Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Heft 6.

15. März 1908.

15. Band.

Beobachtungen über Aldehyd- oder Ketonbildung bei der Essiggärung.

Von

K. Farnsteiner.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Bei einer Untersuchung über den Einfluß der technischen Essiggärung auf die hauptsächlichsten Weinbestandteile machte ich die Beobachtung, daß hierbei ein aldehydähnlicher Körper entstand, welcher Fehling'sche Lösung reduzierte, sodaß er die Gegenwart von Zucker vortäuschte¹⁾. Dieser Körper war leicht flüchtig, neutral, reduzierte Fehling'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wirkte nur schwach auf fuchsinschweflige Säure ein und zeigte dementsprechend nur ein schwaches Bindungsvermögen für schweflige Säure. Durch Oxydation mit Silberoxyd in alkalischer Lösung entstand Essigsäure. Der Körper war kein Acetaldehyd, denn der letztere verhält sich, wie besondere Versuche zeigten, völlig anders gegen Fehling'sche Lösung, fuchsinschweflige Säure und schweflige Säure. Er trat schon während der Essigbildung auf und fand sich noch in reichlichen Mengen in einem vier Jahre alten Weinessig, im gewöhnlichen Speiseessig war er nicht nachzuweisen.

Meine damals gehegte Absicht, die näheren Bedingungen für die Bildung dieses Stoffes und seine chemische Natur aufzuklären, habe ich nicht verwirklichen können; ich bin jedoch heute in der Lage eine Reihe von Einzelbeobachtungen mitteilen zu können, welche erkennen lassen, daß der Stoff überall da auftreten kann, wo Essigsäure durch Bakterienwirkung gebildet wird.

Um eine Vorstellung von der Menge des vorhandenen aldehydähnlichen Körpers zu gewinnen, habe ich damals die Reduktion des Kupferoxydes zu Oxydul der Berechnung zugrunde gelegt nach der Formel:

Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Verbindung die Formel des Acetaldehydes hat, was unbewiesen ist. Käme ihr aber eine ähnliche Konstitution und ein annähernd gleiches oder höheres Molekulargewicht zu, so würde die Berechnung zu Mindestzahlen führen müssen.

Unter dieser Voraussetzung berechnete sich die Menge des reduzierenden Körpers, als Aldehyd ausgedrückt zu 0,10 bis 0,22 g in 100 ccm, die vorgetäuschte Menge Invertzucker zu 0,15 bis 0,32 g.

Die folgende Zusammenstellung enthält unter No. 1—19 die Fälle, in welchen ich den reduzierenden Körper in obigem Sinne quantitativ bestimmte und unter No. 20—23 36 Fälle, in welchen ich mich mit der qualitativen Prüfung begnügte.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1899, 2, 204.

Tabelle I. Vorkommen des flüchtigen reduzierenden Körpers.

