Zeitschrift

für

Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände.

Jahrgang 1898.

Jul.

Heft 7.

Studien über die Produkte der Kaffeeröstung, ein Beitrag zur Kenntniss des sog. Kaffearomas (Caffeol).

Von

Dr. Hermann Jaeckle.

(Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München.)

Die Frage nach der Natur der beim Rösten in der Kaffeebohne sich entwickelnden Körper als Geruchs- und Geschmacksträger des gerösteten Kaffee dürfte bei der allgemeinen Verbreitung dieses Genussmittels von genügendem Interesse sein, um eben dieser Frage auf die von O. Bernheimer¹⁾ gegebene Anregung hin nochmals näher zu treten.

Bernheimer erwähnt der noch weiter zurückliegenden Arbeit Bibra's, welcher als Röstprodukte des Kaffee anführt: „Flüchtiges, in den rohen Bohnen enthaltenes Oel, flüchtiges Oel vom Geruch des gerösteten Kaffee; brenzliches Oel, Fett, Essigsäure, Brenzkatechin, geringe Spuren von Coffein, Assamar und huminähnliche Substanzen“.

Es möge erlaubt sein, auf die Abhandlung Bernheimer's des Ausführlicheren einzugehen, da der von Bernheimer eingeschlagene Gang der Untersuchung im Allgemeinen auch bei vorliegender Arbeit eingehalten wurde:

Bernheimer röstete 50 kg havarirten Kaffee und kondensirte die entweichenden Dämpfe in zwei Vorlagen mit daran angeschlossenen Rückflusskühler; der Kaffee erlitt bei der Röstung einen Gewichtsverlust von ungefähr 25 %. Als Kondensat erhielt Bernheimer 5 l Flüssigkeit und 680 g erstarrende Substanz. Die unkondensirt entweichenden Dämpfe gaben an Barytwasser Kohlensäure ab; beim Durchstreichen durch verdünnte Salzsäure bildeten sie eine kleine Menge eines harzigen Körpers vom Aussehen des Pyrrolroth; einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn färbten sie roth. Diese Reaktionen erklärt Bernheimer durch das Vorhandensein von Pyrrol.

Das wässrige Kondensat schüttelte Bernheimer mit Aether aus; der hierbei erhaltene Aetherextrakt stellte ein dunkles Oel dar von angenehmem Kaffeegeruch und gab bei der fraktionirten Destillation erst einige Tropfen von an Aceton erinnerndem Geruche, dann Wasser und Essigsäure; von ungefähr 200° an ging ein nach gebranntem Kaffee riechendes, an der Luft gelb werden-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1880, I, 456.

des Oel über, bei 300° destillierte noch eine kleine Menge einer butterartigen Substanz vom Aussehen und Geruche der höheren Fettsäuren.

Aus den beiden letzterwähnten Fraktionen extrahierte Bernheimer mit Sodalösung eine geringe Menge Fettsäuren, dann mit sehr verdünnter Aetzkali-lösung Hydrochinon.

Das derart von Säuren und Phenolen befreite und mit Chlorcalcium getrocknete Oel, von Bernheimer als „Caffeol“ bezeichnet, besass das feine Aroma des gebrannten Kaffee in intensivem Maasse; dasselbe siedete zwischen 190 und 200° und gab bei der Analyse Zahlen, aus welchen Bernheimer die Formel $C_8H_{10}O_2$ folgerte. Dasselbe Resultat gab eine von 184–187° aufgefangene Fraktion desselben Oeles.

Die Dampfdichte stimmte nicht ganz mit dieser Formel überein (berechnet 4,7, gefunden 4,1).

Zur Aufklärung der Konstitution des Caffeols behandelte Bernheimer dasselbe sowohl mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr, als auch mit alkoholischem Kali ohne Erfolg. Gleichfalls negatives Resultat gab die Oxydation mit Dichromat und Schwefelsäure. Durch Zusammenschmelzen des Caffeols mit Aetzkali erhielt Bernheimer eine krystallisierende Substanz, welche er zufolge ihres Schmelzpunktes von 158°, ihrer geringen Löslichkeit in Wasser, sowie der violetten Farbenreaktion mit Eisenchlorid als Salicylsäure anspricht. Bernheimer erklärt daraufhin das Caffeol als ein methyliertes Saligenin.

Durch Eindampfen des bereits mit Aether extrahirten, wässrigen Röst-kondensates erhielt Bernheimer eine reichliche Krystallisation von Coffein; die abgepresste Mutterlauge versetzte er mit konzentrierter Aetzkalilösung und schüttelte dann mit Aether aus. Aus dem Aether erhielt er durch verdünnte Salzsäure die Chlorhydrate von Aminbasen neben etwas salzsaurem Coffein; das letztere liess Bernheimer auskrystallisiren und destillierte die Basen nach neuerlichem Zusatze von Kalilauge mit gespanntem Dampf. Das Destillat hatte den Geruch des Trimethylamins, die Ausbeute war jedoch zu gering zu einer näheren Untersuchung.

Die mit Aether ausgeschüttelte, alkalische Lösung wurde gleichfalls mit gespanntem Dampf behandelt. Das Destillat enthielt bedeutende Mengen von Monomethylamin.

Aus dem festen Antheil des Röstkondensates erhielt Bernheimer nach entsprechender Reinigung Palmitinsäure nebst einer zweiten festen Säure, deren Schmelzpunkt zwischen demjenigen der Laurinsäure und dem der Palmitinsäure lag; die geringe Ausbeute dieser zweiten Säure erlaubte keine nähere Untersuchung.

