verfährt wie bei Acetaldehyd angegeben. Es tritt im Destillat keine Reaktion ein. Wenn die Behandlung mit Schwefelsäure unterlassen wird, entsteht eine Reaktion von zirka 90% des ursprünglichen Acetal ist in gewöhnlichem Alkohol anscheinend nicht beständig. Wenn die Oxydation mit Silberoxyd (ohne vorhergehende Schwefelsäurebehandlung) einige Stunden nach Herstellung der Lösung vorgenommen wird, erhält man im Destillat nur zirka 60% der Reaktion gegenüber 90% der frisch hergestellten Lösung. Möglicherweise lässt es sich darauf zurückführen, dass *Sell* nach der Kalilaugebehandlung nur etwa 50% der ursprünglichen Chloroformvermehrung erhalten hat. Die Ursache der Unhaltbarkeit der alkoholischen Acetallösung wurde nicht weiter studiert.

#### **XV. Die Unterscheidung einzelner Körperklassen durch die Farbenreaktion.**

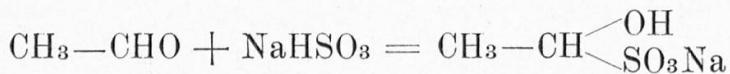
Im Kapitel II dieser Arbeit wurden eine ganze Reihe von Körperklassen angeführt, welche alle mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure Färbungen erzeugen. Auf den ersten Blick könnte man dadurch entmutigt werden und daran verzweifeln, durch diese Reaktion die höheren Alkohole allein zu bestimmen. Die Reaktion leistet aber noch bedeutend mehr. Sie gestattet, richtig angewendet, sogar eine grössere Anzahl von Körperklassen von einander zu unterscheiden. Wir haben bereits gezeigt, wie die Alkohole von ihren Nebenbestandteilen in den Spirituosen getrennt werden können, wie die Aldehyde und Terpene durch Silberoxyd zerstört werden, die Acetale ebenfalls nach vorhergehender Aufspaltung durch Mineralsäuren.

Nun können aber auch die Aldehyde + Acetale von den Terpenen getrennt werden durch Destillation mit Natriumbisulfit.<sup>1)</sup>

Werden 100 cm<sup>3</sup> einer Lösung von 0,2% Acetaldehyd in 30%igem Alkohol mit 5 cm<sup>3</sup> einer 40%igen Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt und nach einer Viertelstunde destilliert, so zeigt das Destillat nur noch eine äusserst geringe, im Reagensglase nur in der Aufsicht wahrnehmbare

<sup>1)</sup> Vergl. *Windisch*, Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte, 1893, 8, 151.

Reaktion, welche, wie gleich gezeigt werden wird, vom Aethylalkohol stammt. Der Acetaldehyd wird quantitativ zurückgehalten als Aethylidenhydrinsulfosäure.



