

Ueber die Aromastoffe der Kirschmaische

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der Naturwissenschaft
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von
GIACOMO MOSCA
aus Sent (Graub.)

Referent: Herr Prof. Dr. R. Eder.
Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Waser.

Leer - Vide - Empty

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis.

A. Allgemeiner Teil.	Seite
I. Einleitung	7
II. Die Maische	8
III. Frühere Untersuchungen	10
IV. Allgemeiner Vorgang zur Trennung der Aromastoffe	13
B. Experimenteller Teil.	
I. Ausgangsmaterial	15
II. Vorversuche	15
III. Hauptversuche	18
IV. Abtrennung der Aldehyde und Ketone	20
V. Fraktionierte Destillation	25
VI. Isolierung der Aromastoffe durch Extraktion	30
VII. Reinigung der extrahierten Aromastoffe	32
VIII. Aufarbeitung der gereinigten Aromastoffe	35
1. Prüfung auf Aldehyde und Ketone	35
2. Prüfung auf stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen	35
3. Prüfung auf freie Alkohole	35
4. Prüfung auf optisch aktive Verbindungen	36
5. Katalytische Hydrierung	36
6. Verseifungsprobe	37
7. Fraktionierte Destillation der gereinigten Aromastoffe	38
8. Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen	40
a) Bestimmung der Alkohole	40
b) Identifizierung der Säuren	42
c) Aufarbeitung der Fraktion 35	44
d) Fraktion 36	46
e) Fraktion 37	48
f) Destillationsrückstand	52
IX. Diskussion der Resultate	57
X. Schlußfolgerungen	61

Leer - Vide - Empty

A. Allgemeiner Teil.

I. Einleitung.

Seit längerer Zeit sind im kantonalen Laboratorium in Zürich, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Waser, Untersuchungen im Gange, welche das Ziel verfolgen, etwas mehr Licht über die Bukett-Stoffe, die bei der alkoholischen Gärung verschiedener Fruchtsäfte entstehen, zu verbreiten. Trotzdem in der umfangreichen Literatur über die alkoholische Gärung der Kirschen und der Trauben, sowie anderer Früchte, zahlreiche Angaben über Aromastoffe zu finden sind und Verbindungen aus allen möglichen Klassen der organischen Chemie als Aromaträger vermutet oder gar angesprochen worden sind, fehlen bis heute genaue Angaben über den oder die Geruchsstoffe sozusagen vollständig.

Wir sind uns wohl bewußt, daß das Kirschen-Bukett die Resultante aus einer großen Zahl verschiedener Komponenten ist und daß diese Komponenten nicht nur aus einzelnen Stoffen, sondern aus ganzen Stoffgruppen bestehen, zu welchen man etwa die Ester, Aether, Aldehyde, Acetale, Ketone und noch weitere rechnet. Trotzdem konnten wir den Gedanken nicht von der Hand weisen, daß die bisher bekannten Verbindungen für die Bildung des Aromas einen mehr accessorischen Charakter haben und nur eine oder nur ganz wenige charakteristische Verbindungen etwa für das Aroma der Kirschmaische und wieder andere für das Aroma vergorener Fruchtsäfte verantwortlich zu machen seien.

Es schien uns von verschiedenen wissenschaftlichen Gesichtspunkten aus der Mühe wert, diese Verhältnisse so gründlich als es mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln und Methoden möglich war, aufzuklären. In erster Linie interessierten uns die Fragen nach der

chemischen Konstitution der eigentlichen Aromastoffe und wir berichten heute über die bisher vorgenommenen Untersuchungen und deren Resultate.

In zweiter Linie ist es sicherlich interessant, Aufschluß über die Entstehungsweise der eigentlichen Geruchsstoffe aus anderen Produkten der pflanzlichen Synthese oder der alkoholischen Gärung zu erlangen. Damit auf das engste verknüpft sind weitere Fragen nach der Beeinflussungsmöglichkeit der Bildung und der Menge dieser Stoffe durch die verschiedenen Faktoren, welche für die Gärungs- und Nachgärungsvorgänge wichtig sind. Wir wollen nur andeuten, daß diese Probleme natürlich auch eine sehr große praktische Bedeutung erlangen können, da man durch die Kenntnis der Bildung und der Konstitution der Aromastoffe, die ja für die Qualität, den Preis und den Absatz z. B. eines Kirsches von ausschlaggebender Bedeutung sind, vielleicht in die Lage versetzt wird, die bisher mehr nach der Erfahrung geleitete Vergärung von Fruchtsäften, auf eine genauere, wissenschaftliche Grundlage zu stellen.

Unsere Absicht ist es ferner, zu untersuchen, in welcher Weise sich die Aromastoffe der vergorenen Kirschen und anderer Fruchtsäfte beim Brennvorgang verhalten und ob dabei durch die Einwirkung der Hitze und der übrigen, beim Brennen auftretenden Faktoren wesentliche Veränderungen auftreten.

Wir verhehlen uns nicht, daß auch die Fälscher aus unseren Untersuchungen Nutzen ziehen können, allein wir hoffen, daß es trotzdem auf irgend eine Weise möglich sein werde, nicht nur ihrer habhaft zu werden, sondern sie auch mit Hilfe genauer Nachweismethoden zu überführen.

II. Die Maische.

Unter Maische versteht man die vergorenen Kirschen, die als Ausgangsmaterial für die Destillation von Kirschbranntwein verwendet werden.

Die Herstellung der Maischen ist im Prinzip sehr einfach. Die Kirschen werden bei der Reife gepflückt, in Fässer gebracht und gären gelassen. Die Ausführung in der Praxis differiert etwas zwischen den verschiedenen Gegenden und den verschiedenen Brennereien. Meistens

geht die Behandlung der Kirschen folgendermaßen vor sich: Diese werden samt Steinen und meistens auch samt Stielen in ca. 600 Liter haltende, stehende und mit Reinigungstüre versehene Fässer eingeschlagen. Für bessere Qualitäten werden nur entstielt und sorgfältig von Blättern und anderen Verunreinigungen befreite Kirschen verwendet. Gewisse Pfüscher glauben, das Bukett dadurch verbessern zu können, daß sie die Kirschensteine auf irgend eine Weise zerkleinern. Die dadurch erleichterte Aufspaltung des im Kirschensamen enthaltenen Amygdalins liefert aber einen solchen Ueberschuß an Benzaldehyd und Blausäure, daß dadurch das feine Kirschen-Bukett empfindlich gestört und zu einem Bittermandel-Bukett degradiert wird.

Die Gärung der Maische tritt meistens spontan ein, kann aber auch durch Zugabe von Reinzuchthefen befördert werden. Während der Gärung und später bis zur Verarbeitung der Maische müssen die Fässer gut verschlossen bleiben und das Eindringen von fremden Keimen, sowie von Luftsauerstoff peinlichst vermieden werden. Damit verhindert man die Entwicklung vor allem der sauerstoffliebenden Essigbakterien und somit eine Oxydation des Aethylalkohols zu Essigsäure (Essigstich). Am Spundloch des Fasses wird während der Gärung ein Gärverschluß aufgesetzt, um gleichzeitig die sich bildende Kohlensäure entweichen zu lassen und das Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern. In kleinbäuerlichen Betrieben werden die Kirschen häufig in offenen Bottichen vergären gelassen, wobei sich aus den Fruchthäuten, den Steinen etc. ein sogenannter «Hut» bildet, welcher ebenfalls den Zutritt von unerwünschten Keimen (Fäulnis- und Essigbakterien) mehr oder weniger gut verhindert. Vorteilhaft wird der Hut unmittelbar vor dem Brennen entfernt und nur die untenstehende Maische in die Destillierblase eingefüllt, da sonst unerwünschte Geruchs- und Geschmacksstoffe mit in das Destillat gelangen können.

Die Dauer der alkoholischen Gärung beträgt je nach den äußeren Umständen, insbesondere je nach der Temperatur, 3-5 Wochen. Vielerorts wird sofort nach Beendigung der Gärung mit dem Brennen begonnen, doch ist es unbestritten, daß man bei längerem Zuwarten viel feineres Kirschwasser erhält, da sich die wertvolleren Kirsch-Bukettstoffe offenbar nicht bei der Hauptgärung, sondern erst bei der Nachgärung bilden.

Der Geruch der verschiedenen Maischen kann ziemlich stark variieren je nach Art und Herkunft der verwendeten Kirschen, sowie nach Art der Behandlung der Maischen. Bei guten Qualitäten tritt das feine Kirschen-Bukett sehr stark hervor; daneben lassen sich Benzaldehyd, Essigester und Blausäure erkennen.

Eine in Folge von schlechtem Verschuß der Fässer und Zutritt von Essigbakterien und Luftsauerstoff oft auftretende nachteilige Erscheinung ist der Essigstich. Bei solchen Maischen tritt dann hauptsächlich der Geruch nach Essigsäure und Essigester hervor, wobei die typischen, den Kirschengeruch bestimmenden Aromastoffe stark in den Hintergrund gedrängt werden.

Ein wichtiger Faktor zur Erhaltung eines bukettreichen Produktes ist auch der Lichtschutz. Bei Einwirkung des Tageslichtes nimmt das Aroma mit der Zeit an Intensität und Qualität stark ab und es treten auch hier immer mehr der Essigester- und der Essigsäuregeruch hervor.

III. Frühere Untersuchungen.

Die Durchsicht der Literatur ergibt, daß über die Aromastoffe der Kirschmaische nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt wurden. Die einzige größere Arbeit stammt von K. Windisch¹⁾, welcher mit großem Fleiß und Geschick nicht nur erhebliche Mengen von Kirschmaische, sondern auch von Kirschbranntwein auf ihren Gehalt an den verschiedenartigsten Stoffen untersuchte.

Windisch gibt für die von ihm untersuchte filtrierte, klare Kirschmaische aus den «Merises» genannten kleinen, schwarzen, wilden Vogelskirschen und für den aus dieser Maische gebrannten Kirschbranntwein die folgenden Zahlen an (bezogen auf je 100 l):

	Kirsch- maische bezogen auf je 100 Liter	Kirsch- branntwein bezogen auf je 100 Liter	Kirsch- maische bezogen auf je 100 kg abs. Alkohol	Kirsch- branntwein bezogen auf je 100 kg abs. Alkohol
Spezif. Gewicht bei 15°	1,0206	0,9324		
Aethylalkohol	8200,0 g	43600,0 g	100000 g	100000 g
n-Propylalkohol	2,7 „	2,5 „	32,9 „	5,7 „

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte (Beihefte zu den Veröffentlichungen des Kaiserl. Gesundheitsamtes Bd. 11, S. 285, 1895).

	Kirsch- maische bezogen auf je	Kirsch- branntwein auf je 100 Liter	Kirsch- maische bezogen auf je 100 kg abs. Alkohol	Kirsch- branntwein bezogen auf je 100 kg abs. Alkohol
Isobutylalkohol		3,5 g		8,0 g
Amylalkohol	8,1 g	20,0 „	98,8 g	48,2 „
Glycerin u. Isobutylenglykol	557,0 „	1,2 „	6793,0 „	2,8 „
Acetaldehyd	1,4 „	2,1 „	17,1 „	4,8 „
Acetal	0,5 „	0,8 „	6,1 „	1,8 „
Benzaldehyd	3,1 „	0,4 „	37,8 „	0,9 „
Furfurol	Spur	0,73 „	Spur	1,7
Ameisensäure	0,6 „	0,9 „	7,3 „	2,1 „
Essigsäure	175,6 „	56,2 „	2141,5 „	128,9 „
n-Buttersäure	1,8 „	2,0 „	22,0 „	4,6 „
Capron- Capryl- Caprin- ev. Palmitin- säure	1,6 „	2,8 „	19,5 „	6,4 „
Benzoessäure	0,1 „	Spur	1,2 „	Spur
Blausäure(gesamt)	1,42 „	3,13 „	17,3 „	7,2 „
Ameisensäureäthylester	0,5 „	1,2 „	6,1 „	2,8 „
Essigsäureäthylester	22,8 „	65,7 „	278,0 „	150,7 „
n-Buttersäureäthylester	1,4 „	3,2 „	17,1 „	7,3 „
Ester höherer Fettsäuren	2,0 „	6,8 „	24,4 „	15,6 „
Benzoessäureäthylester	1,4 „	5,9 „	17,1 „	13,5 „
Benzaldehydcyanhydrin	?	5,8 „	?	13,3
Neutrale, hochsiedende, ölige Bestandteile von angenehmem Geruche	?	0,35 „	?	0,8 „
Ammoniak, einschl. kleinere Mengen organischer Basen	?	0,52 „	?	1,2 „

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß es Windisch nicht möglich war, unter den im Maischendestillat vorhandenen flüchtigen Säuren und Säureestern Propion- und Valeriansäure nachzuweisen; ferner ist der Nachweis von Oenanthsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{-COOH}$ und Pelargonensäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{-COOH}$ nicht erbracht und deren Vorhandensein nicht einmal wahrscheinlich gemacht worden.