Ausser dieser Arbeit Bernheimer's, deren breitere Wiedergabe zur Gegenüberstellung der Resultate zweckdienlich erschien, muss noch einer Veröffentlichung von A. Monari und L. Scozzianti¹⁾ Erwähnung gethan werden.

¹⁾ Annali di Chimica e di Farmacologia 1895, 1, 70.

Die Verfasser rösteten 12 kg Mocca bei 260° und fanden in den Röstprodukten weder Monomethylamin noch Trimethylamin, dagegen eine ziemliche Menge eines Pyridinbasengemisches, aus welchem sie als Hauptbestandtheil Pyridin, C_5H_5N , isolirten.

Als Ausgangsmaterial für die in Folgendem zu berichtende Untersuchung diente das beim Rösten des Kaffees im Grossbetrieb als Abfallprodukt erhaltene Kondensat aus den Dampfabzugsröhren der Röstkessel; zur Erzielung einer vollständigeren Kondensation wurde noch ein mit Schnee beschicktes grösseres Kühlgefäss eingeschaltet. Die Ueberlassung dieses Materials wurde dem lebenswürdigen Entgegenkommen der Firma F. Kathreiner's Nachfolger verdankt.

Dieses Kaffeeröstkondensat bildete eine wässrige, braungelbe Flüssigkeit, in welcher einige Samenhäutchen der Kaffeebohnen, sowie eine kleine Menge kohlgiger Partikelchen suspendirt waren; der Geruch derselben war angenehm aromatisch, an frisch gebrannten Kaffee erinnernd, der Geschmack bitterlich sauer. Der beim Filtriren der Flüssigkeit hinterbleibende Filtrerrückstand war zu unbedeutend, als dass er für eine genaue Untersuchung einen Erfolg hätte versprechen können.

Die zur allgemeinen Orientirung vorgenommenen Proben ergaben folgende Anhaltspunkte: Das Röstkondensat war von kräftig saurer Reaktion und reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sehr rasch unter Spiegelbildung; Fehling'sche Lösung wurde beim Erwärmen gleichfalls reducirt. Beim Versetzen mit Kalilauge trat eine harzige Abscheidung ein unter gleichzeitiger Entwicklung eines starken Geruches nach Aminbasen, welch' letzterer beim Erwärmen dem Geruch nach Pyridinbasen Platz machte.

Beim Eindampfen auf dem Wasserbade hinterliess eine Probe des Röstkondensates einen gelbbraunen, harzigen Anflug auf der Schalenwandung, daneben einen sehr kleinen krystallinischen Rückstand; der letztere war in Wasser leicht löslich, die Lösung gab die Reaktionen des Coffeins.

Eine etwas grössere Menge des Röstkondensates wurde mit gespanntem Dampf destillirt; das Destillat gab an Aether ein blassgelbes Oel ab von angenehmem, kaffeeähnlichem Geruche; bei den Versuchen, das Oel zu destilliren, war zunächst ein deutlicher Geruch nach Essigsäure wahrnehmbar; bei stärkerem Erhitzen verharzte es unter Verbreitung eines intensiven Geruches nach geröstetem Kaffee.

Die in umfangreicherem Maasse angestellten Vorversuche einer theilweisen Isolirung der Bestandtheile des Röstkondensates durch Ausschütteln desselben mit Aether, Petroläther, Chloroform wurden sehr erschwert durch die Eigenschaft des Materials, sich mit diesen Extraktionsflüssigkeiten äusserst leicht und sehr dauerhaft zu emulgiren, eine Schwierigkeit, die sich bei Anwendung von Aether dadurch beseitigen liess, dass je ein Volum Röstkondensat mit dem doppelten Volum Aether zur Ausschüttelung kam. Der Aether hinterliess beim Abdunsten ein braungelbes Oel, das stechend nach Essigsäure roch. Andere

Extraktionsflüssigkeiten ergaben eine quantitativ geringere Ausbeute von genau derselben Beschaffenheit wie der Aetherextrakt. Ein letzter Versuch der Aetherextraktion des Röstkondensates nach dem Neutralisiren desselben mit Soda gab eine verhältnissmässig viel geringere Ausbeute, auch zeigte das erhaltene Produkt eine dickere, fast harzige Beschaffenheit; es wurde deshalb für die weitere Arbeit die Aetherextraktion des frischen Röstkondensates ohne jeden vorherigen Zusatz im Auge behalten.

Die Ausbeute an Cafféol beziehungsweise an öligem Aetherextrakt war bei all diesen Versuchen stets so unbedeutend, dass die Inangriffnahme sehr grosser Mengen des Röstkondensates zur Durchführung einer erfolgreichen Untersuchung nöthig erschien. Es wurden deshalb 35 l des in der bereits erwähnten Weise erhaltenen Röstkondensates mit Aether ausgeschüttelt; diese infolge der grossen Flüssigkeitsmengen sich sehr langwierig gestaltende Arbeit konnte wesentlich vereinfacht werden dadurch, dass die Ausschüttelung in folgender Weise zur Ausführung kam:

Eine Flasche von 10 l Rauminhalt wurde mit 2 l Röstkondensat und 4 l Aether beschickt und 30 Minuten lang geschüttelt. Der wässrige Theil konnte dann leicht vermittelst eines durch den Kork der Flasche eingeführten Hebers abgezogen und durch neues Kondensat ersetzt werden; sobald die ätherische Lösung eine hellbraune Farbe angenommen hatte, kam neuer Aether zur Verwendung. Die ätherischen Auszüge wurden jeweils zur Rückgewinnung des Aethers auf ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Volumens eingeeengt. Nach viermaligem Ausschütteln gab das Röstkondensat fast nichts mehr an den Aether ab.

