

und das hebt sich als ganz besonders interessant der von mir und Oehler nachgewiesenen Thatsache gegenüber hervor, dass beim Sulfoniren des α -Naphthols die Sulfongruppe an denselben Benzolring zu der Hydroxylbindung in die Parastellung tritt. — Uebrigens geben sich die wesentlichen Verschiedenheiten der α - und β -Naphtholsulfonsäuren in einer ganzen Anzahl von Reaktionen deutlich zu erkennen: die Neigung der ersteren, basische Salze zu bilden, besitzt die zweite kaum, während aus der ersteren durch Salpetersäure mit Leichtigkeit Dinitronaphthol gebildet wird, spaltet die letztere beim Kochen mit Salpetersäure **nicht** Schwefelsäure ab, sondern liefert eine neue, wie es scheint, **nitrierte** Sulfonsäure; durch Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure wird die α -Naphtholsulfonsäure ferner schon in der Kälte in Dichlornaphtochinon übergeführt, auf β -Naphtholsulfonsäure wirkt dasselbe Reagens aber erst bei lebhaftem Kochen, und auch dann nur sehr langsam ein. — Nähere Angaben über die bei diesen Reaktionen aus β -Naphtholsulfonsäure entstehenden Produkte müssen wir uns noch vorbehalten.

Freiburg i. B., 12 Februar 1882.

67. K. Förster: Ueber den Furfurolgehalt gegohrener Flüssigkeiten.

[Aus dem Laboratorium der Königl. chem. Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Zur Ergänzung meiner kürzlich gegebenen Mittheilung¹⁾ über die »Ursache der Jorissen'schen Reaktion auf Fuselöl« erlaube ich mir noch Nachstehendes zu berichten.

Zur Entscheidung der Frage, ob der Gehalt des Fuselöls und anderer durch Gährung erhaltenen Produkte durch den Gährungsprocess selbst bedingt sei oder auf andere Weise verursacht werde, habe ich folgende Versuche angestellt:

Ich liess zunächst je 300 g reinen Candis- resp. Stärkezucker vergähren, filtrirte die gegohrenen Massen, neutralisirte im Filtrat die Säure möglichst und destillirte ca. $\frac{2}{3}$ ab. In den Destillaten, welche schwach alkalisch reagirten, waren deutlich nachweisbare Mengen Fur-

¹⁾ Diese Berichte XV, 230

furo¹⁾ enthalten. Die Destillate der hiesigen Biere, sowie notorisch echter Wein waren ebenfalls furfurollaltig, mitunter trat die Reaktion sogar ziemlich stark auf. Auch in der durch Gährung einer Lösung von 300 g Stärkezucker erhaltenen, nur filtrirten, nicht aber destillirten Flüssigkeit war öfter genanntes Aldehyd nachweisbar.

Das Furfuro^l ist trotzdem kein Produkt des eigentlichen Gährungsprocesses. In der durch Gährung selbst grosser Mengen reinen Candiszuckers erhaltenen Masse ist vor der Destillation kein Furfuro^l zu erkennen. Dass Letzteres in den Gährungsprodukten des Stärkezuckers vorhanden ist, liegt einfach daran, dass der Stärkezucker des Handels an und für sich schon geringe Mengen Pyroschleimsäurealdehyd enthält, welches mithin bei der fabrikmässigen Darstellung dieser Zuckerart selbst schon gebildet werden muss.

Wie leicht allerdings geringe Quantitäten Furfuro^l entstehen können, mag durch folgende Beispiele illustriert werden.

Löst man 100 g reinen Candiszucker in 500 g destillirtem Wasser unter Zusatz von 10 g Wein- oder Milchsäure auf und destillirt von der Masse $\frac{2}{3}$ ab, so enthält das Destillat Furfuro^l. Eine gleich bereitete und angesäuerte Zuckerlösung wird, lässt man sie 4—5 Stunden auf dem Wasserbade oder längere Zeit bei ca. 70° C. stehen, ebenfalls furfurollaltig. Sogar als eine solche Lösung 12 Tage lang einer durchschnittlichen Temperatur von 38° C. ausgesetzt wurde, war schon Furfuro^lbildung bemerklich. Letztere konnte jedoch bei einer nur 10 procentigen Zuckerlösung bei so niedriger Temperatur nicht mehr constatirt werden.