Beachtung verdient, daß wohl aus dem Kirschbranntwein, nicht aber aus der Kirschmaische von Windisch eine kleine Menge (0,35 g auf 100 Liter) neutraler, hochsiedender öliger Bestandteil von angenehmem süßlichem Geruche isoliert wurde, in welchem ein Terpen oder dergleichen vermutet wird. Die Menge ist allerdings so klein, daß genauerer Aufschluß über die Natur der sicherlich vorliegenden Bukettstoffe mit den damaligen Methoden kaum zu erwarten war.

Einige Arbeiten¹⁾²⁾³⁾, die sich mit Kirschmaische befassen, stammen aus der Zeit vor dem Erscheinen der Mitteilungen von Windisch und sind dort aufgezählt und z. T. beschrieben. Seither sind nur wenige Arbeiten erschienen, welche sich mit Kirschen, bzw. Kirschen-Säften und deren Vergärung befassen. Außer in dem bekannten Handbuch von König und ähnlichen Nachschlage-Werken wird dieses Thema noch von folgenden Autoren behandelt: Winton, Ogden und Mitchell⁴⁾, Behre, Große und Thimme⁵⁾, K. Windisch und Ph. Schmidt⁶⁾, Roux und Bonis⁷⁾, F. Buttenberg und P. Berg⁸⁾, A. Holig und H. Stumpf⁹⁾, Ch. Schweizer¹⁰⁾ und H. Fischlin¹¹⁾, H. Franzen und F. Helwert¹²⁾, Rüdiger¹³⁾, C. A. Swisher¹⁴⁾, Ch. F. Poe¹⁵⁾, Rüdiger¹⁵⁾, Zimmermann und Malsch¹⁶⁾.

Die meisten der angegebenen Arbeiten befassen sich mit dem Gehalte der Kirschmaische, bzw. der Kirschsäfte an Extrakt, Zucker, Alkohol, flüchtiger und nichtflüchtiger Säure, Mineralbestandteilen etc.

¹⁾ J. Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique* (4) 8 210 (1866).

²⁾ Neßler und Barth, *Zeitschr. für Analytische Chemie* 22 32 (1883).

³⁾ W. Keim, *Studien über die chemischen Vorgänge bei der Entwicklung und Reife der Kirschfrucht etc.* Wiesbaden, Verlag J. F. Bergmann (1891).

⁴⁾ Yearli Report of the Connecticut Agric. Exp. Station 1899 s. 136.

⁵⁾ Diese Zeitschrift 15 134 (1908).

⁶⁾ Diese Zeitschrift 17 597 (1909).

⁷⁾ *Annales des Falsifications* 2 150 (1909).

⁸⁾ Diese Zeitschrift 17 672 (1909).

⁹⁾ Diese Zeitschrift 20 753 (1910).

¹⁰⁾ *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene* 12 289 (1921).

¹¹⁾ *Ebenda* 13 217 (1922).

¹²⁾ *Zeitschrift für Physiologische Chemie* 12 246 (1922).

¹³⁾ *Deutsche Destillateur Zeitung* 56 341 (1935).

¹⁴⁾ *Journal of the American Vinegar Industry* 14 367, 379 (1935).

¹⁵⁾ *Deutsche Destillateur Zeitung* 56 341 (1935).

¹⁶⁾ *Deutsche Destillateur Zeitung* 57 468 (1936).

In einer kleinen Zahl der genannten Arbeiten werden die Veränderungen beschrieben, welche die Zusammensetzung der Maischen und Säfte beim Vergären unter verschiedenen Umständen erfährt. Ein besonderes Augenmerk wird namentlich in der neueren Zeit auf die Verhütung einer allzu starken Essigsäurebildung gerichtet, weil dadurch nicht nur der Geschmack der Kirschsäfte stark beeinträchtigt wird, sondern insbesondere das für den Kirschbranntwein wertvolle Kirscharoma empfindlich leidet.

Außer Windisch beschäftigt sich aber keiner der übrigen Autoren mit der feineren Zusammensetzung der Kirschmaische, bzw. mit denjenigen Stoffen, welche für die Bildung der Bukettstoffe wichtig sind. Da seit der Untersuchung von Windisch reichlich 40 Jahre verflossen sind, schien es uns an der Zeit, den eingangs erwähnten Fragen wieder einmal nachzugehen.

IV. Allgemeiner Vorgang zur Trennung der Aromastoffe.

Die vorliegenden Untersuchungen sollen nicht etwa als Nachkontrolle der wertvollen Ergebnisse von Windisch aufgefaßt werden, dessen Hauptziel eine möglichst vollständige Totalanalyse des Kirschbranntweines und daneben auch der als Ausgangsmaterial dienenden Kirschmaische war. In dieser Arbeit wird angestrebt, die für das Bukett der Kirschmaische charakteristischen Stoffe aufzufinden und zu charakterisieren, während alle Begleitstoffe vorläufig unberücksichtigt bleiben sollen. Ein wesentlicher Unterschied besteht auch in der Ausführungsmethode zwischen der Arbeit von Windisch und der vorliegenden und zwar hauptsächlich in bezug auf die verschiedene Art der Destillation der Maischen. Einerseits Destillation bei normalem Druck, anderseits Vakuumdestillation.

Bei einer Untersuchung von Kirsch ist die Destillation bei normalem Druck noch eher anwendbar als bei Maische, ohne große Gefahr einer wesentlichen Veränderung der vorliegenden Aromastoffe durch pyrogene Zersetzungen, da ja der Kirsch schon gebrannt und normalerweise auf mindestens 100° erhitzt wurde. Meistens wird ja das Abbrennen der Maische über freiem Feuer ausgeführt und nur in selteneren Fällen steht ein Wasserbad zur Verfügung. Handelt es sich

jedoch um die Ermittlung flüchtiger Substanzen aus Kirschenmaische, haben wir, wenn diese zur Destillation auf 100° erhitzt würde, absolut keine Gewähr mehr, daß dabei alle flüchtigen Substanzen der Maische unverändert in die Vorlage übergehen. Besonders zu betonen ist dies bei einer fraktionierten Destillation, wo wegen der notwendigen hohen Fraktionierkolonnen die Ueberhitzung noch viel größer wird. Hier muß unbedingt im Vakuum gearbeitet werden.

Aus diesen Gründen haben wir, im Gegensatz zu Windisch, im Vakuum gearbeitet. Während Windisch zur mehr oder weniger vollständigen Isolierung sämtlicher riechenden Stoffe die mehrmalige Fraktionierung unter gewöhnlichem Druck und erst hernach chemische Trennungs-Methoden anwandte, gingen wir so vor, daß die durch Vakuum-Destillation aus der Kirschmaische erhaltenen Destillate zuerst von einigen der wichtigsten Begleitstoffe der Aromaträger auf chemischen Wege befreit und hernach der fraktionierten Vakuum-Destillation unterworfen wurden. Wir erkannten bald, daß diese Methode infolge der hohen Flüchtigkeit der Bukettstoffe mit Alkohol- und Wasser-Dämpfen auch bei weitgehendster Dephlegmation nicht zu einer genügend scharfen Abtrennung führte. So gelang es uns denn mit dieser Methode nur, die allerflüchtigsten Stoffe aus den Maischendestillaten zu trennen (Essigester, ev. vorhandene Ester niedriger Carbonsäuren und Alkohole).

Mit der in der Folge angewandten Methode der Extraktion hatten wir hingegen durchaus befriedigende Resultate. Es gelang uns auf diese Art, das reine Kirschen-Bukett nahezu quantitativ von allen Inhaltsstoffen der Kirschmaischedestillate zu trennen, wobei einige Körperklassen (Aldehyde, Ketone, freie Säuren) mittels chemischer Umsetzungen schon vor der Extrahierung aus den Destillaten entfernt worden waren.

B. Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterial.

Für die Vorversuche wurden 480 Liter Kirschmaische des Jahrganges 1934 verwendet, die in einem Fasse spundvoll eingeschlagen aus Retourware einer großen Lebensmittelfirma stammte. Es handelte sich somit um Kirschen, die sonst nicht für Brennzwecke verwendet werden und der einzige Grund, die auch sonst nicht einwandfreie und deutlich stichige Maische in Arbeit zu nehmen, war der billige Preis derselben. Die Früchte waren nicht entstielt, nicht entsteint und die Steine nicht zerkleinert.

Für die Hauptversuche standen zwei spundvolle Fässer mit insgesamt 1144 kg Kirschmaische des Jahrganges 1935 zur Verfügung, die aus dem großen Lagerbestand einer bekannten Brennerei-Firma wegen ihres ausgezeichneten und starken Aromas ausgelesen worden waren. Es handelte sich um eigentliche Bergkirschen aus der Gegend zwischen Walchwil am Zugersee und Schwyz, die bei sachgemäßem Brennen einen anerkannt guten und charakteristischen Kirschbranntwein liefern. Die Früchte waren entstielt und besaßen noch die unversehrten Steine.

II. Vorversuche.

a) Aus einem 10 Liter haltenden Rundkolben mit ca. 15 cm hohem Destillationsaufsatz wurde eine Menge von ca. 8 l Kirschmaische im Vakuum abdestilliert. Das Vakuum wurde durch 3 parallel geschaltete Wasserstrahlpumpen erzeugt. Der Destillationskolben befand sich in einem elektrisch geheizten Wasserbad. Die Dämpfe wurden mit einem ziemlich langen Schlangenkühler mit Wasser vorgekühlt und in der auswechselbaren Vorlage mit Hilfe einer Kältemischung aus festem Kohlendioxyd (Trockeneis) und Aether bei ca. -80° vollends kondensiert¹⁾. Zur Sicherheit wurde zwischen Vorlage und Pumpe zuerst ein

¹⁾ Der Firma Carba A. G. in Zürich 5 sind wir für die Lieferung von verbilligtem Trockeneis, das wir in großen Mengen benötigten, sehr zu Dank verpflichtet.

stark gekühltes Gefäß mit Aktivkohle eingeschaltet. Es zeigte sich aber, daß infolge der Tiefkühlung auch die leichtest flüchtigen Stoffe und auch alle mit Alkohol-Essigester- oder Wasserdämpfen und ihren Gemischen flüchtigen Substanzen in der Vorlage zurückgehalten wurden, sodaß auf die geschilderte Sicherheitsmaßnahme in den späteren Versuchen verzichtet werden konnte.

Bei dieser orientierenden Destillation wurden folgende 7 Fraktionen aufgefangen:

Fraktion	Druck	Bad -Temperatur	Siedepunkt	Menge
1	11 mm	15—36°	bis 21°	75 ccm
2	11 „	40°	21—23°	100 „
3	11 „	42°	23—25°	200 „
4	11 „	45°	25—26°	350 „
5	11 „	47°	26—28°	350 „
6	11 „	49°	28—28,5°	400 „
7	11 „	50°	28,5—29°	350 „

Gesamtdestillat = 1825 ccm = ca. 23%

Es ergab sich mit aller wünschbaren Deutlichkeit, daß die angenehmen Geruchsstoffe der Kirschmaische sozusagen restlos in das Destillat übergehen und daß der Destillationsrückstand kaum mehr nach Kirschen riecht. Es ergab sich ferner, daß mit dem primitiven Destillationsaufsatz eine scharfe Trennung nach einzelnen Geruchsträgern nicht möglich ist, sodaß mit einem weniger häufigen Wechsel der Vorlage auszukommen ist. Wie aus obiger Tabelle zu ersehen, wurden aus 8 Litern Maische insgesamt 1825 ccm, also 23% der Maische in 7 Fraktionen abdestilliert. Auf Grund der mit diesen Destillaten vorgenommenen Geruchsproben wurden dann später, bei der Destillation der Hauptmenge der Maische nur noch je 3 Fraktionen gewonnen und insgesamt nur noch ca. 15—20% abdestilliert.

Die Fraktionen 1—3 zeigten einen stark hervortretenden Geruch nach Essigester, der indessen beim langsamen Abdunsten verschwand und einem feinen aromatischen Geruch wich, der sich von der 1. zur 3. Fraktion in zunehmendem Maße bemerkbar machte.

Die 4. und 5. Fraktion wiesen den intensiven Bukettgeruch auf, der unter anderem auch etwas Benzaldehyd erkennen ließ.

Die 6. Fraktion enthielt nur noch schwachen Bukettgeruch. Hier war ebenfalls der Geruch nach Benzaldehyd erkennbar.

Die 7. Fraktion wies nur noch außerordentlich schwachen und kaum mehr zu erkennenden Bukettgeruch auf. Die Fraktion roch sogar, ähnlich wie der Destillationsrückstand fast schlecht nach Fruchtfleisch.