No.	Jahr	Art des Genußmittels	g in 100 cem										Glycerin
			Alkohol	Extrakt	Mineral- stoffe	Zucker	Gesamt- säure	Nicht- flüch- tige Säure	Flüch- tige Säuren	Kupferoxyd durch das Destillat gefällt	Scheinbarer Zucker- gehalt des Destillates	Aldehyd- aus dem Kupferoxyd berechnet	
1	1898	Weinessig	3,75	2,03	0,28	0,11	3,56 ¹⁾	0,23 ²⁾	—	0,368	0,15	0,10	0,72
2	"	aus Wein fabri- mäßig hergestellt	0,00	3,64	0,30	0,85	7,60	0,26	—	0,726	0,30	0,20	0,59
3	"	"	1,23	2,56	0,34	0,30	6,00	0,14	—	0,794	0,32	0,22	0,52
4	1899	Weinessig des Handels	—	0,74	0,07	—	6,84	—	—	0,054	0,02	0,01	—
5	"	"	0,70	0,73	0,08	—	5,98	—	—	0,047	0,02	0,01	—
6	"	"	0,00	1,21	0,124	—	7,56	—	—	0,070	0,03	0,02	—
7	1907	"	0,64	1,00	0,13	0,08	7,17	—	—	0,043	0,02	0,01	—
8	"	"	0,37	0,78	0,12	0,14	5,25	—	—	0,091	0,04	0,02	—
9	1894	"	—	2,12	0,28	—	8,10	—	—	0,395 ³⁾	0,17	0,11	—
10	1899	aus Weißwein	—	—	—	—	6,40	—	—	0,352	0,15	0,10	—
11	1906	Weinessig, aus Rotwein	—	—	—	—	—	0,32	9,60	0,437	0,19	0,12	—
12	"	selbst her- gestellt	—	—	—	—	—	0,36	7,22	0,401	0,17	0,11	—
13	"	"	—	—	—	—	—	—	8,61	0,466	0,19	0,13	—
14	1907	"	—	—	—	—	3,2	—	—	0,327	0,13	0,09	—
15	"	"	—	—	—	—	4,2	—	—	0,328	0,13	0,09	—
16	1905	Citronensaft	0,00	6,60	0,55	1,87	—	3,26 ⁴⁾	—	0,214	0,09	0,06	—
17	"	"	0,58	6,11	0,41	0,63	—	4,26 ⁵⁾	0,29 ⁵⁾ 0,87 ⁶⁾	1,776	0,75	0,49	—
18	"	"	—	—	—	—	—	3,61 ⁴⁾	1,48 ⁷⁾	1,398	0,57	0,38	—
19	1906	Roter Kochwein	0,74	6,82	0,43	2,03	—	0,394	0,420	0,085	0,03	0,02	—
20	1901	Kirschsaft	10,52	2,79	—	0,65	—	—	—	—	—	—	—
21	"	Desgl. sauer geworden	4,83	8,77	0,39	5,28	3,72	—	3,43	starke Fällung	—	—	—
22	1894	10 Weinessige, selbst hergestellt	7,19	4,48	0,40	1,85	1,74	—	1,17		—	—	—
23	—	8 Speiseessige, 8 Citronensäfte verschiedenster Herkunft, 2 Apfelsinensäfte, 6 Weißweine	—	—	—	—	—	—	—	Spuren	—	—	—

¹⁾ Als Essigsäure. ²⁾ Als Weinsäure. ³⁾ nach dreijähriger Aufbewahrung. ⁴⁾ Citronensäure. ⁵⁾ Ameisensäure. ⁶⁾ Essigsäure.
⁷⁾ Einschließlich Ameisensäure.

Der reduzierende Körper fand sich hiernach in erheblichen oder reichlichen Mengen in allen Weinessigproben, in essigsauer gewordenem Wein und ebenso veränderten Kirschsaft und Citronensaft. Der Körper fand sich nicht oder nur in unbedeutenden Spuren in gewöhnlichem Speiseessig, in normalem Wein und normalen Citronensäften; seine Abwesenheit wurde überhaupt bei zahlreichen, hier nicht verzeichneten Prüfungen normaler Weine, Fruchtsäfte u. dergl. ausnahmslos festgestellt. Das Vorkommen des Körpers bildete hiernach eine Begleiterscheinung der natürlichen Essigbildung, die bei der industriellen Essiggewinnung ausblieb.

Die Menge des gebildeten reduzierenden Körpers steht in keinem Verhältnis zu der Menge der Essigsäure oder anderer Bestandteile der untersuchten Flüssigkeiten, wie des Zuckers, der nichtflüchtigen Säuren und des Glycerins; sie ist weitaus am höchsten bei den beiden Citronensäften No. 17 und 18. Nach den vertrauenswürdigen Angaben des Herstellers waren diese Säfte auf Sizilien gepreßt, dort vergoren, nach der Überführung nach Deutschland geklärt und zur Haltbarmachung mit Ameisensäure versetzt worden. Die vorgetäuschten Zuckermengen betragen hier 0,75 und 0,57 g, der reduzierende Körper entspricht 0,4 bis 0,5 g Aldehyd in 100 ccm. Die Analyse dieser Säfte lieferte nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren stark negative Werte für den totalen Extraktrest; das Rätsel löste sich, als ich den reduzierenden Körper fand und entsprechend berücksichtigte¹⁾. Der Gehalt der Säfte an Essigsäure — etwa 1 g in 100 ccm — ist so niedrig, die Menge des reduzierenden Körpers so hoch, daß der letztere nicht mehr als ein Nebenprodukt der Essiggärung betrachtet werden kann; es liegt die Annahme nahe, daß hier neben der Essiggärung sich eine andere Umwandlung mit beträchtlicher Kraft vollzogen hat; die niedrigen Werte für die Citronensäure weisen auf die Möglichkeit hin, daß diese nicht sehr widerstandsfähige Säure den Aldehydbildnern den Nährstoff geliefert hat.