Der auf diese Weise erhaltene Auszug der in Aether löslichen Bestandtheile des Röstkondensates war von gelbbrauner Farbe und stark saurer Reaktion; um eine nachträgliche Einwirkung der anscheinend reichlich vorhandenen Säuren thunlichst zu verhindern, wurde die gesammte, ungefähr $1\frac{1}{2}$ l betragende ätherische Lösung mit einer verdünnten Lösung von primärem Natriumkarbonat geschüttelt und so lange kleine Mengen dieses Salzes zugesetzt, bis die Entwicklung von Kohlensäure beendet war. Die Lösung der Natronsalze hatte eine braune Farbe angenommen.

Die beiden Flüssigkeiten wurden alsdann im Scheidetrichter getrennt und die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser nachgewaschen. Der wässrige Theil hinterliess beim Eindampfen eine reichliche Menge von Natronsalzen, welche sorgfältig getrocknet und für die spätere Untersuchung zurückgelegt wurden.

Die ätherische, von den Säuren befreite Lösung gelangte jetzt zur vollständigen Konzentration auf dem Wasserbade; der hierbei übergehende Aether wurde mit dem bereits früher abdestillirten zur nachfolgenden Untersuchung vereinigt. Der Aetherrückstand bildete ein dunkelbraunes Oel von angenehm aromatischem Geruche, welcher lebhaft an den des gerösteten Kaffee erinnerte, ohne sich indess vollständig damit zu decken.

Der bei der Ausschüttelung des Röstkondensates zur Verwendung gekommene Aether hatte eine schwach gelbliche Farbe angenommen und verrieth

durch seinen Geruch das Vorhandensein anderer, leicht flüchtiger Verbindungen. Derselbe wurde nochmals einer fraktionirten Destillation unterworfen. Das Sieden begann bei 33° ; der zuerst übergehende Antheil färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kräftig grün, beim Ueberschichten über Salzsäure bildete er eine rothe Zone; diese Reaktionen deuteten auf die Anwesenheit von Furfuran hin, eine Annahme, welche durch den Eintritt der Farbenreaktionen mit Isatin und Schwefelsäure sowie mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure an Wahrscheinlichkeit gewann.

Gegen das Ende der Destillation stieg die Temperatur allmählich über den Siedepunkt des Aethers; die jetzt übergehenden Antheile hatten einen an Aceton erinnernden Geruch. Zur Isolirung dieses Körpers wurde der gesammte Nachlauf mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung geschüttelt; der Aether entfärbte sich hierbei vollständig, die Bisulfitlösung zeigte eine geringe krystallinische Abscheidung, welche sich auf Zusatz von Alkohol noch etwas vermehrte. Die Menge der so erhaltenen Bisulfitdoppelverbindung betrug nach dem vollständigen Trocknen derselben im Vakuum 2,5 g. Beim Erwärmen mit Sodalösung trat der unzweideutige Geruch des Aceton auf; das hierbei erhaltene Destillat gab mit einer Lösung von Jod-Jodammonium eine reichliche Jodoformabscheidung; ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reducirt. Diese Reaktionen sprechen alle für Aceton; immerhin war die in den Röstprodukten gefundene Menge desselben eine sehr unbedeutende.

Den Resultaten Bernheimer's folgend war in dem öligen Aetherextrakt noch Hydrochinon zu erwarten; eine längere Abkühlung im Kältegemisch führte keine Krystallisation herbei, es musste deshalb die Trennung des Phenols von dem Caffeel doch mit verdünntem Aetzalkali vorgenommen werden. Das Oel wurde zu diesem Zwecke wieder mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit einer äusserst verdünnten Kalilauge wenige Minuten geschüttelt unter erneutem Zusatze von Alkali bis zum Stehenbleiben der Reaktion. Die wässrige Flüssigkeit hatte sich dabei dunkel gefärbt; sie wurde sofort von dem ätherischen Theile getrennt und der letztere sorgfältig mit Wasser nachgewaschen.

Die alkalische Waschflüssigkeit wurde ohne Verzug mit Kohlensäure übersättigt und dann mit Aether wiederholt ausgeschüttelt; der Aether hinterliess eine kleine Menge einer braunen, schmierigen Substanz, aus welcher weder durch starkes Abkühlen, noch durch Auslaugen mit Wasser ein krystallisiren der Körper zu isoliren war. Da jedoch die Reaktionen des mit der Substanz in Berührung gebrachten Wassers für die Anwesenheit von Phenolen sprachen, wurde die Reingewinnung dieser vermittelt der Acetylirung versucht. Die phenolhaltige Substanz wurde zu diesem Zwecke mit einer Mischung von einem Theil Acetylchlorid und zwei Theilen Essigsäureanhydrid vier Stunden am Rückflusskühler gekocht; nach dem Abdampfen des Reaktionsgemisches unter wiederholtem Zusatze von absolutem Alkohol hinterblieb ein schwarzer, kohligter Rückstand, welcher an absoluten Alkohol eine sehr kleine Menge einer krystallisirenden Acetylverbindung abgab.

Da eine Schmelzpunktbestimmung mit diesem noch sehr verunreinigten Acetylderivat nicht ausgeführt werden konnte, wurde dasselbe verseift und die Phenole durch Ausschütteln mit Aether wieder zurückgewonnen. Der Aether hinterliess im Vakuum vereinzelt, gelbgefärbte Kryställchen, deren kleine Menge lediglich eine oberflächliche Untersuchung gestattete.