Im Destillationsrückstand waren geruchlich keine Spuren des früheren Aromas der Kirschmaische zu erkennen. Der Geruch war hier unangenehm schlecht nach Fruchtfleisch, Stielen usw.

b) Für die Vakuumdestillation der ersten 480 Liter Kirschmaische benutzten wir eine kupferne, ca. 50 Liter haltende Destillierblase¹⁾, die zwar nur für den gewöhnlichen Brennvorgang konstruiert war und wegen kleineren undichten Stellen mit unseren 3 parallel geschalteten Wasserstrahlpumpen nicht zu evakuieren war. Nach Zuhilfenahme einer kleinen Maschinenpumpe mit großer Saugleistung gelang es aber, ein immerhin erträgliches Vakuum zu erzielen. Um die Kondensation der übergehenden Dämpfe noch intensiver zu gestalten, wurde außer dem schon erwähnten Schlangenkühler noch ein langer Kugelhühler verwendet und die Vorlage mit Trockeneis-Aether tief gekühlt. Die Destillation verlief glatt und lieferte durchschnittlich 1 l Destillat je Stunde.

Fraktion	Druck mm Hg	Wasserbad- Temperatur °C	Siedepunkt °C	Menge in L in % der Maische
8	60 mm	15—45	bis 35	23 ca. 5
9	60 „	45—55	35—42	39 „ 8
10	60 „	55—60	42—48	36 „ 7
Gesamtdestillat				98 l ca. 20%

Es wurden nun vorerst wiederum von den verschiedenen Fraktionen Geruchsproben vorgenommen und zwar mit verschiedenen Verdünnungen, bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen und unter Benützung von speziell für die Geruchsproben konstruierten Gläsern und Kolben.

¹⁾ Der eidg. Alkoholverwaltung in Bern danken wir für die freundliche Ueberlassung der Destillierblase und für die Erlaubnis zur Durchführung der Destillation.

Der typische Bukettgeruch war stets bei allen 3 Fraktionen bemerkbar, bei Fraktion 8 am besten nach Verdunsten des Essigesters. Die Fraktion 10 enthielt am wenigsten Aroma.

III. Hauptversuche.

Für die Aufarbeitung der Hauptmenge der Kirschmaische erschien uns die soeben geschilderte Destillier-Einrichtung zu primitiv und wir verwendeten zur Vakuumdestillation nun wiederum gläserne Rundkolben von 25 l Inhalt. Es wurden immer 2 solcher Kolben mit je einem Destillieraufsatz von 25 cm Höhe und 3,5 cm Breite, einem Schlangenkühler und einem Kugelkühler zusammengeschaltet. Die Destillate wurden in einer auswechselbaren, 3 l haltenden Vorlage aufgefangen, welche wiederum mit Aether-Trockeneis tiefgekühlt wurde. Mit Hilfe von 3 parallel geschalteten Wasserstrahlpumpen (System Leybold, Köln), gelang es sehr leicht, den Druck gleichmäßig bei 11 bis 12 mm konstant zu halten.

Das Evakuieren der Kolben mußte nach jeder frischen Beschickung sehr langsam und vorsichtig vorgenommen werden, da die stark kohlen-säurehaltige Maische anfänglich stark schäumte. Meist dauerte es 30—40 Minuten bis alles Kohlendioxyd aus der Maische entfernt war und die eigentliche Destillation beginnen konnte.

Selbstverständlich wurde dafür gesorgt, daß keine leichter flüchtigen Bestandteile in die Pumpen gelangten. Mit diesem System der parallelgeschalteten Kolben, konnten wir dann durchschnittlich ca. 3 l Destillat in der Stunde erhalten.

Fraktion	Druck mm Hg	Wasserbad- Temperatur ° C	Siedepunkt ° C	Menge	
				in L	in % der Maische
11	11—12	18—30	18—25	a 24	ca. 4 %
12				b 21	
13	11—12	30—35	25—29	a 35	ca. 6 %
14				b 34	
15	11—12	35—45	29—32	a 38	ca. 6,5 %
16				b 36	
Gesamtdestillate				188 l	ca. 16,5 %

Auf Grund der Erfahrungen aus den Vorversuchen destillierten wir also bei der Hauptmenge der Kirschmaische nur noch ca. 16,5 % der Maische ab und hatten so noch sämtliche Aromastoffe in den Destillaten.

Die Geruchsproben dieser Destillate ergaben ähnliche Resultate wie bei denjenigen der ersten Maische (Fraktionen 8, 9 und 10). Sämtliche Fraktionen wiesen jedoch einen höheren Gehalt an typischen Aromastoffen auf, was für eine bessere Qualität der verwendeten Maischen spricht.

Sämtliche 9, aus der Destillation von rund 1600 l Kirschmaische erhaltenen Fraktionen wurden der allgemeinen Analyse nach den üblichen Methoden¹⁾ unterzogen:

Fraktion	Alkohol Vol. %	Fuselöl ‰	Säure g/100 ccm Destillat			Ester g/100 ccm Destillat	Blausäure mg/L		
			frei	als Ester gebunden	gesamt		frei	gebunden	gesamt
Vorversuch									
8	38,0	1,9	0,29	0,41	0,70	0,54	10	4	14
9	21,1	1,6	0,32	0,17	0,49	0,23	9	3	12
10	11,4	0,5	0,39	0,06	0,45	0,09	5	2	7
Hauptversuch									
11	49,8	2,2	0,19	0,36	0,55	0,52	7	4	11
13	38,0	1,4	0,20	0,18	0,38	0,27	4	3	7
15	26,0	0,9	0,26	0,11	0,37	0,16	1	1	2
12	52,5	3,3	0,06	0,30	0,36	0,43	5	4	9
14	44,3	2,1	0,06	0,09	0,15	0,14	3	3	6
16	34,4	1,3	0,07	0,06	0,13	0,08	2	2	4

Aus diesen Werten läßt sich unschwer ersehen, daß die Zusammensetzung der Kirschmaisichen bei weitem nicht einheitlich war.

Die Analysen der 3 aus 1934er Tafel-Kirschen stammenden Fraktionen (8, 9, 10), ergeben gegenüber den aus eigentlichen Brenn-Kirschen gewonnenen Fraktionen (11—16) einen starken Mindergehalt an Alkohol und eine ebenso auffällige Vermehrung des Gehaltes an Säure und an Ester. Der relativ niedrige Alkoholgehalt ist in erster

¹⁾ Vorschriften des Schw. Lebensmittelbuches, sowie Spezialvorschriften aus dem Kantonalen Laboratorium, Zürich.

Linie in dem kleineren Zuckergehalt der Tafel-Kirschen, dann aber auch in der Bildung von Essigsäure und Essigester begründet. Die beiden letzteren Bestandteile machen sich bei der Sinnenprüfung der Maische und der 3 daraus gewonnenen Fraktionen 8—10 nur allzu deutlich bemerkbar.

Hand in Hand mit der stärkeren Essiggärung der Tafelkirschenmaische geht eine auch von anderen Autoren beobachtete Erscheinung, nämlich eine deutlich wahrnehmbare Verminderung der Bukettstoffe. Diese Stoffe gehen bei der Vakuumdestillation hauptsächlich mit den niedrigsiedenden Anteilen über und finden sich demgemäß in der ersten Fraktion angereichert, während die 2. und besonders die 3. Fraktion bukettärmer sind. Bei der aus Tafelkirschen erhaltenen ersten Fraktion (8) sticht vor allem anderen ein starker Geruch nach Essigester hervor. Das feinere Kirschenbukett erscheint erst, nachdem man den Essigester auf irgend eine Weise verdunsten läßt. Auch wenn man annehmen muß, daß sich mit dem Essigester ein Teil der Bukettstoffe verflüchtigt, so kann dieser Verlust nicht hinreichen, um die große Differenz zwischen dieser ersten Fraktion und den beiden anderen Spitzenfraktionen zu erklären.

Das weitaus stärkste Kirschenaroma wurde in der ersten Fraktion des Fasses b gefunden (Fraktion 12) und es scheint somit, daß zwischen Alkoholgehalt und Bukett-Reichtum nahe Beziehungen bestehen.

Aus der obigen Tabelle ist ferner ersichtlich, daß auch der Gehalt an höheren Alkoholen (Fuselölen) mit steigendem Gehalt an Weingeist zunimmt, während der Gehalt an Blausäure das umgekehrte Verhalten zeigt. Hier ist immerhin zu bemerken, daß der relativ hohe Blausäuregehalt der Vorversuchs-Fraktion auch damit zusammenhängt, daß diese Maische erst nach viel längerem Lagern destilliert wurde, wobei naturgemäß mehr Blausäure aus den Steinen in die Maische übergeht als bei kürzerer Lagerzeit.

IV. Abtrennung der Aldehyde und Ketone.

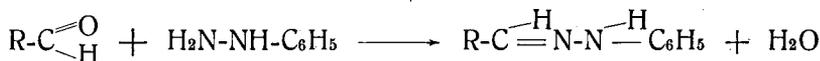
Um die charakteristischen Bukettstoffe von möglichst vielen Ballaststoffen zu trennen, wurden in erster Linie die in das Destillat übergegangen Aldehyde und Ketone abgetrennt. Diese außerordentlich

reaktionsfähigen Verbindungen lassen sich, dank ihrer Eigenschaft, schwerlösliche Additions- und Kondensationsverbindungen zu bilden; verhältnismäßig leicht von allen anderen Stoffen oder Stoffgruppen trennen.

Von den vielen zur Verfügung stehenden Carbonylreagentien wählten wir das 2,4-Dinitrophenylhydrazin, das von verschiedenen Autoren¹⁾ in der letzteren Zeit als ausgezeichnetes Fällungsmittel vorgeschlagen wurde. Die Kondensationsprodukte dieses Hydrazinderivates sollen sich nicht nur durch große Schwerlöslichkeit und Kristallisiervermögen, sondern auch durch scharfe Schmelzpunkte auszeichnen. Tatsächlich wiesen auch alle die von uns aus den Destillaten isolierten, oder zu Vergleichszwecken hergestellten reinen 2,4-Dinitrophenylhydrazone sehr scharfe Schmelzpunkte auf.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

Aldehyde:



Ketone:



Da das freie 2,4-Dinitrophenylhydrazin auch in Alkohol nur sehr wenig löslich ist, benutzten wir es in Form seines Sulfates, das sich beträchtlich leichter löst. Dieser Vorteil ist allerdings von dem Nachteil begleitet, daß die orangegelben schwefelsauren Lösungen nicht sehr stabil sind und nach einiger Zeit die intensiv roten Nadeln der freien Base wieder auskristallisieren.

Zur Herstellung der gewünschten Lösung wird 1,0 g der freien Base mit 100 ccm Alkohol versetzt, 2,0 g conc. Schwefelsäure tropfenweise zugefügt und hierauf kurze Zeit zum Sieden erhitzt, bis sich alles auf-

¹⁾ Brady & Elsmie, *Analyst* 51 77 (1926).

Allen, *Journal of the American Society* 52 2955 (1930).

Brady & Elsmie, *Chem. Centralbl.* 1926 I 2610.

Allen, *Chem. Centralbl.* 1930 II 2679.

Brady, *Chem. Centralbl.* 1931 I 3705.

gelöst hat. Wird weniger Alkohol verwendet, so kristallisiert das Sulfat in orangegelben Nadeln aus beim Erkalten.

Nach verschiedenen Vorversuchen über die günstigsten Fällungsbedingungen wurden die einzelnen Fraktionen der Vakuum-Destillation mit den zur Fällung notwendigen und hinreichenden Mengen 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt (Sulfat). Diese Mengen richteten sich meist nach dem Alkoholgehalt der einzelnen Fraktionen und betragen bei den ersten Fraktionen (8, 11, 12) auf je 20 l Destillat durchschnittlich ca. 150 ccm, bei den zweiten Fraktionen (9, 13, 14) 100—150 ccm und bei den dritten Fraktionen (10, 15, 16) noch je 100 ccm der schwach schwefelsauren Lösung des Fällungsmittels. Der Zusatz erfolgte portionenweise, bis keine weitere Vermehrung des Niederschlages erfolgte.

Obschon die Herstellung von Hydrazonen gewöhnlich in essigsaurer Lösung erfolgt, haben wir in diesem Falle die Verwendung von Schwefelsäure vorgezogen, weil dadurch die Möglichkeit gegeben wurde, auch die sicher vorhandenen Acetale und eventuelle weitere Aldehydderivate zu erfassen und nach der Verseifung zur Reaktion zu bringen. Die Ausscheidung der Hydrazone begann bei Zimmertemperatur spätestens nach 1—2 Tagen und war in der Regel nach ca. 7—8 Tagen beendet. Die Mischungen wurden 2—3 Wochen stehen gelassen; dabei begann meistens aus dem überschüssigen Reagens freies 2,4-Dinitrophenylhydrazin auszukristallisieren.