Acetale werden aufgespalten und ebenfalls zurückgehalten. Terpene werden nicht angegriffen, jedoch wird ihre Reaktion nach der Destillation mit Natriumbisulfit nicht unerheblich stärker (um zirka 10 %). Dies röhrt daher, dass bei der gewöhnlichen Ausführung der Reaktion stets ein Teil des Terpens durch die Schwefelsäure oxydiert wird; wenn die Behandlung mit  $\text{NaHSO}_3$  vorgenommen wird, befindet sich schweflige Säure im Destillat und verhindert die Oxydation. Auch bei Propylalkohol wird durch zugesetzte  $\text{SO}_2$  eine reinere, stärkere Reaktion erhalten. Ja sogar ganz reiner Aethylalkohol gibt eine ganz leichte Färbung, während bei Amylalkohol eine Zunahme der Intensität nicht beobachtet werden kann, da sie im Verhältnis zur Gesamtreaktion zu gering ist. Die oben erwähnte leichte Reaktion im Destillat des Acetaldehydes lässt sich auf die Reaktion des Aethylalkohols zurückführen (vergl. auch Kapitel VII). Man nähert sich hier der Reaktionsweise des para-Oxybenzaldehydes, indem die Oxydation ausgeschlossen wird. Wenn man die getrennte Bestimmung der Aldehyde und Terpene vornehmen will, muss man auch zu der ursprünglichen Flüssigkeit etwas  $\text{SO}_2$  zusetzen, um unter gleichen Bedingungen zu arbeiten. Es wäre nicht zu empfehlen, etwa in allen Fällen schweflige Säure zuzusetzen, da gerade die leichte Oxydation wünschenswert ist, da sie die Reaktion des Aethylalkohols unschädlich macht.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal verschiedener Körperklassen wurde in der Vorbehandlung mit Brom gefunden. Brom wird bekanntlich von allen ungesättigten Verbindungen addiert. Die Olefine verlieren dadurch ihren Charakter als solche und reagieren nicht mehr mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure; ebenfalls die Phenole werden unwirksam gemacht. Eigentümlicherweise nimmt aber bei den Terpenen und den übrigen ungesättigten hydroaromatischen Verbindungen sowie bei den gesättigten hydroaromatischen Alkoholen die Intensität nach der Brombehandlung stark zu, ein Verhalten, für welches vorläufig jede Erklärung fehlt. Aldehyde werden in bezug auf die Reaktion nicht verändert, Alkohole ebenfalls nicht. Bei der Ausführung der Reaktion muss auf besondere Weise vorgegangen werden. Ein Ueberschuss an Brom darf nicht vorhanden sein, da dadurch der Salicylaldehyd unwirksam gemacht würde. Man zerstört deshalb das überschüssige Brom durch eine ungesättigte Verbindung, welche selbst die Reaktion nicht gibt. Solche Körper finden sich unter den ungesättigten Säuren der Fettreihe, bei welchen die Carboxylgruppe der Doppelbindung benachbart ist (vergl. Kap. II). Speziell die Crotonsäure, als das zugänglichste Glied dieser Reihe, eignet sich vorzüglich.

Man verfährt folgendermassen:

In die zu prüfende Lösung giesst man aus einer nur teilweise mit gesättigtem Bromwasser gefüllten Flasche etwas Bromdampf, sodass die Lösung deutlich gelbbraun erscheint. Nach 15 Minuten bringt man einige Kriställchen Crotonsäure dazu und schwenkt um, bis die Lösung farblos ist. Der Ueberschuss an Crotonsäure ist ganz unschädlich. Man setzt nun Salicylaldehyd und Schwefelsäure hinzu und vergleicht die entstandene Reaktion mit der Reaktion der ursprünglichen Lösung.

Zur Unterscheidung einzelner Körperklassen möge folgendes Schema dienen:

*Höhere Alkohole* geben die Reaktion vor und nach dem Erhitzen mit Silberoxyd und vor und nach der Brombehandlung mit gleicher Intensität. Vor und nach der Destillation mit Bisulfit ist sie ebenfalls gleich, wenn zu der nicht destillierten Lösung etwas SO<sub>2</sub> zugegeben wird.

*Olefine* werden sowohl durch Silberoxyd, wie durch Brom zerstört. Durch längere Behandlung mit Bisulfit werden sie zu Grenzkohlenwasserstoffen reduziert. Das Destillat gibt dann die Reaktion nicht mehr.

*Terpene* werden durch Silberoxyd zerstört, durch Brom wird die Intensität der Reaktion erhöht. Bisulfit verstärkt die Reaktion ein wenig durch Verhinderung der Oxydation.

*Aldehyde* werden durch Silberoxyd zerstört, nicht aber durch Brom. Bei der Destillation mit Bisulfit bleiben sie im Rückstand. Aldehyde reagieren im Gegensatz zu allen andern untersuchten Körperklassen nicht mit para-Oxybenzaldehyd.<sup>1)</sup>

*Acetale* werden durch Silberoxyd erst nach der Aufspaltung mit Mineralsäure zerstört; im übrigen verhalten sie sich wie Aldehyde.

*Phenole* werden durch Brom zerstört. Bei der Neutralisation mit Natronlauge und nachfolgender Destillation bleiben sie im Rückstand.

*Ungesättigte Fettsäuren* (Oelsäure) werden durch Brom nicht zerstört.<sup>2)</sup> Durch Neutralisation mit NaOH oder Soda und nachfolgender Destillation bleiben sie im Rückstand.

Dieses Kapitel soll noch eingehender bearbeitet werden. Immerhin dürften diese Resultate dem analytischen Chemiker schon jetzt wichtige Anhaltspunkte geben bei der Identifizierung vieler Verbindungen. Bei Mischungen verschiedener Körperklassen komplizieren sich die Erscheinungen natürlich in manigfacher Weise.