Die wässrige Lösung derselben gab mit Bromwasser einen hellgelben Niederschlag; durch Eisenchlorid wurde sie violett gefärbt; ammoniakalische Silberlösung wurde beim Erwärmen reducirt. Nach diesen Reaktionen konnte sowohl Resorcin als auch das von Brand¹⁾ in den Röstprodukten des Malzes aufgefundene Maltol vorliegen; die Annahme des letzteren wurde dadurch unwahrscheinlich, dass die erhaltenen Kryställchen sich bereits beim Berühren mit einem Tropfen Wasser sofort auflösten, während die oben erwähnten Arbeiten das Maltol als in Wasser schwerlöslich angeben; es dürfte deshalb wohl die Anwesenheit von Resorcin, wenn auch in verschwindend kleinen Mengen, in dem Kaffeeröstkondensate angenommen werden.

Fettsäuren waren von der verdünnten Kalilauge aus der ätherischen Caffecollösung nicht mehr aufgenommen worden; die zur Abscheidung der Phenole mit Kohlensäure übersättigte wässrige Lösung gab nach Zusatz von überschüssiger Salzsäure an Aether lediglich eine sehr kleine Menge Harz ab.

Untersuchung der höher siedenden Antheile des Aetherextraktes.

Die ätherische Lösung des von Säuren und Phenolen befreiten Oeles war inzwischen durch mehrtägiges Stehen über zerkleinertem, reinem Chlorcalcium vollständig entwässert worden; sie hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade 90 g des in seinen äusseren Eigenschaften bereits beschriebenen Oeles. Dieses Produkt dürfte also dem von Bernheimer als Cafféol bezeichneten Methylderivat des Saligenins entsprechen.

Die mit einem Theil des Materials zunächst vorgenommene fraktionirte Destillation ergab folgende Anhaltspunkte: Unter 100° ging eine kaum beachtenswerthe Menge einer ätherischen Flüssigkeit über; bei 160° trat konstanter Siedepunkt ein und das bei dieser Temperatur erhaltene Destillat betrug ziemlich die Hälfte der angewandten Menge. Diese Fraktion bildete ein blassgelbes, dünnflüssiges Oel, das am Licht ziemlich rasch nachdunkelte.

Ueber 160° gingen noch einige Gramm eines Oeles über von etwas dunklerer Farbe und weit mehr charakteristischem, an geröstete Kaffee erinnerndem Geruche als die erste Fraktion. Bei 175 bis 180° trat plötzlich unter heftigem Schäumen Verharzung des Kolbeninhaltes ein; auch durch Ausführung der Destillation im luftverdünnten Raume konnte diese störende Verharzung nicht verhindert werden.

Der ersterhaltene Antheil wurde nochmals fraktionirt; die Ausbeute betrug 15 g eines Oeles vom genauen Siedepunkt 160°; diese Substanz erwies sich als

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1894, 27, 806 und 3115.

frei von Stickstoff und Schwefel; die Elementaranalyse derselben ergab folgende Zahlen:

I. 0,2193 g angewandte Substanz gaben 0,5021 g CO_2 und 0,0838 g H_2O
= 62,44 % C und 4,27 % H.

II. 0,1783 g angewandte Substanz gaben 0,4084 g CO_2 und 0,0684 g H_2O
= 62,47 % C und 4,29 % H.

Aus den Durchschnittswerthen der beiden Analysen berechnet sich die Formel $(\text{C}_{5,007} \text{H}_{4,087} \text{O}_2)_x$.

Die Zusammensetzung des Körpers sowie der Siedepunkt stimmten demnach sehr genau für Furfurol; sein Verhalten bestätigte diese Annahme auch vollkommen.

Das Oel war in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässrige Lösung gab mit Anilinacetat die charakteristische Rothfärbung; ammoniakalische Silberlösung wurde in der Kälte sofort reducirt. Mit einer Lösung von essigsäurem Phenylhydrazin schied sich sehr rasch ein reichlicher, gelber Niederschlag ab; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte dieses Hydrason den Schmelzpunkt 96° .

Beim Vermischen des Oeles mit 15 %-iger alkoholischer Kalilauge trat Erwärmung ein; nach 24-stündigem Stehen wurde das Gemisch mit Aether extrahirt, dann mit Salzsäure übersättigt und abermals mit Aether ausgeschüttelt; der Aether hinterliess eine braune, erstarrende Masse, aus welcher durch Sublimation weisse, flimmernde Krystalle einer Säure vom Schmelzpunkt 132° isolirt wurden. Dasselbe Oxydationsprodukt wurde erhalten durch mehrstündiges Kochen des Oeles mit einer concentrirten Lösung von Ferricyankalium in 10 %-iger Kalilauge. Der Schmelzpunkt dieser Säure stimmte für Brenzschleimsäure.

Die bei der Analyse des Furfurol erhaltenen genauen Resultate liessen von vornherein die Anwesenheit eines anderen Körpers von höherem Siedepunkt neben dem Furfurol fraglich erscheinen; da jedoch bei der Destillation des Aetherextraktes eine zweite Fraktion erhalten wurde, welche sowohl im Aussehen als vor Allem im Geruche einige Verschiedenheit zeigte gegen die erste Fraktion, musste zunächst eine Analyse dieses bei $170\text{--}175^\circ$ aufgefangenen Antheiles ausgeführt werden.

0,2322 g angewandte Substanz lieferten 0,0870 g H_2O und 0,5315 g CO_2
= 4,19 % H und 62,43 % C.

Berechnet für Furfurol: 4,20 % H und 62,48 % C.

Es hatte also auch diese Fraktion genau die Zusammensetzung des Furfurols und es dürfte damit festgestellt sein, dass Furfurol den Hauptbestandtheil des durch Ausschütteln des Röstkondensates mit Aether erhaltenen öligen Extraktes bildete.