Das gelbe bis orange-gelbe Gemisch der in jeder Fraktion ausfallenden Hydrazone war meist von flockiger Beschaffenheit. Es blieb sehr lange in Suspension und setzte sich nur sehr langsam ab. In Lösung blieb nur sehr wenig des Kondensationsproduktes; immerhin zeigten sich hier wesentliche Unterschiede zwischen den einzelnen Fraktionen, da naturgemäß die Löslichkeit mit dem Alkoholgehalt in engster Beziehung steht. Nach beendeter Fällung wurden die Hydrazone durch Filtration von der Lösung getrennt, im Vakuum getrocknet und durch Umkristallisation aus Alkohol, Essigester, Benzol etc. in einzelne Fraktionen zerlegt und diese Operationen so lange fortgesetzt, bis die Schmelzpunkte der einzelnen Fraktionen nicht mehr weiter anstiegen.

Auf diese Weise erhielten wir die 2,4-Dinitrophenylhydrazone des Acetaldehyds, des Benzaldehyds und des bisher in Kirschen noch nicht nachgewiesenen Methyläthylketons. Bei sämtlichen Präparaten über-

zeugten wir uns auch durch Bestimmung des Schmelzpunktes von Mischproben, beim Methyläthylderivat auch durch die Stickstoffbestimmung von deren Identität.

Acetaldehyd—2,4—Dinitrophenylhydrazon.

Diese Verbindung kristallisiert sehr schlecht und läßt sich nur recht schwer in reine Form bringen. Es wird hauptsächlich aus den ersten und zweiten Fraktionen erhalten. Man erhält in der Regel ein rötliches amorphes Produkt, das bei 147° nicht sehr scharf schmilzt und damit den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt aufweist. Wir fanden, daß dieser Schmelzpunkt indessen nicht richtig sein kann, denn ein aus reinem Acetaldehyd hergestelltes 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol in eine kristalline Form übergeführt werden und schmolz dann scharf bei 163,5 bis 164°. Dasselbe Verhalten zeigte nach erneuter Reinigung auch unser anfänglich amorphes, aus den Destillaten stammendes Produkt, das schließlich in hellorangenen Nadeln vom Schmelzpunkt 163,5—164° kristallisierte. Ein Gemisch der beiden Substanzen zeigte keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

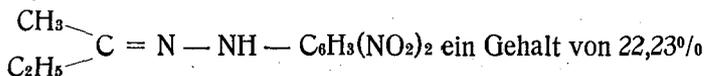
Benzaldehyd—2,4—Dinitrophenylhydrazon.

Der Benzaldehyd fand sich hauptsächlich in den dritten Fraktionen, aus denen er in Form des Hydrazons sehr rasch und vollständig ausfällt. Es zeichnet sich durch seine außerordentlich geringe Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Essigester aus, die eine leichte Abtrennung von den übrigen Hydrazonen ermöglicht. Man erhält es in Form eines bräunlich-orangen mikrokristallinen Pulvers, das scharf bei 234° schmilzt (Mischschmelzpunkt 234°).

Methyläthylketon—2,4—Dinitrophenylhydrazon.

Dieses Produkt wurde nur aus den ersten Fraktionen unserer Destillate erhalten. Es löst sich verhältnismäßig in heißem Alkohol leicht, beträchtlich schwerer aber in kaltem und läßt sich recht leicht von den anderen Hydrazonen abtrennen. Es kristallisiert sehr gut in schönen orangegelben Nadeln, die scharf bei 115° schmelzen und gemischt mit gewöhnlichem Methyläthylketon-Hydrazon keine Schmelzpunktsdepression zeigen.

Die Mikrostickstoffbestimmung ergab einen Stickstoffgehalt von 22,19%, während sich für $C_{16}H_{12}O_4N_4$



Stickstoff berechnet.

Schon die Vorversuche, erst recht aber die Hauptversuche zeigten, daß nach der Behandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin wohl der in unseren Kirschmaischen nicht sehr ausgeprägte Geruch nach Bittermandeln verschwunden war, daß aber das eigentliche Kirschen-Bukett noch immer vollständig erhalten geblieben war, ja sogar an Feinheit eher noch gewonnen hatte.

Es ist selbstverständlich, daß in den Zwischenfraktionen und Mutterlaugen von der fraktionierten Kristallisation noch weitere Aldehyde enthalten waren, sowie auch noch weitere Ketone. Wir haben indessen auf weitere Nachforschungen in dieser Richtung verzichtet, da wir uns davon überzeugen konnten, daß diesen noch unbekanntem Verbindungen keine ausschlaggebende, oder zum mindesten keine direkte Bedeutung für die Aromabildung zukommt. Auch wäre eine fraktionierte Kristallisation zur Isolierung von eventuell vorhandenen Spuren von Verbindungen dieser Kategorien außerordentlich langwierig und zeitraubend gewesen, sodaß wir es vorzogen, vorläufig den für uns wichtigeren Substanzen der Maischendestillate nachzugehen.

Abtrennung der freien organischen Säuren.

Durch weitere Vorversuche haben wir uns ferner davon überzeugt, daß auch die sämtlichen in den Destillaten vorhandenen sauren Bestandteile (insbesondere die Essigsäure), für das Bukett nicht wesentlich sind.

Bevor wir eine weitere Zerlegung der bisher erhaltenen Fraktionen vornahmen, wurden daher die sauren Bestandteile durch vorsichtige Zugabe von 30%-Natronlauge bis zur genau neutralen Reaktion gegen Lakmus ausgeschaltet.

Nachdem solchermaßen alle Aldehyde, Acetale, Ketone und flüchtigen Säuren entweder entfernt oder immobilisiert worden waren, wurden die einzelnen Fraktionen einer erneuten, fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen.

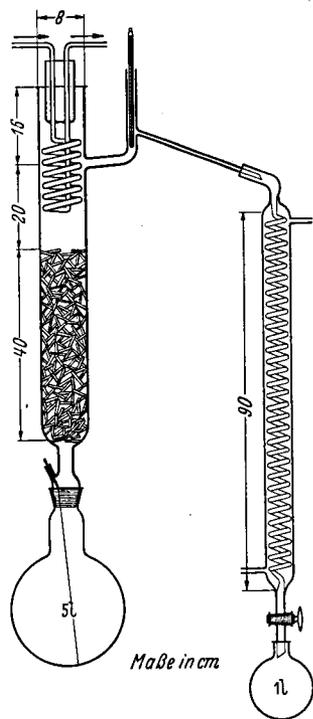


Fig. 1. Dephlegmationskolonne.

V. Fraktionierte Destillation.

Wir versuchten eine möglichst scharfe Trennung der einzelnen Bestandteile zu erzielen und verwendeten für Vorversuche die von Fierz-David und Frey¹⁾ angegebene Dephlegmationskolonne. Für die Hauptversuche brachten wir verschiedene Aenderungen an der Fraktionierkolonne an. (Siehe Figur 1.) Insbesondere wurde eine leicht verstellbare Dephlegmationsspirale angebracht, durch deren Höher- oder Tieferstellung, zusammen mit der verschieden einstellbaren Temperatur des durch die Spirale fließenden Dephlegmationswassers eine weitgehende Verschiebung in dem Verhältnis zwischen übergehendem Destillat und zurückfließendem Kondensat erzielt werden konnte. Zur weiteren Bequemlichkeit trug auch der am unteren Ende der Kolonne angebrachte Normalschliff bei, der eine rasche Auswechslung der Destilliergefäße ermöglichte.

Die gewöhnlich verwendeten Kolonnen besaßen eine Länge von 80 cm und 7—8 cm Durchmesser. Sie waren bis zu $\frac{2}{3}$ ihrer Höhe mit gläsernen Raschigringen gefüllt.

Die Destillation wurde so geregelt, daß allerhöchstens die Hälfte der aufsteigenden Dämpfe in die auswechselbare Vorlage gelangte. Die Vorlagen wurden stets mit fester Kohlensäure und Aether gekühlt; nach unseren früheren Erfahrungen war dies genügend. Es gingen keine Aromastoffe verloren.

Da die Aromastoffe gegen Sauerstoff empfindlich sind, wurde die Destillation nicht im Luftstrom vorgenommen, sondern es wurde gereinigter, trockener Stickstoff durch die Kapillare geleitet. Um die infolge der starken Dephlegmation sehr langsam verlaufende Destillation zu beschleunigen, wurden stets 2 solcher Kolonnen parallel geschaltet und die Destillate in einer gemeinsamen Vorlage aufgefangen.

Vorversuch.

Die ersten Fraktionen der Maische aus Tafelkirschen und die Brennkirschen des ersten Fasses (8 und 11) wurden hintereinander in je 7 Fraktionen zerlegt.

¹⁾ Helvetica Chimica Acta 17 1452 (1934).

Fraktion	Druck mm Hg	Badtemperatur	Siedepunkt
17	11	10 ^o	13 ^o
18	11	16 ^o	14 ^o
19	11	35 ^o	17 ^o
20	11	37 ^o	18 ^o
21	11	40 ^o	19 ^o
22	11	45 ^o	20 ^o
23	11	45 ^o	20—22 ^o

Die so erhaltenen Fraktionen wiesen folgende Alkoholgehalte und Mengenverhältnisse auf:

Fraktion	Alkoholgehalt in Vol. %	
	Tafelkirschen	Brennkirschen Faß a
17	vorwiegend Essigester	vorwiegend Essigester
18	87,2	90,7
19	85,0	89,8
20	79,7	84,6
21	76,0	74,8
22	63,9	59,4
23	21,1	30,5

Die Fraktion 17 bestand fast ausschließlich aus Essigester, der mit etwas Alkohol gemischt war und auch nach starker Verdünnung mit Wasser nichts von dem charakteristischen Kirschenaroma erkennen ließ.

Bei allen anderen Fraktionen trat beim Verdünnen mit Wasser das feine Kirschenaroma sehr deutlich hervor, am stärksten bei den Fraktionen 19—21. In den letzten Fraktionen und im Rückstand waren die Aromastoffe nur noch sehr schwach bemerkbar.

Die Destillationsrückstände enthielten noch geringe, vorher in Lösung gebliebene Mengen von freiem 2,4-Dinitrophenylhydrazin, von Hydrazongemisch und von Natriumsalzen flüchtiger Säuren (hauptsächlich Natriumacetat).

Die Geruchsprüfung zeigte ferner, daß es nicht gelungen war, eine eigentliche Trennung der Bukettstoffe zu erzielen; diese erwiesen sich als mindestens so flüchtig mit Alkohol als mit Wasserdämpfen. (Bei

der Destillation unter gewöhnlichem Druck scheint das Verhalten hier anders zu sein.) Aus diesem Grunde zerlegten wir in der Folge bei der Destillation der Hauptmenge unserer Destillate (Fraktionen 9, 10, 12 bis 16) nur noch in 4 Teile und vereinigten hernach alle Fraktionen mit gleichem Alkoholgehalt, da sie auch ungefähr gleiche Gehalte an Bukettstoffen aufwiesen. Der optimale Gehalt an Bukettstoffen lag bei einer Alkoholkonzentration von 70—90 Vol.-%.

Die Hauptdestillation wurde also nach folgendem Schema ausgeführt:

Fraktion	Druck mm Hg	Badetemperatur °C	Siedetemperatur °C
24	11	15°	13—16°
25	11	25°	16—17°
26	11	30°	17—18°
27	11	35°	18—20°

Diese Fraktionen wiesen nun folgende Alkoholgehalte und Mengenverhältnisse auf:

Fraktion	Alkohol Vol. %	Menge in L
24	Vorwiegend Essigester	5
25	90,0	29
26	78,0	36
27	45,0	31

Die Gesamtmenge der durch die fraktionierte Destillation erhaltenen Destillate beträgt also 101 Liter.

Die bei der ersten Fraktionierung erhaltene Menge von zusammen 286 l wurde somit auf 35 % des ursprünglichen Volumens reduziert. Trotz ausgezeichneter Dephlegmation war indessen auch jetzt die Trennung der Bukettstoffe in einzelne Bestandteile nicht geglückt. In den Fraktionen 25—27 fanden sich bei der Geruchsprüfung dieselben Aromastoffe, wenn auch in verschiedenen Mengen.

Die Fraktion 24 (Alkohol-Essigester), ca. 5 l wurde nun nochmals der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei dieser sehr tiefsiedenden Fraktion konnten wir bei normalem Druck im Wasserbad destillieren, ohne daß die Badetemperatur über 95° stieg und ohne wesentliche Gefahr einer pyrogenen Zersetzung irgendwelcher Bestandteile. Die in der Fraktionierkolonne eingebaute Kühlschlange wurde nun mit

gewöhnlichem Leitungswasser bei 13—14° gekühlt und die Laufgeschwindigkeit des Wassers sehr stark verringert.