<sup>1)</sup> Dies bezieht sich in erster Linie auf Acetaldehyd und seine Homologen, sowie auf seine Kondensationsprodukte Aldol und Crotonaldehyd. Aldehyde, bei welchen in ausgesprochener Weise die Doppelverbindung reagiert, wie Citral, reagieren auch mit para-Oxybenzaldehyd.

<sup>2)</sup> Die Farbenreaktion der ungesättigten Fettsäuren dürfte in der Analyse der Fette und Oele eine Zukunft haben. Es sollen Untersuchungen in dieser Richtung gemacht werden.

## XVI. Analyse einer Anzahl Cognacproben.

Der Cognactyp vom eidgenössischen Alkoholamt gab eine Intensität von 1,48 statt der berechneten 1,05, bezogen auf Amylalkohol (vergl. Kap. XI). Wenn der Grund dafür darin liegen würde, dass neben den höheren Alkoholen noch andere Stoffe im Cognac reagierten, so müssten es Acetale, Aldehyde oder Terpene sein. Solche Körper sind aber nicht zugegen, denn durch die Behandlung mit Schwefelsäure und nachfolgende Erhitzung mit Silberoxyd wird die Reaktionsintensität in keiner Weise verändert. Die Farbenreaktion kann nur von höheren Alkoholen herrühren. Folglich muss die prozentuale Zusammensetzung der höheren Alkohole des Typs eine andere sein, als *Morin* für seinen Cognac angibt. Um die Frage zu lösen, ob unser Typ einem mittleren Cognac entspricht, oder ob er vielleicht einen extremen Fall darstellt, werden eine grössere Anzahl von Cognacproben einerseits nach der Methode von *Röse*, andererseits nach unserer Methode analysiert und die Zahlen verglichen. Die Bestimmung nach *Röse* wurde in den meisten Fällen im Laboratorium des bernischen Kantonschemikers, Herrn Dr. *Rufi*, besonders durch Herrn Dr. *Scheurer* ausgeführt. Es liegt keine Garantie vor, welche von den Proben wirklich echte Cognacs sind und welche auf die eine oder andere Art künstlich veränderte Produkte vorstellen. Auch können bei der Bestimmung nach *Röse* in einzelnen Fällen Fehler vorgekommen sein. Weiss doch jeder, der mit dieser Methode vertraut ist, wie wenig es braucht, um in der Bestimmung der Steighöhe einen Fehler von 0.01 cm<sup>3</sup> zu begehen, ein Fehler, welcher schon 0,22 ‰ höhere Alkohole ausmacht, also oft 20 und mehr % der vorhandenen Menge! <sup>1)</sup>

Die Behandlung mit Schwefelsäure und Silberoxyd wurde nicht vorgenommen; es mögen also auch Fehler vorliegen, welche auf die Anwesenheit von Acetal oder Acetaldehyd zurückzuführen sind. Die vorliegenden Zahlen können daher nur zu einer vorläufigen Orientierung dienen.

Man erhielt folgende Resultate, bezogen auf den Cognactyp = 1:

Nr.	Nach Röse ‰	Nach der Farbenreaktion ‰	Differenz ‰
1.	2,43	2,86	+ 0,43
2.	2,43	2,67	+ 0,24
3.	2,43	2,39	- 0,04
4.	2,43	2,35	- 0,08
5.	2,21	1,29	- 0,92

<sup>1)</sup> Die Fuselröhren, welche wir bisher in den Händen gehabt haben, waren alle fehlerhaft und mussten durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert werden. Immerhin werden seit einiger Zeit von der Firma *Niggli* in Zürich Röhren in den Handel gebracht, welche den Anspruch erheben, genau geeicht zu sein. Wir haben diese Röhren nicht geprüft. Zur Kalibrierung bringt man bei dem für 20 cm<sup>3</sup> gefundenen Punkt mit dem Glaserdiamant einen Strich an und füllt dann das Chloroform stets bis zu dieser Marke auf. Andrerseits bestimmt man den Fehler bei ca. 21,6 cm<sup>3</sup> wieder durch Auswägen mit Quecksilber und berechnet so eine konstante Korrektur für den betreffenden Punkt, welche für die benachbarten Teile der Röhre ebenfalls Gültigkeit hat.