Bei der fraktionirten Destillation des Aetherextraktes waren indessen auch unter vermindertem Druck infolge der bald eintretenden Verharzung nur ungefähr $\frac{2}{3}$ der angewandten Menge im Destillat erhalten worden, es musste also

dem des gebrannten Kaffee ähnlich war als derjenige des normal bei 160° übergehenden Antheiles, trotz der gleichen Zusammensetzung, dürfte vielleicht den Schluss zulassen, dass bei der Geruchswirkung des gebrannten Kaffee unter Anderem eine Polymerisirung des Furfurol oder auch ein beginnender Zersetzungsprocess desselben zur Geltung kommt.

Die weitere Untersuchung des zu Anfang mit Aether ausgeschüttelten Röstkondensates kam derart zur Ausführung, dass die ganze in Angriff genommene Menge von 35 l im Wasserbad auf ungefähr 1½ l eingedampft wurde. Beim Filtriren dieser concentrirten Flüssigkeit hinterblieb eine schwarzbraune, krümelige Harzmasse, welche ihren Eigenschaften nach vielleicht unter den Kollektivbegriff der Huminsubstanzen eingereiht werden kann. Das Harz erweichte in der Wärme; bei gewöhnlicher Temperatur liess es sich leicht zu einem hellbraunen Pulver zerreiben. In Alkohol löste es sich beim Erwärmen reichlich auf, um in der Kälte wieder grösstentheils in braunen Krusten auszufallen. In Wasser war es nicht löslich, wohl aber in Kalilauge; aus dieser Lösung wurde es durch Säuren wieder fast quantitativ und in der ursprünglichen Beschaffenheit abgeschieden. Die Lösung in Kalilauge reducirte ammoniakalische Silberlösung auch kalt sehr schnell, eine Reaktion, welche auf eine Beziehung des fraglichen Körpers zu Furfurol hindeutet. Bei der Oxydation desselben wurde nur Oxalsäure erhalten. In Anbetracht der zweifellos sekundären Provenienz dieses Körpers wurde von weiteren Versuchen Abstand genommen.

In dem Filtrat des concentrirten Röstkondensates war nun zunächst auf Coffein zu fahnden. Da diesbezügliche Versuche gezeigt hatten, dass Coffein selbst aus schwach essigsaurer Lösung von Chloroform, Aether oder Essigäther nicht aufgenommen wird, wurde das Filtrat zunächst mit Soda möglichst genau neutralisirt; es schied sich hierbei eine reichliche Menge von feinen Krystallnadeln aus, welche nach dem Absaugen der Mutterlauge als filzige, schwach gelblich gefärbte Masse zurückblieben. Die qualitativen Reaktionen derselben zeigten Coffein an. Um die nachfolgende Untersuchung des concentrirten Materials auf Körper von basischerem Charakter einwandsfrei durchführen zu können, wurde das noch in Lösung befindliche Coffein vollständig entfernt durch wiederholtes Ausschütteln der kaum alkalisch reagirenden Flüssigkeit mit Chloroform.

Die ganze Ausbeute an Coffein wurde in wässriger Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt und wiederholt aus Wasser und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Produkt war eine in büschelig gruppirten, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 227°; dieselbe sublimirte unzersetzt und gab mit Bromwasser und nachfolgendem Ammoniak die Amalinsäurereaktion.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

etwaigen Gemenges verschiedener Amine wesentlich ein; da nach der Angabe Bernheimer's Monomethylamin erwartet werden konnte, wurde die Acetylierung vorgezogen.

Die trockenen Salze wurden mit der zehnfachen Menge Acetylchlorid eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und alsdann das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade vom überschüssigen Acetylchlorid befreit. Der Rückstand war in Wasser beinahe ganz löslich, der grösste Theil der Salze war demnach durch die Acetylierung nicht verändert worden; beim Filtriren der wässrigen Lösung hinterblieben auf dem Filter vereinzelte Kryställchen einer Acetylverbindung, eine weitere kleine Menge derselben wurde erhalten durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether; da die Ausbeute nur 0,03 g betrug, konnte eine Untersuchung dieses Produktes nicht ausgeführt werden. Beim Verseifen desselben mit Alkali trat ein Geruch auf ähnlich dem der Heringslake.

Die wässrige Lösung des durch die Acetylierung nicht veränderten Aminsalzes wurde mit überschüssiger Kalilauge erwärmt und die Dämpfe durch einen mit wenig Salzsäure beschickten Kaliapparat gesaugt. Die konzentrierte salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag; dieser hatte nach mehrfachem Umkrystallisiren nachstehende Zusammensetzung:

I. 0,1028 g	angewandte Substanz	enthielten	0,0379 g Pt	= 36,87 % Pt.
II. 0,2271 g	-	-	0,0839 g Pt	= 36,94 % Pt.
Berechnet für $[N(CH_3)_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$				= 36,91 % Pt.

Der nicht acetylierbare Theil der Aminsalze bestand demnach aus dem HCl-Salz des Trimethylamins.

Es sind damit von leichtflüchtigen Basen in den untersuchten Röstprodukten nachgewiesen: in der Hauptsache Ammoniak und ungefähr $\frac{1}{4}$ dessen Gewichtes Trimethylamin. Von primären oder sekundären Aminbasen fanden sich nur Spuren, und selbst diese konnten der Einwirkung des Acetylchlorides auf das Trimethylamin zugeschrieben werden.

Es darf vielleicht noch die Beobachtung erwähnt werden, dass das Platinchloriddoppelsalz des Trimethylamins sich schon bei verhältnissmässig sehr niedriger Temperatur zu zersetzen beginnt; ein etwa nöthiges Trocknen der Doppelverbindung hätte demnach möglichst ohne Wärmezufuhr zu geschehen.