Die Gegenwart freier Säure ist aber zur Furfuro^lbildung aus Rohrzucker gar nicht einmal nöthig. Werden von einer Lösung von 100 g Candiszucker in 500 g Wasser 400 ccm abdestillirt, so ist im Destillate Furfuro^l nachweisbar. Wird ferner eine Lösung von 100 g Candiszucker in 100 ccm Wasser am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt und zwar so, dass von einer Ueberhitzung der Seitenwände des betreffenden Gefässes keine Rede sein kann, so färbt sich die Lösung allmählich gelblich, und indem der Zucker Wasser aufnimmt, werden zugleich geringe Mengen Furfuro^l gebildet.

Der Gehalt der Rohspirituosen an Furfuro^l ist nunmehr leicht erklärlich. Bei der Destillation der vergohrenen Maischflüssigkeiten wirken freie Säuren, noch unvergohrener Zucker und andere Kohlenhydrate bei hoher Temperatur auf einander ein. Während ein kleiner

¹⁾ Zum Nachweis geringer Mengen Furfuro^l wurde die zu untersuchende Flüssigkeit 2—3 Mal mit Chloroform extrahirt, die Extrakte an einem warmen Orte bis auf ca. 2 ccm in einer Schale verdunsten gelassen, der Rückstand mit ca. 10 ccm absolutem Alkohol aufgenommen und dann in einem Probirrohr mit 10 Tropfen farblosen Anilin und 3 Tropfen reiner Salzsäure versetzt.

Theil des hierbei gebildeten Furfurols schon mit den Dämpfen des Aethylalkohols fortgerissen wird und im Rohspiritus wiederzufinden ist, sammelt sich die Hauptmasse bei den schwerer flüchtigen Alkoholen an, und besonders reich an genanntem Aldehyd ist das Fuselöl aus dem Grunde, weil der Siedepunkt des letzteren dem des Furfurols sehr nahe kommt.

Zuletzt habe ich noch verschiedene Biere und echten Wein (je 3 Liter) mit Chloroform extrahirt und die Extrakte auf Furfurolgehalt geprüft. Die Schärfe der Reaktion wird hierbei allerdings wesentlich durch den anhängenden gelben Farbstoff beeinträchtigt, welcher auch bei sehr vorsichtigem Operiren nicht zu entfernen ist. Gleichwohl war beim Versetzen der anfangs hellgelben Probenflüssigkeiten mit Anilin und Salzsäure eine sehr deutliche Nüancirung derselben in's Rothe nicht zu verkennen, weshalb wohl die Annahme berechtigt ist, dass auch diese Getränke Furfurol, wenn auch nur in ganz geringen Quantitäten, enthalten. Im Biere ist die Gegenwart desselben schon wegen des langen Kochens der sauren Bierwürze vorauszusetzen; im Weine würde sich eine Erklärung in der langen Lagerung desselben finden lassen.

Fasst man nun alle diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

1) dass alle bisher auf die Jorissen'sche Reaktion basirten Nachweisungen von Amylalkohol als irrige Annahmen erscheinen,

2) dass es überhaupt noch kein Mittel giebt, in gegohrenen Flüssigkeiten geringe Mengen Amylalkohol mit voller Sicherheit quantitativ festzustellen und

3) dass mithin alle z. B. gegen die Verwendung des Stärkezuckers zur Weinveredelung wegen angeblich stärker stattfindender Fuselölbildung ausgesprochenen Verdächtigungen auf unsichere, resp. unrichtige Versuchsanstellungen zurückzuführen sind.

Dresden, 15. Februar 1882.

68. Rudolf Andreasch: Ueber weitere Fälle von Synthesen der Sulphydantoine mittelst Thioglycolsäure.

[Aus dem Laboratorium des Prof. Maly in Graz.]

[Auszug aus einer der k. Akademie der Wissenschaften in Wien am 1. December 1881 vorgelegten Abhandlung.]

(Eingegangen am 17. Februar.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass sich Cyanamid mit Thioglycolsäure zu Sulphydantoin verbindet; es war wünschenswerth, zu untersuchen, ob diese Reaktion einer allgemeinen

¹⁾ Monatshefte für Chemie I, 442 und diese Berichte XIII, 1421.