Nr.	Nach Röse		Differenz % <sup>o</sup>
	% <sup>o</sup>	Nach der Farbenreaktion % <sup>o</sup>	
6.	2,20	2,06	- 0,14
7.	1,99	2,00	+ 0,01
8.	1,99	1,69	- 0,30
9.	1,90	1,68	- 0,22
10.	1,77	1,04	- 0,73
11.	1,66	1,80	+ 0,14
12.	1,55	2,06	+ 0,51
13.	1,55	1,75	+ 0,20
14.	1,54	2,00	+ 0,46
15.	1,54	1,33	- 0,21
16.	1,33	1,77	+ 0,44
17.	1,27	1,09	- 0,16
18.	0,66	0,72	+ 0,06
19.	0,44	0,16	- 0,28
20.	0,22	1,20	+ 0,98
21.	0,00	0,27	+ 0,27 <sup>1)</sup>

Wenn man sich vergegenwärtigt, auf welcher Basis diese Zahlen beruhen, darf man die Uebereinstimmung nach den beiden Methoden im allgemeinen als befriedigend ansehen.

Die grössten Abweichungen nach unten, Nr. 5 und 10, dürften vielleicht auf eine unvollständige Verseifung zurückzuführen sein. Oenanthonather, ein Bestandteil jeden Cognacs und zugleich die gebräuchlichste Cognacessenz, ist ziemlich schwer verseifbar. Wenn nun ein Teil davon unverseift in das Destillat gelangt, wird die Steighöhe des Chloroforms vermehrt und man findet mehr höhere Alkohole, als wirklich vorhanden sind. In solchen Fällen müsste die Farbenreaktion richtigere Werte liefern.

In Nr. 20 liefert die Farbenreaktion einen 5 mal höhern Wert, als die Bestimmung nach *Röse*. Nach *Sell* (l. c.) bedingen Terpene eine Verminderung der Steighöhe des Chloroforms. Wenn also zu einem Cognac ätherische Oele zugesetzt werden (das dem Cognac eigentümliche Terpen kommt wegen seiner geringen Menge nicht in Betracht), wie es bei Façconcognac wohl vorkommen kann, so muss die Bestimmung nach *Röse* zu tief ausfallen. Nr. 20 kann vielleicht einem Cognac von dieser Spezies entsprechen. Dies sind jedoch blosse Vermutungen, welche durch eingehendere Untersuchungen erst noch zu beweisen sind. Die grossen Fehlerquellen der Methode nach *Röse* müssen uns hier in unsren Schlussfolgerungen sehr vorsichtig machen.

Wenn wir die extremsten Fälle (5, 10, 20) unberücksichtigt lassen, erhalten wir im Durchschnitt nach *Röse* 1,63 %<sup>o</sup>, nach der Farbenreaktion 1,69 %<sup>o</sup>, bezogen auf den Cognactyp = 1. Die geringe Differenz von 0,06 %<sup>o</sup> oder 4 % der gefundenen Menge gestattet uns, unsren Cognactyp als normal zu bezeichnen. 1 Volum Cognacfuselöl wird also im Mittel die Farbenintensität von 1,45, bezogen auf Amylalkohol = 1, ergeben, statt des aus der Analyse von *Morin* berechneten Wertes von 1,05.

<sup>1)</sup> Die Farbennuance stimmte meistens sehr gut überein mit derjenigen des Typs.

Der Cognac von *Morin* muss also entweder unnormal zusammengesetzt sein, oder die Analyse ist ungenau. Wenn wir die ganz bedeutenden Schwierigkeiten in Betracht ziehen, welche die genaue Fraktionierung von 92 l Cognac mit sich bringen muss, um daraus schliesslich 190 g Amylalkohol, 6 g Isobutylalkohol und 27 g Propylalkohol zu isolieren, so ist es leicht verständlich, wenn gewisse Fehler dabei unterlaufen sind.