Als zweite Fraktion wurden bei der alkalischen Destillation die erst mit Wasserdampf flüchtigen Basen erhalten. Die Chloride derselben bildeten eine hygroskopische, braungefärbte Salzmasse; die Ausbeute betrug 9 g. Die Salze wurden mit wenig Wasser aufgenommen und die filtrirte Lösung mit Aetznatron im Ueberschuss versetzt. Aether entzog dieser alkalischen Lösung wenige ccm eines dunkelgelben Oeles von intensivstem Pyridingeruche.

Der Versuch einer fraktionirten Destillation dieses Pyridinbasengemenges war ziemlich erfolglos; das ganze hierbei erhaltene Destillat wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die salzsaure Lösung unter Zusatz von Alkohol mit Platinchlorid gefällt.

Der Niederschlag hatte folgende Zusammensetzung:

0,2103 g enthielten 0,0714 g Pt = 33,95 % Pt

0,3424 - - 0,1164 - - = 33,99 % -

Berechnet für Pyridin C_5H_5N = 34,31 % -

Dem Platingehalt zufolge war das Doppelsalz nicht einheitlich; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde eine Fraktion erhalten, deren Platingehalt für das Pyridin C_5H_5N ziemlich genau stimmte:

0,3666 g angewandte Substanz enthielten 0,1260 g Pt = 34,37 % Pt

0,1812 - - - - 0,0621 - - = 34,27 % -

Diese Resultate bestätigen das bereits angeführte Ergebniss von Monari und Scoecianti, nämlich das Vorhandensein eines Gemenges von Pyridinbasen, in der Hauptsache des Pyridins C_5H_5N , in den Kaffeeröstprodukten.

Die quantitative Verschiedenheit der Ausbeute erklärt sich vielleicht durch die Differenz der beim Rösten angewandten Temperaturen; die erwähnten Autoren rösteten bei 260°, während in der modernen Praxis die Rösttemperatur zwischen 200 und 220° gehalten wird. Ebenso wohl wie der von Monari und Scoecianti gefundene ungleich grössere Gehalt an Pyridinen findet vielleicht auch der Mangel an Aminbasen und Ammoniak in den betreffenden Röstprodukten seine Erklärung in dieser Verschiedenheit der angewandten Rösttemperaturen.

Studien über die in den Kaffeeröstprodukten enthaltenen Säuren.

Als Gegenstand für die weitere Untersuchung liegen nunmehr noch vor die Natronsalze der zu Beginn der Arbeit mit Aether extrahirten Säuren sowie der bei der Isolirung der Basen zurückbleibende alkalische Destillationsrückstand. Da in dem letzteren keine wesentlicheren Bestandtheile mehr zu erwarten waren als die an Alkali gebundenen Säuren, wurde die Flüssigkeit vollständig eingedampft; es hinterblieb eine braune, etwas hygroskopische Salzmasse, vermischt mit harzigen Partikeln vom Aussehen der bereits angeführten huminähnlichen Substanz. Dem Rückstand wurden die Alkalisalze mit wenig Wasser entzogen und der filtrirten Lösung derselben die von der Aetherextraktion herrührenden, getrockneten Alkalisalze zugesetzt. Diese Lösung enthielt also sämtliche in dem Kaffeeröstkondensat enthaltenen Säuren in Form ihrer Natronsalze.

Zur Orientirung über die Art der an das Alkali gebundenen Säuren, namentlich zur Aufklärung darüber, ob höhere Fettsäuren vorliegen, wurde ein Theil der braun gefärbten Natronsalzlösung wiederholt mit Thierkohle aufgekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden war. Die entfärbte und filtrirte Lösung hinterliess beim Eindampfen eine farblose, wasserhelle Salzmasse, welche sich in kaltem Wasser sehr schnell löste. Dieser Umstand, sowie das grosse Krystallisationsvermögen der sehr homogen aussehenden Salzmischung liess das Vorhandensein höherer Fettsäuren als sehr zweifelhaft erscheinen, eine Annahme, welche ihre Bestätigung dadurch erhielt, dass in der mit Essigsäure

neutralisirten Lösung der Salze weder durch Baryumacetat noch durch Bleiacetat die Abscheidung eines schwerlöslichen Salzes erfolgte.

Ein zweiter Theil der gereinigten Salzlösung wurde mit Phosphorsäure im Ueberschuss versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt; der Aether hinterliess beim Abdunsten einen farblosen Rückstand, der stechend nach Essigsäure roch und mit Wasser sich in jedem Verhältniss mischte. Die Anwesenheit nennenswerther Mengen von höheren Fettsäuren war damit ausgeschlossen.

Zur Reinigung der Säuren wurde die braungefärbte Lösung der Natronsalze nach reichlichem Zusatz von Phosphorsäure mit gespanntem Dampf destillirt, bis die übergende Flüssigkeit kaum mehr sauer reagirte. Das Destillat hatte den Geruch und Geschmack der Essigsäure in reichlichem Maasse; auch Ameisensäure verrieth sich durch ihre qualitativen Reaktionen. Die wässrige Lösung der Säuren reducirte Silbernitrat sehr schnell, ebenso Quecksilberchlorid unter Abscheidung von Chlorür und Quecksilberoxyd unter Bildung von metallischem Quecksilber.