Fraktion	Wasserbadtemperatur °C	Siedetemperatur °C
28	90	74
29	92	75
30	93	76
31	95	77
32	95	78

In den ersten drei dieser Fraktionen waren neben Essigester vermutlich noch geringe Mengen tiefer siedender Ester enthalten (deren Anwesenheit ist teils in früheren Arbeiten nachgewiesen worden). Für uns waren sie indessen nicht von Wichtigkeit. Die Fraktionen 29—31 bestanden noch vorwiegend aus Essigester, zunehmend mit Aethylalkohol vermischt. Fraktion 32 bestand größtenteils aus Aethylalkohol und enthielt nur noch sehr wenig Essigester. In allen diesen Fraktionen waren typische Aromastoffe geruchlich nicht nachweisbar.

Der Rückstand, ca. 200 ccm war eine schwach weißlich trübe, wässrige Flüssigkeit von aromatischem Geruche. Dieser Rückstand wurde mit Petroläther so lange ausgeschüttelt, bis er wasserklar und geruchlos war. Der aromatische Geruch ging vollständig in den Petroläther über. Die Petroläther-Lösung wurde durch mehrmaliges Waschen von Alkohol und sonstigen wasserlöslichen Verunreinigungen befreit, sorgfältig über Natriumsulfat getrocknet und der Petroläther verjagt.

Eine kleine Spur des Rückstandes wurde mit etwas 0,5 n Kalilauge eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das vollständige Verschwinden des Aromas nach dieser Behandlung deutet darauf hin, daß die Aromastoffe vollständig aus Estern oder anderen verseifbaren Substanzen bestanden.

Der gesamte Rückstand, 0,389 g, wurde nun zur Identifizierung der in Esterform vorhandenen Säuren und Alkohole mit 25 ccm 0,5 n Kalilauge bis zum völligen Verschwinden des Bukettgeruches (4 Std.) am Rückfluß gekocht und zwar wurde wässrige Lauge verwendet, um den Nachweis event. vorhandener Ester des Aethylalkohols nicht zu erschweren.

Für die Verseifung wurden 4,30 ccm 0,5 n Lauge verbraucht.

Die bei der Verseifung in Freiheit gesetzten Alkohole wurden nach dem Zusatz von etwas überschüssiger Lauge mit Aether extrahiert. Um die Säuren zu gewinnen, wurde die mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung derselben Operation unterzogen.

Identifizierung der Alkohole:

Zur Identifizierung der Alkohole stellten wir deren Ester mit 3,5-Dinitrobenzoesäure dar und benutzten für die Veresterung das Chlorid dieser Säure in benzolischer Lösung bei Gegenwart von trockenem Pyridin. Nach dieser ausgezeichneten Methode¹⁾ gelang es leicht ein ganz schwach gelbliches, in Nadeln kristallisierendes Kondensationsprodukt zu erhalten, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 92° schmolz. Das Gemisch mit eigens hergestelltem 3,5 - Dinitrobenzoesäure - Aethylester zeigte keine Schmelzpunkts-Depression. Wir stellten mit diesem Produkt auch die α -Naphthylamin-Verbindung dar, die bei 120° schmolz, eine weitere Bestätigung, daß **A e t h y l a l k o h o l** vorlag.

Wir können die Möglichkeit nicht ausschließen, daß event. noch weitere Alkohole vorlagen; sie waren jedoch nur in so geringer Menge zugegen, daß sie sich auf diese Art nicht nachweisen ließen.

Identifizierung der Säuren:

Zur Identifizierung der Säuren stellten wir deren para-Bromphenacylester her²⁾. Aus dem Gemische, das wir durch die Veresterung erhielten, konnten wir nur eine organische Säure auskristallisieren, deren Ester bei 67° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem, von uns hergestelltem Caprylsäure-p-Bromphenacylester stimmte genau überein.

Trotzdem wir keine weiteren Säuren nachweisen konnten, sind wir der Ueberzeugung, daß noch weitere vorhanden waren, die jedoch wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials nicht identifiziert werden konnten. Die Anwesenheit in Kirsch-

¹⁾ T. Reichstein, Helvetica chimica acta 9 799 (1926).

²⁾ Judofind und Reid, Journal of the American Chemical Society, 42 1055 (1922); Ham Reid und Jamieson, ibid. 52 818 (1932) Moses Reid, ibid. 54 2101 (1932).

maische, sowohl von Caprylsäure- wie auch von Capron- und Caprinsäure-Aethylester ist schon von K. Windisch (loc. cit.) nachgewiesen worden.

Die aus Fraktion 24 stammenden Bukettstoffe bestanden somit aus den Estern niederer Fettsäuren, besonders der Caprylsäure ($\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$) mit Aethylalkohol. Damit stimmt auch die vorher erwähnte Verseifung annähernd überein:

0,389 g Caprinsäureaethylester verbrauchen	3,85 ccm 0,5 n-KOH
0,389 g Caprylsäureaethylester verbrauchen	4,47 ccm 0,5 n-KOH
0,389 g Bukettstoffe verbrauchten	4,30 ccm 0,5 n-KOH

Diese Ester weisen zwar recht hohe Siedepunkte auf — (Caprylsäureäthylester siedet bei $207-208^{01}$), Caprinsäureäthylester siedet bei $244,6^{02}$) — doch sind sie sowohl mit Wasserdämpfen, wie mit den Dämpfen von Aethylalkohol, Essigester usw. so leicht flüchtig, daß ihr Auftreten in diesen ersten Geruchstofffraktionen nicht weiter verwunderlich ist.

VI. Isolierung der Aromastoffe durch Extraktion.

Nachdem die bisher beschriebenen Operationen nicht zu einer Isolierung der Aromastoffe in Substanz oder auch nur zu einer stärkeren Anreicherung derselben geführt hatten, versuchten wir, denselben mit Extraktionsmitteln beizukommen. Es wurden deshalb erst einige Vorversuche ausgeführt, mit Petroläther, Aethyläther und Pentan³⁾, die wir hier nicht näher schildern wollen.

Die Ergebnisse der Vorversuche waren folgende:

Mit Aether läßt sich wohl am raschesten eine vollständige Extraktion der Aromastoffe erzielen. Der Aether eignet sich für diesen Zweck jedoch nicht besonders gut, weil er auch aus verdünnten alkoholischen Lösungen zu viel Alkohol herauslöst. Wollte man nach beendeter Extraktion die Aromastoffe durch Abdunsten des Lösungsmittels gewin-

¹⁾ van Renesse, Liebigs Annalen der Chemie 171 382 (1874).

²⁾ K. Windisch, Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte. 8 228 (1892).

³⁾ Wir sprechen der Firma Lumina A.G. in Zürich für die Ueberlassung eines großen Quantums Pentan auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aus.

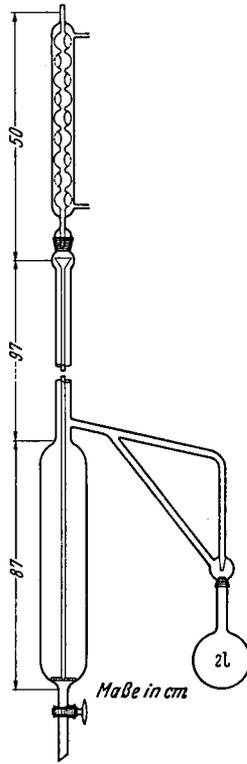


Fig. 2. Extrahierapparat.

nen, so würde sich ein großer Teil derselben mit den Aether-Alkohol-Dämpfen verflüchtigen und voraussichtlich verloren gehen.

Petroläther (wir verwendeten zu den Vorversuchen verschiedene Handelssorten) hat den Nachteil, trotz wiederholter Fraktionierung immer noch Reste von höher siedenden Kohlenwasserstoffen zu enthalten, welche nur unter besonderen Bedingungen daraus entfernt werden können. Diese höheren Kohlenwasserstoffe besitzen aber einen anhaftenden und unangenehmen Eigengeruch und würden das zarte Kirschenbukett recht merklich beeinträchtigen.

Pentan bietet gegenüber den beiden erwähnten Lösungsmitteln verschiedene Vorteile: Es reizt selbst nur sehr wenig und verflüchtigt sich, falls es richtig vorgereinigt ist, restlos und ohne Hinterlassung irgendwelcher riechender Rückstände. Es siedet schon bei 34°, sodaß eine Ueberhitzung und damit verbundene pyrogene Veränderung der Aromastoffe auch bei längerem Arbeiten mit diesem Extraktionsmittel nicht zu befürchten sind. Zur Sicherheit unterwarfen wir das uns zur Verfügung gestellte, schon sehr reine Pentan noch einer zweimaligen Destillation mit den oben geschilderten Fraktionierkolonnen und verwendeten schließlich nur diejenigen Bestandteile, deren Siedepunkt bei maximal 34° lag.

Zur Extraktion benutzten wir einen Apparat mit einem Fassungsvermögen von ca. 4 l Extraktionsgut (s. Fig. 2), in welchem das Extraktionsmittel durch Anwendung einer Glas-Sinterplatte möglichst fein verteilt wurde.

Die Extraktion wurde während der Wintermonate im Freien vorgenommen, um einestheils größere Verluste des niedersiedenden Lösungsmittels zu vermeiden und andernteils die Explosionsgefahr zu beseitigen. Wir konstatierten schon bei unseren Vorversuchen, daß die Extraktion bei niederen Temperaturen rascher vor sich geht als bei höheren. Bei einer Temperatur zwischen 0—5° C konnten die Aromastoffe innert 48 Stunden in das Lösungsmittel überführt werden.

Nach beendeter Extraktion wurde das Pentan jeweilen unter Anwendung möglichst niederer Temperaturen auf einem Wasserbade abdestilliert. Um Verluste an wertvollem Extraktionsgute zu vermeiden, wurde nur so weit abgedampft, daß die Temperatur der übergehenden Dämpfe nie mehr als 34° betrug. Das Destillat wurde zur

Extraktion weiterer Anteile verwendet, die Destillationsrückstände, die noch ziemlich viel Pentan enthielten, wurden zuerst der Geruchsprüfung unterworfen, dann vereinigt und ergaben schließlich etwa 500 ccm einer schwach gelblichen und sehr schwach fluoreszierenden Lösung.

Beurteilung der extrahierten Aromastoffe.

Bei der eingehenden Geruchsprüfung der gewonnenen Extrakte wurden die Aroma-Stoffe, sowohl in unverdünntem Zustand, wie in alkoholisch-wässriger Lösung von verschiedener Konzentration untersucht.

Es zeigte sich, daß alle drei Fraktionen (25, 26 und 27) die typischen Aromastoffe enthielten, die voneinander nur in der Intensität und in der verschieden starken Beimischung von akessorischen Bukettstoffen (z. B. Fuselöl), abwichen. Der Extrakt aus Fraktion 25 enthielt wohl am meisten Aromastoffe, daneben aber deutlich erkennbar noch Spuren von Essigester sowie Caprin- und Caprylsäure-Aethylester. In dieser, wie in der folgenden Fraktion 26 war deutlich der aufdringliche Geruch von Essigsäure-Amylester erkennbar und in allen drei Fraktionen, am stärksten aber in der letzten, der schwache, aber deutliche Geruch von Fuselöl.

VII. Reinigung der extrahierten Aromastoffe.

Die so erhaltene Pentanlösung der Aromastoffe (ca. 500 ccm) mußte nun vorerst einer gründlichen Reinigung unterzogen werden, um diejenigen Stoffe zu entfernen, welche für den Bukettgeruch als störend, oder als unnützer Ballast betrachtet werden konnten (Spuren von Essigester, Amyl-, Butylalkohol, Spuren von Aethylalkohol, Wasser).

a) Abtrennung der höheren Alkohole:

Von den Beimengungen störender Substanzen im extrahierten Aroma, waren die höheren Alkohole wohl die wichtigsten. Diese machten sich durch ihren Geruch, wie auch durch ihre starke Reizwirkung auf die Atmungsorgane außerordentlich unangenehm bemerkbar.

Die Lösung der Aromastoffe wurde in einem Scheidetrichter mit zirka der gleichen Menge Wasser durchgeschüttelt. Nach der Tren-

nung der beiden Schichten hatte das Wasser starken Fuselölgeruch angenommen, ein Zeichen, daß das Fuselöl sich mit Wasser aus der Pentanlösung auswaschen ließ. Gleichzeitig wurden bei dieser Prozedur auch die letzten Spuren von Essigester und Aethylalkohol entfernt. Wir wiederholten das Auswaschen, bis sämtliche Fuselöle vollständig aus dem Aroma entfernt waren.

Durch diese wiederholten Auswaschungen waren indessen auch geringe Mengen der wertvollen Aromastoffe in das Auswaschwasser übergegangen. Diese mußten nun wieder zurückgewonnen werden. Die gesamte Waschflüssigkeit wurde in den Extrahierapparat gebracht und mit Aether bis zur Erschöpfung extrahiert. Nach Abdampfen des Aethers hinterblieben ca. 28—30 ccm eines sehr schwach gelb gefärbten, stark nach Fuselöl und sehr schwach aromatisch riechenden Rückstandes.