Die Siedepunkte der in Betracht fallenden Alkohole liegen recht nahe beieinander:

Isoamylalkohol	129 °
Isobutylalkohol	108 °
Normalpropylalkohol	97,4 °
Aethylalkohol	78,4 °

Es ist nun leicht möglich, ja sogar wahrscheinlich, dass von den niedrigeren Alkoholen, Isobutyl- und Normalpropylalkohol, ein Teil verloren ging, oder dass eine bestimmte Menge Isobutylalkohol in die Fraktion des Propylalkohols und vielleicht auch in die des Amylalkohols gelangte. Dadurch müsste eine bedeutend zu niedrige Farbenreaktion berechnet werden, da die durch Isobutylalkohol erzielte Färbung 32 mal stärker als bei Propyl- und 3 mal stärker als bei Amylalkohol ist.

Ich halte dafür, dass im Cognac bedeutend mehr Isobutylalkohol und wahrscheinlich auch mehr Propylalkohol ist, als aus der Analyse von *Morin* hervorgeht. Dafür spricht auch der Umstand, dass die Farbenreaktion des Cognacs viel blaustichiger ist, als diejenige des Amylalkohols, nahezu so blaustichig wie bei Isobutylalkohol.

Nach *Erlich*<sup>1)</sup> entstehen die Amylalkohole aus Eiweissspaltungsprodukten, Isoamylalkohol aus Leucin, der aktive Amylalkohol aus Isoleucin. Sehr wahrscheinlich werden in ähnlicher Weise Propylalkohol aus Glutaminsäure und Isobutylalkohol aus Amidovaleriansäure gebildet. Es ist nun wohl möglich, dass das Eiweiss der Traube bei der Gährung in verhältnismässig reichlicher Menge Amidovaleriansäure, die Muttersubstanz des Isoamylalkohols, abspaltet.

Die vorstehenden Untersuchungen lassen es nach unserer Ansicht schon jetzt als berechtigt erscheinen, die Methode nach *Röse* bei der Bestimmung der höhern Alkohole im Cognac durch die Farbenreaktion zu ersetzen. Es sollen immerhin noch eine Anzahl echter und Façconcognacs nach beiden Methoden genauer untersucht werden. Für die übrigen Spirituosen liegt von unserer Seite noch zu wenig Analysenmaterial vor, um zu entscheiden, ob dieselbe Typlösung, wie bei Cognac, zu verwenden ist. Es soll in dieser Richtung weiter gearbeitet werden.

Für Cognac diene als Vergleichsobjekt ein Typ von der Art des von uns verwendeten, welcher eine 1,48 mal stärkere Reaktion gibt als Amylalkohol vom Siedepunkt 128—132 °. Den letzteren Alkohol als Typ zu wählen, wäre nicht ratsam, da seine Färbung bedeutend gelbstichiger ist

<sup>1)</sup> von *Babo* und *Mach*, Handbuch des Weinbaus und der Kellerwirtschaft, 4. Aufl., 1910, pag. 156.

als diejenige des Cognacs. Hingegen kann man sich einen Typ herstellen durch Mischen von Isoamylalkohol mit Isobutylalkohol. Man löst  $0,8 \text{ cm}^3$  Isoamylalkohol +  $0,2 \text{ cm}^3$  Isobutylalkohol zu  $100 \text{ cm}^3$  30 %igem Alkohol. Davon stellt man sich eine Verdünnung her, welche genau 2 % Fusel in 30 %igem Alkohol, bezogen auf absoluten Alkohol, entspricht. In unserm Falle mussten dazu  $61,0 \text{ cm}^3$  der 1 %igen Lösung zum Liter gelöst werden. Die Farbe des Reaktionsproduktes war kaum zu unterscheiden von derjenigen des Cognactyps vom eidg. Alkoholamt.

## XVII. Ausführung der Methode.

Die Menge Cognac, welche  $100 \text{ cm}^3$  30 %igem Cognac entspricht ( $\frac{3000}{a} \text{ cm}^3$ , wobei  $a =$  Alkoholgehalt des Cognacs), wird unter Zusatz einiger Siedesteinchen (Bimstein- oder Tonstücke) destilliert.<sup>1)</sup>

Das Destillat wird ungefähr auf  $100 \text{ cm}^3$  gebracht, mit  $1 \text{ cm}^3$  Schwefelsäure 1 : 1 versetzt und 5 Minuten stehen gelassen. Dann gibt man einen Tropfen Phenolphthaleinlösung zu, neutralisiert und fügt  $4 \text{ cm}^3$  überschüssige Kalilauge von 3 % und  $10 \text{ cm}^3 \frac{n}{10}$ -Silbernitratlösung hinzu und erhitzt  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflusskühler. Man destilliert<sup>2)</sup> nun, füllt auf  $100 \text{ cm}^3$  auf und führt die Reaktion aus.