Zur Lösung der Frage nach der Natur des reduzierenden Körpers können vielleicht die folgenden Literaturangaben und eigenen Versuche beitragen.

Bertrand und Sazerac²⁾ fanden, daß *Mycoderma aceti* Pasteur, der in der Industrie gebräuchliche Essigbildner, aus Glycerin weder Säure noch reduzierende Körper bildet, daß dagegen das Sorbose-Ferment, das *Bacterium xylinum* Brown, die Essigmutter der Haushaltungen, Glycerin in Dioxyceton umzuwandeln imstande ist. Dieser Körper ist fest, gut krystallisierbar und reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Da er nicht flüchtig ist, kann er mit dem gesuchten zwar nicht identisch sein, aber die Art seiner Entstehung und seine chemische Natur als Oxyketon geben uns einen Fingerzeig, daß unser Körper Ketonnatur besitzen kann.

A. Kling³⁾ hat festgestellt, daß sowohl das Sorbose-Bacterium, als auch eine

¹⁾ Küttner und Ulrich veröffentlichten in der Zeitschrift für öffentliche Chemie (1906, 11, 1—10) Analysen von Handels citronensäften, die aus derselben Quelle stammten wie die oben erwähnten und von denen viele beträchtliche Mengen von flüchtiger Säure — zwei derselben über 1 g in 100 ccm — enthielten. Sicher wird auch in diesen Fällen der reduzierende Körper zugegen gewesen sein und das Ergebnis der Analyse beeinflußt haben.

²⁾ Compt. rend. 1901, 132, 1504, wörtlich abgedruckt auch in Bullet. de la Soc. Chim. de Paris 1901, [3] 25; vergl. auch Koch's Jahresbericht über Mikroorganismen 1903. Vergl. auch Bertrand: Bullet. de la Soc. Chim. de Paris 1898, [3] 19, 502.

³⁾ Comptes rend. 1901, 133, 231, sowie Referat in Koch's Jahresbericht über Mikroorganismen 1899, 10, 294, u. 1901, 12 423.

Reinkultur von *Mycodema aceti* — von Bertrand und Sazeras als *Mycoderma race d'Orleans* bezeichnet — die Fähigkeit besitzen, Propylenglycol ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$) in Acetol (Oxyacetol, Brenztraubenalkohol) von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ überzuführen. Die letztgenannte Kultur wandelte etwa die Hälfte des Glykols in Acetol um, ein Essigsäuregehalt von etwa 2% erwies sich als hemmend. Das von Kling aus einer solchen Flüssigkeit erhaltene Destillat reduzierte stark Fehling'sche Lösung, färbte entfärbtes Fuchsin nicht zurück, d. h. er band keine schweflige Säure und lieferte mit Doebner's Reagens einen nicht schmelzbaren Niederschlag. Mit überschüssigem Phenylhydrazin-Acetat entstand ein gelber krystallinischer Niederschlag, das Osazon, welches nach Umkrystallisieren aus kochendem Alkohol bei 145° schmolz. Das in der Kälte erhaltene Hydrazon bildete gelblichweiße Krystalle vom Schmelzpunkt 97 und 98°C . Ein gleiches Hydrazon, welches bisher als ölig beschrieben war, ließ sich aus reinem, nach Perkin erhaltenem Acetol darstellen.

Das Destillat lieferte ferner bei der Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin einige Krystalle des bei 70 — 71° schmelzenden Oxims des Acetols.

Acetol siedet bei 200 mm Druck bei 105 — $106^{(1)}$; sein Kochpunkt liegt bei 145 — $150^\circ \text{C}^{(2)}$. Es reduziert Fehling'sche Lösung in der Kälte unter Bildung von Milchsäure; mit Silberoxyd entsteht aus der zugehörigen Brenztraubensäure Acetaldehyd und weiterhin Essigsäure.