Dieser Rückstand wurde nun aus einem ca. 50 ccm haltenden, im Wasserbad stehenden Rundkolben mit kleinem Fraktionieraufsatz, im Vakuum destilliert. Der Aufsatz war ca. 25 cm hoch, sonst im Prinzip genau gleich gebaut, wie die früher bei der Fraktionierung der Maischendestillate verwendeten. Zur Kühlung der Vorlage diente wiederum die Aether-Kohlensäuremischung.

Fraktion	Wasserbadtemperatur °C	Druck mm Hg	Siedepunkt °C
33	bis 30	12	17
34	bis 70	12	42

Es destillierten vorerst ca. 2—3 ccm bei 17° über, dann stieg die Siedetemperatur auf 42° und es destillierten bei dieser Temperatur konstant ca. 25 ccm einer öligen, klaren, farblosen Substanz über.

Die Fraktion 33 war offenbar ein Gemisch von Essigester und Aethylalkohol; sie enthielt keine geruchlich interessanten Substanzen und wurde deswegen verworfen.

Fraktion 34 enthielt höhere Alkohole. Vorwiegend bestand sie nach ihrem Geruch beurteilt aus Isoamylalkohol vermischt mit geringeren Mengen von Isobutylalkohol; sie enthielt wahrscheinlich auch Spuren anderer höherer Alkohole. Die Siedepunkte von Isoamyl- und Isobutylalkohol liegen sehr nahe beieinander. Ein Gemisch dieser beiden Alkohole siedet unter gleichen Bedingungen, wie sie bei der Destillation des

Rückstandes herrschten, konstant bei 42°. Auch diese Fraktion war für uns nicht von Interesse und wurde vorläufig nicht näher untersucht, da sie keine charakteristischen Aromastoffe enthielt.

Der Rückstand, eine bräunliche, ölige Flüssigkeit enthielt neben weiteren Mengen von Fuselöl die in das Waschwasser übergegangenen Aromastoffe, die nun mit Pentan aufgenommen und nach nochmaligem mehrfachem Waschen mit Wasser der Hauptmenge der in Pentan gelösten Aromastoffe wieder zugesetzt wurde.

b) Freie organische Säuren:

Zur Sicherheit wurde nun die ganze Pentanlösung mit einer 2 n-Bicarbonatlösung im Scheidetrichter ausgeschüttelt, obschon kaum mehr freie Säuren hätten vorhanden sein können. Das alkalische Auswaschwasser wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und sukzessive mit Aether und Petroläther extrahiert. Die Extraktionsmittel reagierten danach neutral und bei Abdampfen derselben nach gutem Trocknen, hinterblieb kein Rückstand. Freie Säuren waren, wie erwartet, nicht mehr vorhanden.

c) Phenole:

Zur Isolierung eventuell vorhandener Phenole oder phenolartiger Substanzen folgte nun eine weitere Ausschüttelung der Pentanlösung mit 2 n-Lauge, die sich dabei schwach rötlich färbte. Die Ausschüttelung wurde mit frischen Laugenmengen fortgesetzt bis keine Färbung der Lauge mehr erfolgte. Aus den ätzalkalischen Lösungen wurde nach Ansäuern mit 2 n-Schwefelsäure durch Extrahierung mit Aether eine kleine Spur einer bräunlichen öligen Substanz isoliert, welche einen schwachen, an Eugenol erinnernden Geruch aufwies, der indessen sicherlich für das Aroma der Kirschmaische nicht wesentlich ist. Aus diesem Grunde und weil nur äußerst geringe Mengen der Substanz vorhanden waren, mußte auf eine weitere Untersuchung derselben verzichtet werden.

d) Organische Basen:

Die Pentanlösung wurde hierauf noch mit 2 n-Schwefelsäure ausgeschüttelt, um eventuell vorhandene basische Stoffe zu isolieren. Auch hier konnten Spuren einer gelblich-grünen Flüssigkeit gewonnen werden, welche einen eigenartigen, nicht sehr intensiven Geruch aus-

strömte, der an *Herba Absinthii* erinnerte. Die Substanz wurde aus dem bei den Phenolen angegebenen Grunde nicht weiter untersucht.

Endlich wurde die Pentanlösung mehrmals mit reinem Wasser ausgeschüttelt, über geglühtem Natriumsulfat gründlich getrocknet und vorsichtig abgedunstet. Es verblieb uns ein Rückstand von ca. 2,5 g gereinigtem Aroma; gelb-bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit, von wunderbarem Geruch, typisch nach Kirschen.

VIII. Aufarbeitung der gereinigten Aromastoffe.

1. Prüfung auf Aldehyde und Ketone:

Aldehyde und Ketone waren früher schon abgetrennt worden. Es bestand jedoch die Möglichkeit, noch Spuren dieser Substanzen vorzufinden, welche bei der Behandlung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin nicht reagiert hatten, oder die sich später im Verlauf der Analyse frisch gebildet hatten. (Seit der Abtrennung der Aldehyde und Ketone waren inzwischen 12 Monate verstrichen.) Deshalb wurden mit einigen Spuren des Aromas chemische Reaktionen ausgeführt, wobei aber auch die empfindlichsten negativ ausfielen.

2. Die Prüfung auf Anwesenheit von stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen verlief ebenfalls negativ.

3. Prüfung auf freie Alkohole:

Eine Spur des Aromas wurde in Pentanlösung vorerst mit frisch geglühtem Natriumsulfat ganz gründlich getrocknet, dann mit ebenfalls ganz trockenem, reinem Natrium-Metall in Pulverform versetzt. Nach Anbringen eines Calciumchloridrohres, um jegliches Eindringen von Luftfeuchtigkeit zu verhindern, wurde das Gemisch erst ca. 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Sandbade erhitzt, dann ca. 10 Tage stehen gelassen. Darauf wurde das Natrium von der Pentanlösung abfiltriert und dann vorsichtig durch Einleiten von feuchter Kohlensäure und dann Wasser, in Natronlauge und Natriumkarbonat übergeführt. Bei dieser Prozedur wären vorhandene Alkoholate hydrolysiert worden. Irgendwelche geruchlich wertvolle freie Alkohole waren

nicht vorhanden, da nach der Hydrolyse der Alkoholate, deren Geruch hätte zum Vorschein kommen müssen.

Die ursprüngliche Pentanlösung hatte sich im Geruch nicht verändert.

4. Prüfung auf optisch aktive Verbindungen:

Eine Pentanlösung der Aromastoffe wurde im Polarimeter auf Drehvermögen geprüft. Die Probe fiel negativ aus. Optisch aktive Verbindungen sind im Aroma der Kirschmaische nicht enthalten.

5. Katalytische Hydrierung:

20 mg der reinen Aromastoffe wurden in etwas absolutem Alkohol gelöst und nach Zugabe von etwas Platinschwarz als Katalysator bei Zimmertemperatur geschüttelt:

Zeit Minuten	Ableseung ccm H ₂	Barometer- stand	Temperatur ° C
0	0		
5	6,6	718 mm	18,8
10	6,9	718 „	18,8
15	7,2	718 „	18,9
20	7,4	718 „	18,9
25	7,6	718 „	19,0
30	7,8	718 „	19,0
90	9,3	718 „	19,2
100	9,3	718 „	19,2

Im Verlauf von 1½ Stunden wurden 9,3 ccm Wasserstoff (19°, 718 mm) aufgenommen, worauf die Absorption stillstand. Unter Normalbedingungen entspricht dies einer Aufnahme von 8,2 ccm = 0,74 mg Wasserstoff. Auch wenn vielleicht nicht das ganze Quantum Wasserstoff zur Hydrierung verbraucht wurde, so ist mit Sicherheit anzunehmen, daß sich unter den Aromastoffen entweder ungesättigte Verbindungen befinden müssen, oder solche, welche sonstwie Wasserstoff aufzunehmen vermögen. Diese Ansicht wird dadurch bestärkt, daß sich der charakteristische Geruch der Aromastoffe nach der Behandlung mit Wasserstoff stark verändert und abgeschwächt erweist: Das schöne und typische Aroma der Kirschen ist weder unverdünnt, noch in den verschiedenen alkoholisch-wässrigen Lösungen mehr wahr-

zunehmen. Dafür tritt der recht unangenehme, aufdringliche Geruch nach Amylacetat in den Vordergrund.

6. Verseifungsprobe:

52,5 mg der reinen Aromastoffe wurden mit 15,0 ccm 0,5 n-Kalilauge während einer halben Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Der Geruch nach Aromastoffen wurde in dieser Zeit merklich schwächer, war aber erst nach weiteren 1½ Stunden vollständig verschwunden. Der Geruch der verseiften Lösung war sehr schwach, terpenartig und gleichzeitig fuselig.

Bei der Rücktitration mit 0,5 n-Salzsäure ergab sich, daß für die Verseifung von 52,5 mg der Substanz 0,60 ccm 0,5 n-Lauge verbraucht worden waren. Dies entspricht einer Verseifungszahl von 320, wie sie etwa dem Aethylester einer mittleren aliphatischen Carbonsäure, z. B. der Caprylsäure entspricht.

Zur sicheren Feststellung, daß wirklich eine Verseifung eingetreten war, extrahierten wir erst aus alkalischer Lösung, dann nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, aus saurer Lösung und konnten so die alkoholischen und die sauren Spaltprodukte voneinander trennen. Die alkoholischen Anteile rochen schwach, aber deutlich nach einem Gemisch von Terpenalkoholen und Fuselölen. Die sauren Anteile dagegen, die in Form einer festen, etwas fettigen und in Wasser schwerlöslichen oder nahezu unlöslichen Substanz, die aber dem Wasser typisch saure Reaktion erteilte, zurückblieben, rochen nach mittleren Fettsäuren (Capron- bis Caprinsäure).

Das völlige Verschwinden des charakteristischen Geruches nach der Behandlung mit verseifenden Agentien, das wir auch bei der Aufarbeitung von Fraktion 24 und noch früher beobachtet hatten, veranlaßte uns, das Verhalten verschiedener unvergorener und vergorener Fruchtsäfte und deren Destillate gegenüber alkoholischer Kalilauge zu untersuchen.

Die Versuche wurden so angesetzt, daß zu den unvergorenen Säften (50 ccm) 0,25 n alkoholische Kalilauge (20 ccm) bzw. bei den Blindversuchen die gleiche Menge Alkohol hinzugesetzt und zwei Stunden unter genau gleichen Bedingungen am Rückfluß verseift wurde. Bei den vergorenen Säften und beim Kirschwasser wurden je 50 ccm mit

3 Gramm Aetzkali bzw. zum Vergleich ohne Aetzkali 2 Stunden am Rückfluß verseift. Verwendet wurden Kirschen- und Zwetschgen-Kompott-Säfte (unvergoren, mehr oder weniger zuckerhaltig); Kirsch-säfte von roten und schwarzen Kirschen (vergoren) und Kirschwasser von verschiedener Herkunft.

In fast allen Fällen war das ausgesprochene Fruchtaroma schon nach einstündiger Verseifung vollständig verschwunden. Nur bei den Kompotten war eine zweistündige Einwirkung der alkoholischen Lauge erforderlich. Bei den Blindversuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß das Erhitzen mit Alkohol allein der Entwicklung des Buketts unter Umständen sogar förderlich sein kann.

In einigen Fällen haben wir uns davon überzeugt, daß das Bukett nach dem Neutralisieren bzw. Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht wieder zurückkehrt.

Aus all diesen Untersuchungen ergibt sich, daß als eigentliche Aromastoffe der Kirschmaische wohl größtenteils, wenn nicht ausschließlich esterartige Verbindungen mit teilweise ungesättigtem Charakter in Frage kommen. Es ist kaum anzunehmen, daß sich unter den Aromastoffen irgendwelche anderen, neutral reagierenden Verbindungen von noch unbekannter Struktur finden werden. Immerhin werden wir gleich auf Beobachtungen zu sprechen kommen, wonach noch neutrale Verbindungen als begleitende Substanzen auftreten, störend für den Gang der Untersuchungen, die aber wahrscheinlich ohne Einfluß auf das Bukett sind.

7. Fraktionierte Destillation der gereinigten Aromastoffe:

Der nun verbleibende Rückstand erschien uns, nach den vorgenommenen Untersuchungen als ein Gemisch von verschiedenen Stoffen und zwar wahrscheinlich größtenteils, wenn nicht vollständig aus Estern, als Trägern des Aromas bestehend. Aus diesem Grunde haben wir erst davon abgesehen, dieses Gemisch zu verseifen, um dann Säuren und Alkohole getrennt zu bestimmen. Mit einem solchen Verfahren wäre es uns sehr schwer, wenn nicht unmöglich geworden, die Art der Veresterung der verschiedenen Komponenten untereinander zu erfahren. Falls nicht allzu hochsiedende Substanzen vorlagen, konnte even-

tuell durch fraktionierte Destillation im Vakuum eine annähernde Trennung der verschiedenen Stoffe erzielt werden.