$5 \text{ cm}^3$  des Destillates werden in einem  $100 \text{ cm}^3$ -Kolben mit  $2,5 \text{ cm}^3$  alkoholischer Salicylaldehydlösung von 1 % und  $2,5 \text{ cm}^3$  Wasser versetzt. Man unterschichtet mit  $20 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure und schwenkt vorsichtig um. Gleichzeitig setzt man in genau gleicher Weise einen Typ von 1 oder 2 % höherer Alkohole, bezogen auf absoluten Alkohol, an. Man lässt die beiden Lösungen  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen, verdünnt mit  $50 \text{ cm}^3$  Schwefelsäure 1 : 1 und vergleicht die Intensitäten im Kolorimeter.

Die angewandte Menge Salicylaldehyd genügt bis zu annähernd 3 % höherer Alkohole.

Bei Verwendung meines Colorimeters (vergl. Kap. IV) muss das Reaktionsprodukt ungefähr doppelt so stark verdünnt werden, wie angegeben. Am besten pipettiert man  $10 \text{ cm}^3$  davon ab und verdünnt sie mit  $25 \text{ cm}^3$  Schwefelsäure 1 : 1. Die Beschreibung des Colorimeters folgt in der nächsten Arbeit.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Man achte bei der Destillation darauf, dass die Steighöhe der Dämpfe nicht zu gross sei, weil dadurch eine Fraktionierung vorkommen und ein Teil der höheren Alkohole zurückbleiben kann. Bei dem von uns gebrauchten Weindestillierapparat beträgt z. B. die Steighöhe, von der Basis des Destillationskolbens an gemessen, ca. 36 cm. Durch Verwendung möglichst kurzer Röhren gelingt es, auf 26 cm herunterzukommen. Man destilliert auch vorteilhaft in einem Kolben mit seitlich angesetztem Glasrohr.

<sup>2)</sup> Bei der Destillation schäumt die Flüssigkeit oft stark, besonders wenn viel höhere Fettsäuren zugegen sind (analog dem Schäumen einer wirklichen Seife). Man kann das Schäumen verhindern, indem man den grössten Teil der Kalilauge mit Schwefelsäure neutralisiert.

<sup>3)</sup> Diese Mitteilungen, 1910, 1, 351.

### XVIII. Beispiel einer Cognacanalyse.

Ein von durchaus zuverlässiger Seite bezogenes unverändertes Weindestillat vom Jahre 1907 wurde einer gründlichen Analyse unterworfen. Die Bestimmung der höheren Alkohole wurde sowohl in dem auf gewöhnliche Weise verseiften Destillat, sowie nach der Zerstörung von Acetal, Aldehyd und Terpenen ausgeführt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Spezifisches Gewicht . . . . .	0,9062
Alkohol . . . . .	63,3 %
Extrakt . . . . .	0,51 gr im Liter
Gesamtsäure (als Essigsäure) . . . . .	0,28 » » »
Esterzahl (als Aethylacetat) . . . . .	0,73 » » »
Furfurol . . . . .	sehr geringe Reaktion
Aldehyd . . . . .	geringe Reaktion

#### Höhere Alkohole nach *Röse*

gewöhnlich verseift . . . . .	2,43 %
nach der Behandlung mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ u. $\text{Ag}_2\text{O}$	2,54 %

#### Höhere Alkohole nach der Farbenreaktion

I. direkt im Destillat . . . . .	2,90 %
II. nach der Verseifung nach <i>Kreis</i> . .	2,60 %
III. nach der Behandlung m. $\text{H}_2\text{SO}_4$ u. $\text{Ag}_2\text{O}$	2,56 %

Die Zahlen, welche nach der Behandlung mit Silberoxyd erhalten werden, stimmen nach beiden Methoden sehr gut überein. Die beiden Resultate nach *Röse* weisen eine Differenz auf, welche einem Unterschied in der Steighöhe des Chloroforms von  $0,05 \text{ cm}^3$  entspricht; dieser Unterschied liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenze der Methode. Bei der Farbenreaktion gibt die Verseifung nach *Kreis* keinen wesentlich andern Wert als die Silberoxydbehandlung. Die Differenz I—III gibt die Aldehyde und Terpene an =  $0,34 \%$  bezogen auf den Cognactyp.