Ein Theil der wässrigen Säurelösung wurde mit Baryumkarbonat im Ueberschuss einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und das Filtrat hiervon eingedampft und zur fraktionirten Krystallisation bei Seite gestellt. Die sechs erhaltenen Fraktionen der Barytsalze zeigten nach vierstündigem Trocknen bei 100° folgenden Barytgehalt:

I. Fraktion = 57,0 % Ba	IV. Fraktion = 53,9 % Ba
II. - = 57,0 - -	V. - = 53,3 - -
III. - = 54,0 - -	VI. - = 53,7 - -

Da nun das wasserfreie Baryumformiat 60,33 % Ba und das wasserfreie Acetat 53,7 % Ba enthält, so lässt sich aus den erhaltenen Zahlen der Schluss ziehen, dass die analysirten Barytsalze zunächst Formiat enthalten müssen; die beiden ersten Fraktionen zeigten auch nach neuerlichem Umkrystallisiren die gleiche Zusammensetzung, welche einem äquimolekularen Salz der Ameisensäure und Essigsäure entspricht. Der Barytgehalt sinkt dann allmählich etwas unter den des wasserfreien Acetats und bleibt auch hier nach wiederholtem Trocknen des Salzes der gleiche; es schien demnach noch eine der nächsthöheren Säuren in geringer Menge vorhanden zu sein.

Dass Ameisensäure in ziemlicher Menge vorliegen muss, zeigten auch folgende Versuche: Beim Erwärmen des trockenen Barytsalzes vom höchsten Barytgehalt mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich ein mit blauer Flamme brennendes Gas, welches Palladiumchlorürpapier schwärzte — Kohlenoxyd.

Die wässrige Lösung des Barytsalzes absorbirte Brom unter stürmischer Kohlensäureentwicklung; beim Versetzen mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat fiel ein krystallinischer weisser Niederschlag aus, der sich am Lichte sehr rasch schwärzte.

Auch die qualitativen Reaktionen der Essigsäure traten mit den mittleren Fraktionen der Barytsalze sämmtlich ein.

Um eine Isolirung der Ameisensäure zu erreichen, wurde der grössere Theil des aus den Natronsalzen erhaltenen Destillates aller Säuren mit überschüssigem Bleikarbonat auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlensäure beendet war; die Bleisalzlösung wurde alsdann abfiltrirt und eingedampft. Nachdem auch bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank keine Krystallisation erfolgte, wurde die bereits stark konzentrirte Lösung bis fast zur Syrupdicke eingedampft und abermals längere Zeit kühl gestellt; die dickflüssige Masse erstarrte erst im Kältegemisch beim Kratzen der Gefässwandung. Es konnte auf Grund der Schwerlöslichkeit des Bleiformiates in den abgetrennten Bleisalzen zum Wenigsten eine Anreicherung der Ameisensäure erwartet werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten diese Salze jedoch einen Bleigehalt, welcher die Mitte zwischen demjenigen der Ameisensäure und dem der Essigsäure nicht ganz erreichte; alle analysirten Fraktionen zeigten ziemlich dieselbe Zusammensetzung.

Da die Trennung der Säuren durch ihre Bleisalze keinerlei Erfolg versprach, wurde dieselbe vermittelst der partiellen Sättigung und Destillation versucht. Die Bleisalze sammt ihrer Mutterlauge wurden wieder mit Wasser aufgenommen und der Lösung 20 ccm einer 15 %-igen Schwefelsäure zugesetzt; nach mehrstündigem Stehen wurden die in Freiheit gesetzten Fettsäuren mit Wasserdampf abgetrieben. Es konnte hierbei theoretisch die Hauptmenge der schwächsten Säure im Destillat erwartet werden; das letztere zeigte auch tatsächlich einen Geruch, welcher dem der Caprylsäure am ähnlichsten war.

Die Analyse des aus dem Destillat hergestellten Barytsalzes zeigte folgende Zusammensetzung desselben:

0,4180 g Barytsalz lieferten 0,3680 g $\text{BaSO}_4 = 51,79\%$ Ba;
nach nochmaligem Umkrystallisiren gaben:

0,5469 g Barytsalz 0,4724 g $\text{BaSO}_4 = 50,81\%$ Ba.

Es war demnach allerdings eine höhere Säure vorhanden; vorausgesetzt, das Barytsalz enthielte nur Essigsäure und Caprylsäure, so wäre dasselbe immer noch ein Gemenge von sieben Theilen Acetat mit einem Theil Kaprylat, und es kann deshalb die in dem Röstkondensat vorhandene Quantität dieser Säure mit höherem Molekulargewicht als eine verschwindend kleine bezeichnet werden.

Eine vermittelst der partiellen Sättigung versuchte Trennung der Ameisensäure von der Essigsäure verlief ebenso resultatlos. Es wurde hierzu die Bleisalzlösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und die Gesamtmenge der Fettsäuren mit Wasserdampf abdestillirt. Der zehnte Theil des Destillates wurde mit Soda neutralisirt und dann wieder dem übrigen Destillat zugefügt; nach längerem Stehen wurden die nicht gebundenen Säuren mit Wasserdampf abgetrieben. Die Vermuthung, dass in dem zurückbleibenden Natronsalz eine Anreicherung der stärksten Säure, in diesem Falle der Ameisensäure, stattgefunden habe, bestätigte sich nicht; Rückstand wie Destillat zeigten bei der Analyse der aus denselben dargestellten Barytsalze annähernd das gleiche Verhältniss von Ameisensäure und Essigsäure.