Über das Verhalten des Acetols selbst zu Silberoxyd habe ich in den angeführten Lehrbüchern Angaben nicht finden können; es ist nicht unwahrscheinlich, daß zunächst Brenztraubensäure entsteht und diese weiter zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert wird nach folgenden Gleichungen:

Bei der Oxydation mit Fehling'scher Lösung soll nicht Essigsäure, sondern Milchsäure entstehen¹⁾.

Die Mitteilungen von Kling veranlaßten mich, ebenfalls das Verhalten des reduzierenden Körpers zu Phenylhydrazin und salzsaurem Hydroxylamin zu prüfen und auch nochmals eingehender sein Additionsvermögen gegenüber schwefliger Säure zu untersuchen. Aus einigen Proben selbst hergestellten Weinessigs wurde ein neutrales Destillat gewonnen, das Fehling'sche Lösung stark reduzierte. 50 ccm dieses Destillates wurden mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat längere Zeit im Wasserbade erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und abgepreßt; er stellte eine zähe gelbe Masse dar. Mit Äther ließ sich diese Substanz in ein gelbes, leicht in Alkohol und Äther lösliches Öl und in einen fast weißen krystallinischen Körper trennen. Dieser löste sich nur schwer in kochendem absolutem Alkohol und schied sich beim Erkalten in schön ausgebildeten kleinen Kryställchen wieder aus. Die letzteren schmolzen bei 243° (unkorrigiert).

Ein Oxim habe ich aus alkalischer Lösung nicht erhalten, während zum Vergleich Aceton bei gleicher Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin reichliche Mengen des bekannten Oxims lieferte.

¹⁾ Beilstein, Handbuch der organische Chemie 1, 268.

²⁾ Richter, Organische Chemie I, 1903.

³⁾ Victor Meyer, Organische Chemie Bd. I. 1893. 957.

Das Verhalten gegen schweflige Säure wurde an zwei Destillaten aus Weinessig und Citronensaft in der Weise geprüft, daß von Zeit zu Zeit die organisch gebundene schweflige Säure nach dem bekannten Verseifungsverfahren bestimmt wurde. Die Einzelbefunde sind in Tabelle II verzeichnet.

Tabelle II.

Bindungsvermögen des aldehyd- oder ketonähnlichen Körpers gegenüber schwefliger Säure.

Art der Lösung	Dauer der Einwirkung	Schweflige Säure (SO ₂)		„Aldehyd“	
		frei g	organisch gebunden g	frei	gebunden (aus der SO ₂ - Addition)
Neutrales Destillat aus essigsauer gewordenem Citronensaft, Na ₂ SO ₃ und C ₆ H ₅ O ₇	—	0,380	—	0,490	0
	1 1/2 Stunden	0,286	0,117	0,405	0,085
	2 Tage	—	0,117	0,384	0,106
Neutrales Destillat aus Weinessig, Na ₂ SO ₃ und 1/2 HCl, sodaß SO ₂ eben gänzlich frei wurde	—	0,166	—	0,095	—
	7 Min.	0,157	0,007	0,090	0,005
	26 Min.	0,150	0,007	0,090	0,005
	1 Stunde	0,142	0,020	0,081	0,014
	2 1/2 Stunden	0,140	0,023	0,079	0,016
	25 Stunden	0,133	0,024	0,0785	0,0165

Beide Versuche ergeben, daß die Bindung verhältnismäßig langsam verläuft und sicherlich nur einen Bruchteil des vorhandenen reduzierenden Körpers in die organische SO₂-Verbindung überführt. Vielleicht wird im wesentlichen nur der vorhandene Acetaldehyd gebunden.

Der reduzierende Körper ist hiernach dem Acetol ähnlich in seinen physikalischen Eigenschaften, seinem Verhalten zu Fehling'scher Lösung und zu schwefliger Säure; er unterscheidet sich wesentlich vom Acetol, insofern als sein Osazon erst bei 243° C schmilzt, während der Schmelzpunkt des Osazons aus Acetol bei 145° C liegt. Da bei der Behandlung mit Phenylhydrazin neben dem krystallinischen Osazon ein öliges Körper erhalten wurde, ist anzunehmen, daß mehrere mit Phenylhydrazin reagierende Körper in den reduzierenden Destillaten enthalten sind.