Die Bisulfitdestillation ergibt die Zahl 2,58, also ungefähr denselben Wert, wie die Silberoxydbehandlung. Terpene kommen somit wegen ihrer geringen Menge nicht in Betracht.

Dieser Versuch lehrt uns, dass die Farbenreaktion des Cognacs in der Regel nur auf höhere Alkohole und Aldehyde (eventuell einschliesslich Acetal) zurückzuführen ist. Möglicherweise würde man bei Façconcognacs gelegentlich positive Werte für Terpene erhalten, infolge Zusatz irgendwelcher Essenzen.

### XIX. Zusammenfassung.

1. Die Farbenreaktion tritt ein bei allen ungesättigten Körpern und solchen, welche beim Erwärmen mit Schwefelsäure unter den Versuchsbedingungen in ungesättigte übergehen. Un gesättigte Säuren, bei welchen die Carboxylgruppe der Doppelbindung benachbart ist, bilden eine Ausnahme.

Ferner tritt die Reaktion ein bei Aldehyden, sowie bei Phenolen, wenn die Parastelle frei ist.

2. Bei der Reaktion der Phenole entstehen Farbstoffe vom Typus der Rosolsäure.

3. Die Farbenreaktion der Alkohole kommt zustande, indem diese Körper unter Wasserabspaltung in Olefine übergehen; erst die Olefine reagieren.

4. Die Reaktion wird durch alle aromatischen Aldehyde hervorgebracht. Salicylaldehyd hat den Vorzug vor anderen Aldehyden, mit Methyl- und Aethylalkohol scheinbar nicht zu reagieren.

5. Durch die Verseifung mit Natronlauge werden die Acetale, Aldehyde und Terpene nicht immer vollständig zerstört. Vollständige Zerstörung erzielt man durch Aufspaltung der Acetale mit Schwefelsäure und Oxydation der Aldehyde und Terpene mit Silberoxyd. Wenn diese Operation bei Cognac vielleicht nicht immer notwendig ist, so ist sie doch bei Rum nie zu unterlassen.

6. Die Reaktion wird sich voraussichtlich auf alle Spirituosen anwenden lassen; jedoch ist nicht überall derselbe Typ zugrunde zu legen. Der Typ für Cognac entspricht in der Intensität 1,48 Amylalkohol und ist bedeutend blaustichiger, als dieser. Eine grosse Zukunft scheint die Reaktion auf dem Gebiete der Weinanalyse zu haben, speziell zur Erkennung von gallisierten Weinen, vielleicht auch bei Tresterweinen, Kunstweinen, Obstweinen und Essig. Untersuchungen darüber sind im Gange. Ferner dürfte die Reaktion bei der Analyse der ätherischen Oele, sowie bei derjenigen der Fette und Oele Anwendung finden.

7. Bei der Ausführung der Farbenreaktion sollen stets  $10 \text{ cm}^3$  Flüssigkeit, inbegriffen Salicylaldehyd, mit  $20 \text{ cm}^3$  konzentrierter Schwefelsäure versetzt werden, am besten in  $100 \text{ cm}^3$  Kölbchen. Man lässt  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden stehen.

8. Der Alkoholgehalt der Lösungen möge nicht wesentlich über 30 bis 40 % betragen, er kann aber auch bedeutend geringer sein.

9. Die Typlösung und die zu prüfende Lösung sollen im Alkoholgehalt nicht zu sehr von einander abweichen.

10. Die Verdünnung des Reaktionsproduktes geschieht in der Regel mit  $50 \text{ cm}^3$  Schwefelsäure 1 : 1. Wenn noch weiter verdünnt wird, so sind die Typlösung und die zu untersuchende Lösung in der Regel gleich zu verdünnen, wenn die höchste Genauigkeit erzielt werden soll.

11. Die kolorimetrische Vergleichung ist stets unmittelbar nach der Verdünnung vorzunehmen.

12. Zu jeder Versuchsserie ist eine Typlösung von bekanntem Gehalt anzusetzen.