Den Beweis dafür, dass lediglich diese beiden Säuren in erheblichen Mengen vorliegen, brachte folgende Untersuchung: 3 g des bei letzterwähntem Versuche der Isolirung der Ameisensäure hergestellten Barytsalzes gaben in konzentrierter, wässriger Lösung mit einer gleichfalls konzentrirten Lösung von Silbernitrat einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher von der Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier gepresst wurde. Diese äusserst lichtempfindlichen Silbersalze wurden dann wieder in wenig Wasser suspendirt und im Dampfbade so lange erwärmt, bis der schnell ausfallende schwarze käsige Niederschlag sich nicht mehr vermehrte, und die Flüssigkeit klar über demselben stand. Die filtrirte Lösung schied nach dem Erkalten eine reichliche Menge von langen, reinweissen Krystallnadeln aus; nach nochmaligem Umkrystallisiren zeigte dieses Silbersalz folgende Zusammensetzung:

0,1040 g enthielten 0,0672 g Ag = 64,62 % Ag
0,3422 - - 0,2212 - - = 64,64 % -
Berechnet für Silberacetat = 64,65 % -

Nach der Zerstörung des Silberformiates verblieb demnach reines Silberacetat; die aus der Silbersalzlösung ausfallende Menge metallischen Silbers deutete auf einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Ameisensäure hin. Wurde entsprechend der Formel: $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} = 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ die Hälfte des abgeschiedenen Silbers auf Baryumformiat berechnet, so ergab sich für die angewandten Barytsalze ein Gehalt von 7 % Baryumformiat.

Weitere Versuche zur Trennung der beiden Säuren wurden bei dem Mangel an geeigneten Trennungsmethoden als aussichtslos aufgegeben.

Die Zusammenstellung der Ergebnisse vorstehender Untersuchungen zeigt folgende Substanzen als Röstprodukte des Kaffees:

Aceton	Coffein	Ameisensäure
Furfurol	Ammoniak	Essigsäure
(Furfuran)	Trimethylamin	(Resorcin).

Die Vergleichung der Kondensationsprodukte verschiedener Röstungen ergab, dass diese angeführten Körper bei allen Röstungen wenn auch in ziemlich schwankenden Verhältnissen auftreten; sie können deshalb wohl als normale Röstprodukte des Kaffee betrachtet werden.

In bedeutenderen Mengen fanden sich nur Coffein, Furfurol und Essigsäure, während Aceton, Ammoniak, Trimethylamin und Ameisensäure stets nur in sehr kleinen Mengen vorhanden waren und daher als nebensächliche, wenn auch regelmässige Röstprodukte angesprochen werden müssen. Das Auftreten des von Bernheimer als Cafféol bezeichneten Körpers konnte in den zur Untersuchung gelangten Röstprodukten nicht beobachtet werden.

Dass jedoch neben diesen angeführten Substanzen sich auch solche beim Rösten des Kaffee bilden können, welche nicht als regelmässige Produkte anzu-

sehen sind, zeigte die zu Beginn der Arbeit zu Orientirungszwecken durchgeführte Untersuchung einer kleinen Quantität eines Röstkondensates. Hierbei wurde aus dem Aetherextrakt durch Abkühlen desselben im Kältegemisch eine krystallisirende Substanz erhalten, welche beim Erhitzen in sehr leichten, farblosen Nadeln sublimirte; die Substanz erwies sich als schwefelhaltig und schmolz bei 115—117°. In Wasser war sie unlöslich, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Durch wässrige Kalilauge wurde sie in der Siedehitze langsam unter Gelbfärbung der Flüssigkeit gelöst; die alkalische Lösung gab eine kräftige Sulfidreaktion. Die Ausbeute an diesem Körper betrug nur 0,06 g, eine genaue Untersuchung desselben konnte daher nicht ausgeführt werden. In den späterhin verarbeiteten Röstkondensaten trat dieser Körper nie wieder auf.

Unter den als normale Röstprodukte des Kaffee nachgewiesenen Bestandtheilen findet sich nun keiner, dessen Anwesenheit nicht hätte vorausgesehen werden können; auch ist, abgesehen vom Coffein, keines dieser Röstprodukte als nur dem Kaffee eigenthümlich zu bezeichnen. Es kann deshalb auf Grund der Resultate vorliegender Arbeit wohl ausgesprochen werden, dass, ebenso wie die Produkte dieses trockenen Destillationsprocesses sehr mannigfache sein müssen, auch an der Geruchs- und Geschmackswirkung des gerösteten Kaffee eine Reihe von Substanzen theilhaftig ist, darunter nicht am Wenigsten das beim Rösten des Kaffee in so grossen Mengen sich bildende Furfurol.

Endlich darf noch darauf hingewiesen werden, dass der Nachweis erheblicher Mengen von unverändertem Coffein in den Röstprodukten im Einklange steht mit den Resultaten mehrerer Arbeiten der letzten Jahre über das Verhältniss des Coffeingehaltes im rohen und im gerösteten Kaffee, nämlich, dass beim Rösten des Kaffee ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Coffein stattfindet.

Ueber Weizen- und Roggenbrot

unter besonderer Berücksichtigung der Kommissbrotfrage.

Mittheilung aus der staatl. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Graz.)

Von

Heinrich Poda,

Adjunkt an der Untersuchungsanstalt.

Mit einem Vorwort von Prof. **W. Prausnitz**, Vorstand des hygien. Instituts der Universität und der Untersuchungsanstalt.

Vorwort.

Von Prof. W. Prausnitz.

Vor mehreren Jahren habe ich, zum Theil mit G. Menikanti, im Voit-schen Institut in München Untersuchungen¹⁾ über verschiedene Brotarten angestellt, welche die in demselben Institut von Meyer und Rubner gewonnenen

¹⁾ Sitzungsberichte der Gesellschaft für Morphologie und Physiologie zu München. 1892, 2. — Arch. Hyg., 1893, 17, 626. — Zeitschr. Biol. 1894, 30, 328.