Apparatur:

Ein ca. 10,0 ccm haltendes Claisen-Kölbchen, das im Oelbade stand, wurde mit einem nur ca. 20 cm langen sehr schwach geneigten Liebigkühler verbunden, an den ein kurzer Vorstoß angebracht war, der in die Vorlage führte. Die Kapillare wurde mit Stickstoff gespeist, die Vorlage mit einer Mischung aus festem Kohlendioxyd und Aether gekühlt, um Zersetzungen und Verluste zu vermeiden.

Destillation:

Fraktion	Oelbad-Temperatur °C	Vakuum mm Hg	Siedepunkt °C
35	84°	11—12	bis 50°
36	92°	11—12	50—68°
37	100°	11—12	68—91°

Bei 50° destillierten 3 Tropfen über, dann stieg die Temperatur rasch an bis 68°; hier blieb sie konstant bis ca. 0,2 ccm übergegangen waren. Bei 91° destillierten ca. 2 ccm einer klaren, etwas öligen Flüssigkeit über.

Allgemeine Eigenschaften der Fraktionen:

Fraktion 35 stellte sich als wasserhelle Flüssigkeit von aufdringlich süßem Geruch dar, typisch nach Amylacetat. Vom typischen Kirschengeruch war hier nichts vorhanden.

Fraktion 36: Klare, wasserhelle Flüssigkeit. Geruch ähnlich wie bei Fraktion 35, aber nicht so ausgeprägt, sondern milder. Kirschengeruch sehr schwach, aber deutlich bemerkbar.

Fraktion 37: Die Hauptmenge dieser Flüssigkeit siedete einheitlich bei 91° und 12 mm Druck. Klare, farblose, leicht ölige Flüssigkeit, von sehr angenehmem, aromatischem Geruch nach Kirschen. Der Geruch ist außerordentlich intensiv und ist noch in sehr starker Verdünnung sofort zu erkennen.

R ü c k s t a n d: Um die Bad-Temperatur bei der Destillation nicht allzu hoch steigen zu lassen, weil sonst vielleicht pyrogene Zersetzungen eingetreten wären, wurde ein relativ großer Destillationsrückstand abgetrennt (ca. 1 ccm). Es hinterblieb eine ölige gelbbräunliche Flüssigkeit.

sigkeit, die nach einigem Stehen, schneller beim Abkühlen auf 5° zu einer gelatinösen Masse erstarrte. Der Geruch des Rückstandes glich sehr demjenigen aus Fraktion 37 und war womöglich noch etwas aromatischer, fruchtiger.

Zu bemerken ist also, daß nur Fraktion 37 und der Destillationsrückstand die eigentlichen typischen Aromastoffe enthielten, während in den ersten zwei Fraktionen zwar aromatische, aber für Kirschmaische und Kirsch nicht typische Substanzen enthalten waren.

8. Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen:

Zur Bestimmung der verschiedenen Fraktionen, deren Hauptbestandteile, wie schon früher erfahren, Ester sein mußten, sind wir folgendermaßen vorgegangen: Die Ester wurden, mit einer Ausnahme, mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge verseift. Zur Trennung der Alkohole und Säuren extrahierten wir mit Pentan, Petroläther und Aether, sukzessive in alkalischer und in saurer Lösung. In alkalischer Lösung gingen nur die Alkohole in das Extraktionsmittel über, da die Säuren, an Alkali gebunden, sich nicht extrahieren lassen. Diese wurden nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure extrahiert.

Bei den so erhaltenen, extrahierten Bestandteilen gab dann oft schon die Sinnesprüfung wertvolle Aufschlüsse über den Charakter der vorliegenden Alkohole und Säuren. Besonders bei Fettsäuren, wie zum Beispiel Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure, kann man schon durch die Geruchsprüfung mit Bestimmtheit auf das Vorhandensein einer oder mehrerer dieser Säuren schließen. Gleiches gilt auch für verschiedene Alkohole, wie z. B. Isobutyl- oder Isoamylalkohol, die sich außer durch typischen Geruch, auch durch ihre Reizwirkung auf die Atmungsorgane (Hustenreiz), sofort bemerkbar machen.

a) Bestimmung der Alkohole:

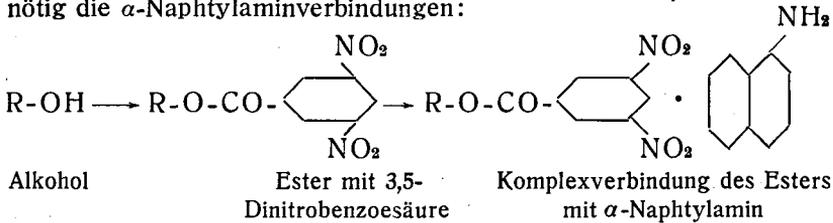
Für die Isolierung der Alkohole verwendeten wir, wie schon oben angegeben, die von T. Reichstein¹⁾²⁾ beschriebene Methode der Ver-

¹⁾ Helvetica Chimica Acta 7 799 (1926).

²⁾ Chem. Zentralblatt (1926) II 2988 und (1930) I 372.

An diesen Stellen finden sich ebenfalls Angaben über Schmelzpunkte dieser Verbindungen aus verschiedenen aliphatischen und cyclischen Alkoholen.

esterung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und bildeten nachher, wenn nötig die α -Naphthylaminverbindungen:



Reichstein verwendet für die Durchführung der Veresterung der Alkohole mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid trockenes Pyridin. Um den äußerst unangenehmen Geruch dieses Kondensationsmittels, der beim Arbeiten mit Aromastoffen störend ist, zu umgehen, haben wir in vielen Fällen an dessen Stelle wasserfreies Chinolin verwendet, das wir, wie das Pyridin und das als Lösungsmittel verwendete Benzol, über Bariumoxyd destillierten und aufbewahrten. Zur Reinigung der erhaltenen Ester und Komplexverbindungen, kristallisierten wir meistens aus Petroläther oder aus Aether-Pentangemischen um, obschon sich die Ester und Naphthylaminverbindungen darin nicht besonders leicht lösen. In Petroläther ist die Löslichkeit dieser Verbindungen verschieden, in Pentan gewöhnlich sehr gering und in Aether fast immer sehr gut. Am schönsten kristallisieren diese Substanzen aus Aethylalkohol, allein eine gewisse Gefahr der Umesterung beim Kochen ließ uns in der Regel auf dieses Lösungsmittel verzichten.

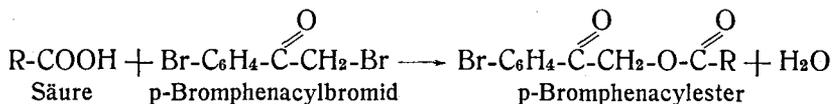
Die Ester, die sehr gut kristallisieren und sich somit gut in reinem Zustande erhalten lassen, haben scharfe Schmelzpunkte und eignen sich in jeder Hinsicht gut zur Identifizierung der Alkohole. Deren α -Naphthylaminverbindungen eignen sich aus den gleichen Gründen ebenfalls sehr gut. Da jedoch stets Gemische von verschiedenen Alkoholen vorlagen, gestaltete sich die Trennung der einzelnen Ester oft sehr schwierig und nicht immer gelang es, die Konstitution der vorliegenden Ester restlos aufzuklären. Die Mengenverhältnisse der verschiedenen vorhandenen Alkohole waren meistens ausschlaggebend für das Gelingen der Identifizierung. Der Nachweis von nur Spuren eines bestimmten Alkohols, neben verhältnismäßig großen Mengen anderer, kann nur bei sehr verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen gelingen. Wir haben deshalb stets, wenn wir Gemische von verschied-

denen Estern erhielten, die sich nicht gut voneinander trennen ließen, gleich deren schwerer lösliche α -Naphtylaminverbindungen hergestellt und versucht, durch fraktionierte Kristallisation dieser Verbindungen besser und rascher zum Ziele zu gelangen, was uns auch mehrmals gelang.

Als für die Trennung der einzelnen Verbindungen erschwerend kommt noch die Tatsache in Betracht, daß in den verschiedenen Fraktionen stets noch geringe Beimischungen von Neutralkörpern vorhanden waren, die übrigens für das Aroma keine Bedeutung hatten, da sie geruchlos oder nahezu geruchlos waren. Diese Körper wurden bei der getrennten Extrahierung von Alkoholen und Säuren natürlich immer mit den Alkoholen extrahiert und fanden sich nach der Benzoylierung im Gemische der 3,5-Dinitrobenzoesäure-Ester vor. Diese stets öligen Substanzen, wenn auch in sehr geringen Mengen, bildeten dann immer ein großes Hindernis bei der Kristallisation der Ester. In solchen Fällen haben wir dann ebenfalls die Ester mit α -Naphtylamin in 80prozentigem Alkohol versetzt, diese so als α -Naphtylaminverbindungen gefällt und mit 80prozentigem Alkohol gewaschen. Da sich diese Nebenprodukte meistens in Aethylalkohol gut auflösten, wurden sie auf diese Weise entfernt und man hatte dann ein reineres und zur Kristallisation geeignetes Produkt.

b) Identifizierung der Säuren:

Zur Identifizierung der Säuren benutzten wir das von Judofind und Reid¹⁾ angegebene p-Bromphenacylbromid²⁾.



Anstatt der Säure wird natürlich deren Alkalisalz zur Reaktion verwendet. Durch halbstündiges Kochen des Bromides mit der vorher nicht vollständig neutralisierten Säure wird der Ester erhalten.

Sehr zu beachten ist, daß kein überschüssiges p-Bromphenacylbromid vorhanden sei, da dieses bei der Kristallisation und Trennung der Ester nachteilig wäre. Aus dem gleichen Grunde soll die Säure vor

¹⁾ Journal of the American Chemical Society 42 1045 (1920).

²⁾ Beste Darstellungsmethode: Organic Syntheses 9 New York S. 20.

der Veresterung nicht vollständig neutralisiert werden um die Bildung von Phenacylalkohol zu vermeiden.

Die Herstellung der Ester bekannter Säuren ist sehr einfach, da die stöchiometrischen Verhältnisse berechnet werden können. Bei unbekanntem Säuren ist dies nicht möglich und man bekommt oft mit den zu trennenden Estern noch einen kleinen Ueberschuß an Bromid oder an Alkalisalz der anwesenden Säuren, sodaß die Kristallisation und Trennung der Ester sich viel schwieriger gestaltet. Nach den von uns gemachten Erfahrungen eignet sich diese Methode nicht gut zur Trennung von Säuregemischen. In der von uns durchgesehenen Literatur konnten wir übrigens auch keine Angaben finden über deren Anwendung in diesem Sinne. Sie wird dort nur zur Identifizierung einzelner Säuren verwendet, nicht aber zur Trennung von Säuregemischen.

Eine Trennung der verschiedenen p-Bromphenacylester aus Alkohol ist außerordentlich schwierig, obwohl die einzelnen Ester am schönsten aus verdünntem Alkohol kristallisieren. Bei Anwendung von Pentan und Petroläther oder deren Gemischen, sowie Gemischen mit wenig Aether, kann man rascher zum Ziele gelangen.

Die Trennung und Bestimmung von verschiedenen homologen Fettsäuren nebeneinander gestaltet sich meistens sehr schwierig und wird bei Anwesenheit von nur Spuren dieser Substanzen oft praktisch unmöglich. Dies ist dadurch bedingt, daß die Löslichkeitsverhältnisse dieser chemisch sehr nahestehenden Verbindungen sehr ähnlich sind und insbesondere auch, da die Schmelzpunkte der Ester sehr nahe beieinander liegen:

Ameisensäure-p-Bromphenacylester	Schmelzpunkt	135,2°
Essigsäure	„	86,0°
Propionsäure	„	63,4°
Buttersäure	„	63,0°
Valeriansäure	„	75,0°
Capronsäure	„	72,0°
Heptylsäure	„	72,0°
Caprylsäure	„	67,4°
Pelargonsäure	„	68,5°
Caprinsäure	„	67,0°
Undecylsäure	„	68,2°
Laurinsäure	„	76,0°

c) Aufarbeitung der Fraktion 35:

0,195 g Substanz wurden mit 15,0 ccm 0,5 n-Kalilauge (alkoholische) versetzt und während $\frac{1}{2}$ Stunde zur Verseifung am Rückflußkühler gekocht. Der Geruch war danach vollständig verloren gegangen. Es trat nun typischer Fuselölgeruch auf.

Zur Verseifung wurden 3,14 ccm 0,5 Lauge verbraucht. Verseifungszahl = 451.