Ein Versuch zur Lösung der Frage nach der Natur der reduzierenden Körper wäre hiernach nicht aussichtslos, er müßte vom bakteriologischen und vom chemischen Standpunkt zugleich in Angriff genommen werden und sich ausdehnen auf die weiteren Fragen nach der Natur der Gärungserreger und der Stoffe, aus welchen die letzteren die reduzierenden Körper erzeugen. Die Bearbeitung dieses Gegenstandes würde vielleicht denjenigen Bakteriologen eine interessante Aufgabe stellen, welche das schwierige Gebiet der Essigbakterien zum Gegenstande ihrer besonderen Forschungen gemacht haben.

Für die Praxis der Nahrungsmittelanalyse ergeben diese Mitteilungen, daß alle Flüssigkeiten, welche eine mehr oder minder vollständige Essiggärung durchgemacht haben, flüchtige neutrale, Fehling'sche Lösung reduzierende und daher die

Gegenwart von Zucker vortäuschende Stoffe enthalten können. Für die Zuckerbestimmung ist daher in solchen Fällen stets die Flüssigkeit zu entgeisten. Der scheinbare Zuckergehalt kann bis zu 0,75 g für 100 ccm betragen; daß auch die Genauigkeit der Alkoholbestimmung in solchen extremen Fällen erheblich beeinflußt wird, ist nicht unwahrscheinlich.

Über das Verhalten von Baumwollsaamenöl im Kaninchenkörper und sein Einfluß auf das Fett bei Fütterung und Impfung.

Von

K. Lendrich.

Mitteilung aus dem staatlichen Hygienischen Institut zu Hamburg.

Als wir seinerzeit die Ergebnisse über die Zusammensetzung des Fettes von stark mit ölhaltigen Futtermitteln gefütterten Schweinen mitteilten¹⁾, mußte von der Verfolgung einer Reihe bei diesen Fütterungsversuchen sich ergebender Fragen in Anbetracht des erheblichen Geldwertes der Versuchstiere Abstand genommen werden. Insbesondere war es erwünscht, noch darüber Aufklärung zu erhalten, welchen Einfluß eine verschiedene lange Fütterung mit baumwollsaamenöhlhaltigem Futter auf das Fett der Versuchstiere ausübt, dann, welche etwaigen Veränderungen das Fett der mit baumwollsaamenöhlhaltigem Futter stark gefütterten Versuchstiere erleidet, wenn dieses Futter ausgeschaltet wird und längere Zeit normale Fütterung stattfindet, schließlich, welchen Einfluß durch Impfung in die Bauchhöhle der Versuchstiere gebrachte kleinere oder größere Mengen Baumwollsaamenöl auf die Zusammensetzung des Fettes ausüben, bezw. wie sich das Baumwollsaamenöl zu verschiedenen Zeiten nach der letzten Impfung im Tierkörper verhält. Herr Obertierarzt Dr. Gröning, der diese Fragen seinerzeit mitangeregt hatte, unternahm es, dahingehende Fütterungs- und Impfversuche an Kaninchen durchzuführen und stellte mir das gewonnene Material für die Untersuchung freundlichst zur Verfügung.

Über die angestellten Tierversuche soll zunächst insoweit Mitteilung gemacht werden, als zur Erklärung der Untersuchungsergebnisse erforderlich ist.

Die Versuche wurden an 16 zur Hälfte noch unausgewachsenen Kaninchen durchgeführt. Diese stammten bis auf 3 Stück (nämlich No. 2 und 9 belgischer und No. 8 deutscher Rasse) aus eigener Zucht durch Kreuzung von belgischer mit deutscher Rasse.

Die Einteilung für die Versuche war folgende: Kaninchen No. 1 und 2 (Gruppe I) dienten als Kontrolltiere. Kaninchen No. 3 bis 7 (Gruppe II) wurden mit Baumwollsaamenöl und Kaninchen No. 8 bis 11 (Gruppe III) mit Baumwollsaamenmehl gefüttert. Kaninchen No. 12 bis 16 (Gruppe IV) wurde mit Baumwollsaamenöl geimpft. Das Grundfutter war für alle Versuchstiere das gleiche. Es bestand zuerst aus Heu, Gerstenschrot und ganz wenig Maisschrot, später, bei den

¹⁾ Diese Zeitschrift 1906, 11, 1.