Wir versetzten die neutralisierte Lösung wiederum mit einigen Tropfen Lauge bis auf Phenolphthalein alkalisch und extrahierten mit Petroläther und Aether (Alkohole). Nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure extrahierten wir die sauren Komponenten ebenfalls mit Petroläther und Schwefeläther.

Alkohole:

Wir trockneten die alkalisch extrahierte Aether-Petrolätherlösung gründlich mit geglühtem Natriumsulfat und destillierten die Lösungsmittel ab.

Den verbleibenden, schwach gelblich gefärbten, etwas ölig aussehenden und fuselig riechenden Tropfen nahmen wir auf in reinem, wasserfreiem Benzol und benzoilyerten nach der oben angegebenen Methode mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Nachdem Chinolin und überschüssiges Dinitrobenzoylchlorid durch sukzessives Waschen mit verdünnter Säure, Lauge und Wasser entfernt worden waren, wurde die Lösung mit Calciumchlorid rasch getrocknet und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Es hinterblieb ein dickflüssiger, fast geruchloser, schwach gelblich gefärbter Rückstand, der in der Kälte zu einer farnisähnlichen Masse erstarrte. In Pentan war diese Masse sehr schwer, in Aether sehr leicht löslich. Wir lösten in wenig Aether und verdünnten mit der ca. fünffachen Menge Pentan. Nach Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels, wobei nicht nur von dem leichter flüchtigen Pentan, sondern auch ein Teil des Aethers entfernt wurde, kristallisierte in der Kälte, in geringer Menge ein nadelförmiges, nahezu farbloses Produkt aus. Wir wiederholten dieses Verfahren mehrmals und konnten so noch weitere geringe Mengen dieser Substanz isolieren.

Das so isolierte, kristalline Produkt schmolz anfänglich unscharf bei 75°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether-Pentan-

mischung, erhielten wir einen scharfen Schmelzpunkt bei 87°. Wir hatten anfangs Amylalkohol vermutet, ersahen jedoch aus dem Schmelzpunkt, daß unsere Vermutung nicht stimmen konnte. Dieser Schmelzpunkt stimmte für Isobutylalkohol. Wir nahmen die Kristalle in wenig Aether auf und fällten mit α -Naphthylamin in 80prozentigem Alkohol. Der entstandene Niederschlag wurde rasch mit 80prozentigem, dann mit 60prozentigem Alkohol gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Petroläther mit sehr wenig Aether umkristallisiert.

Schmelzpunkt 105°. Sehr schöne Nadeln von orange-roter Farbe. Löslichkeit in Pentan sehr gering, in Petroläther etwas größer. Der Dinitrobenzoesäure-Ester des Isobutylalkohols schmilzt bei 87—88°, dessen Naphthylaminverbindung bei 105,5—106. Es lag also kein Zweifel mehr vor über die Natur der vorliegenden Verbindung.

Aus dem noch verbleibenden, nicht kristallinen Rückstand des Estergemisches, ließ sich nichts mehr auskristallisieren und bei weiterem Eindampfen der Lösungsmittel erhielten wir wiederum die firnisähnliche Masse. Dieses versetzten wir zur besseren Identifizierung ebenfalls mit α -Naphthylamin und erhielten ein amorphes Produkt von dunkelroter Farbe. Durch fraktionierte Kristallisation aus warmem Petroläther, konnten wir neben noch geringen Mengen der Verbindung des Butylalkohols noch ein weiteres kristallines Produkt isolieren, welches sich in Kristallform und Farbe nicht vom ersteren unterschied. Der Schmelzpunkt lag bei 102°. Ein Mischschmelzpunkt mit der reinen Verbindung des Isobutylalkohols fiel auf 93° herunter. Es konnte also nicht der gleiche Alkohol sein.

Die Mikroelementaranalyse ergab folgende Resultate:

Einwäge mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	N ccm, 20° 723 mm	C %	H %	N %
4,430	10,12	2,28		62,31	5,76	
3,647			0,317			9,58

Diese prozentuale Zusammensetzung der α -Naphthylaminverbindung ließ auf die Anwesenheit eines Alkohols mit 5 C-Atomen schließen:

$C_{22}H_{23}O_6N_3$ Berechnet: 62,09% C; 5,45% H; 9,88% N

Gefunden: 62,31% C; 5,76% H; 9,58% N

Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit der Naphthylaminverbindung des Isoamylalkohols lag bei 103—104° und stimmte also

gut überein (Schmelzpunkt der reinen Verbindung des Isoamylalkohols = 105°). Die Anwesenheit des Isoamylalkohols war somit ebenfalls erwiesen.

d) Säuren:

Das aus Fraktion 37 isolierte Säuregemisch roch deutlich nach Essigsäure. Ganz schwach trat auch der Geruch nach Buttersäure und den nächsthöheren geradzahligen Homologen auf.

Zur Isolierung und sicheren Identifizierung der Essigsäure stellten wir den p-Bromphenacyl-ester her.

Wir berechneten die zur Veresterung nötige Menge an p-Bromphenacylbromid nach der zur Verseifung verbrauchten Menge Lauge, unter Vernachlässigung der in kleinen Mengen vorhandenen mittleren Fettsäuren.

3,14 ccm 0,5 n-Lauge binden g 0,0957 Essigsäure, entsprechend 0,476 g p-Bromphenacylbromid.

Mit der so berechneten Menge des Bromides behandelten wir unser Säuregemisch nach der oben angegebenen Methode. Schon beim Erkalten der alkoholischen Lösung kristallisierte eine schuppenförmige Substanz aus, die abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert einen Schmelzpunkt von 85—86° aufwies. Reiner Essigsäure-p-Bromphenacyl-ester schmilzt bei 86°. Der Mischschmelzpunkt lag ebenfalls zwischen 85 und 86°.

Andere Säuren außer der Essigsäure konnten wir nicht identifizieren. Es schienen auch keine in isolierbarer Menge vorhanden zu sein.

Die Fraktion 35 besteht somit zum allergrößten Teil aus einem Gemisch der Isobutyl- und Isoamylester der Essigsäure, neben dem Spuren von Estern höherer Säuren vorhanden sind. Die Verseifungszahl 451, welche diese Fraktion aufweist, bestätigt diesen Befund, denn die Verseifungszahlen des Isobutyl- und Isoamylacetates liegen bei 482, resp. bei 430. Man kann annähernd berechnen, daß das Gemisch zu 40% aus Isoamyl- und zu 60% aus Isobutylester besteht.

d) Fraktion 36:

0,1601 g der Fraktion wurden mit 15,0 ccm 0,5 n alkoholischer Kalilauge versetzt und während einer halben Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der typische Geruch war vollständig verschwunden.

0,1601 g der Substanz verbrauchten zur Verseifung 2,1 ccm 0,5 n-Lauge. Die Verseifungszahl beträgt somit 367.

Alkohole:

Die Trennung der Alkohole und Säuren wurde gleichermaßen vorgenommen wie bei Fraktion 35. Der Geruch der Alkohole war schlecht und fuselig und verursachte den bekannten Hustenreiz. Wir benzoylierten wiederum mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Nach Abdestillieren des Benzoles blieb ein ähnlicher Rückstand wie bei Fraktion 35. In seinen Löslichkeitsverhältnissen verhielt er sich ähnlich wie dieser. Es ließ sich leicht aus Aether-Pentanmischung kristallisieren. Nahezu weißes nadelförmiges Produkt. Schmelzpunkt 61° (61°)¹⁾. Schmelzpunkt der α -Naphthylaminverbindung 105° (104 — 105°)²⁾. Schöne, lange, orange-rot gefärbte Nadeln. Isoamylalkohol. Andere Alkohole konnten wir in dieser Fraktion nicht identifizieren.

Säuren:

Nach Abdampfen des Aethers blieben einige sauer reagierende Tropfen zurück. Diese Säurekomponente des Estergemisches roch wieder deutlich nach Essigsäure und deren höheren geradzahligen Homologen (Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure).

Für die Veresterung mit p-Bromphenacylbromid berechneten wir wiederum den wahrscheinlichen Gehalt an Essigsäure auf Grund der bei der Verseifung verbrauchten Menge Lauge. 2,1 ccm 0,5 n-Lauge = 0,063 g Essigsäure, entsprechend 0,313 g p-Bromphenacylbromid.

Hier ging die Identifizierung schwieriger vor sich. Wir lösten in Petroläther und konnten nur nach langwieriger fraktionierter Kristallisation in geringen Mengen einen Ester isolieren, der bei 85° schmolz. Ein Mischschmelzpunkt mit dem reinen Ester der Essigsäure zeigte keine Depression. Es handelte sich somit wieder um Essigsäure. Andere Fettsäuren waren dem Geruche nach bestimmt anwesend. In Anbetracht der geringen Menge, mußten wir uns jedoch damit begnügen, die Essigsäure zu identifizieren.

^{1) 2)} In Klammern sind die von T. Reichstein loc. cit. mitgeteilten Schmelzpunkte angegeben.

Der Geruch z. B. von Capron-, Capryl- und Caprinsäure ist allerdings so charakteristisch und intensiv, daß ganz geringe Spuren dieser Säuren genügen, um sich stark bemerkbar zu machen.

Die den typischen Geruch dieser Fraktion verursachende Substanz war somit vorwiegend Amylacetat. Die gegenüber der vorigen Fraktion erheblich erniedrigte Verseifungszahl läßt darauf schließen, daß neben dem sicher nachgewiesenen Isoamylacetat auch die Ester des Isoamylalkohols mit den genannten höheren Fettsäuren in der Fraktion 36 vorliegen müssen.

e) Fraktion 37:

Diese Fraktion war von den drei durch die Mikrodestillation erhaltenen die wertvollste. Hier und im Destillationsrückstande waren die typischen Aromastoffe der Maische enthalten.

Der scharfe Siedepunkt dieser Fraktion, sowie der scheinbar einheitliche Geruch, ließen die irrige Anschauung aufkommen, daß es sich um eine mehr oder weniger einheitliche Substanz handle. Wir führten daher zuerst eine Elementaranalyse und eine Molekulargewichtsbestimmung aus.

Elementaranalyse:

Einwage mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	C %	H %	O %
4,632	12,11	3,33	71,30	8,05	20,65
6,920	18,10	5,06	71,33	8,18	20,49

Die am besten zu diesen Ergebnissen passende Bruttoformel weist folgende Werte auf:

$C_9H_{12}O_2$. 71% C; 7,96% H; 21,04% O; Mol.-Gew. 152,1

Molekulargewichtsbestimmung:

Die Bestimmung wurde ausgeführt nach der kryoskopischen Methode, mit Benzol als Lösungsmittel.

Substanzmenge = 0,3040 g.

Depression = 0,246° (mittlerer Wert).

Danach berechnet: Mol.-Gewicht = 142.

Verseifung:

0,6837 g der Fraktion wurden mit 20,0 ccm 0,5 n alkoholischer Kalilauge versetzt und am Rückflußkühler gekocht. Die Verseifung dauerte

hier viel länger als bei den vorhergehenden Fraktionen. Es mußten Spuren eines schwer verseifbaren Esters vorhanden sein. Nach halb-stündigem Kochen hatte der Geruch stark abgenommen und sich, wie uns schien, etwas verfeinert. Erst nach ca. zweistündigem Kochen war die Verseifung vollständig vollendet.

0,6837 g Ester verbrauchten 8,1 ccm 0,5 n-Lauge.

Verseifungszahl = 331,7.

Alkohole und Säuren wurden wie bei den vorhergehenden Fraktionen getrennt.

Alkohole:

Nach Abdestillieren des Petroläthers verblieb eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Der Geruch war schwach flieder- oder terpineolartig. Terpeneole geben teils schwer verseifbare Ester, sodaß wir gleich die Anwesenheit eines solchen Terpeneolesters vermuten konnten. Nach der Benzoylierung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid war der terpineolähnliche Geruch nur noch sehr schwach vorhanden. Das Produkt der Veresterung war eine bräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit. Jeglicher Versuch, aus diesem Gemische irgend eine Substanz herauszukristallisieren, blieb erfolglos, trotzdem Dinitrobenzoesäure-Ester bestimmt vorhanden waren, da eine Reaktion mit Naphtylamin deutliche Rotfärbung gab.

Wir versetzten deshalb die gesamte Flüssigkeit mit Naphtylamin in 80%igem Alkohol. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv rot. Erst nach vorsichtigem Verdünnen des Alkohols mit Wasser bis auf ca. 60% Alkoholgehalt, begann sich langsam ein Niederschlag zu bilden, der sich beim Durchschütteln der Flüssigkeit zu harzähnlichen Klumpen zusammenballte. Wir filtrierten ab und wuschen mit 60%igem Alkohol gut nach. Der Niederschlag löste sich in Petroläther etwas leichter als die früher hergestellten Naphtylaminverbindungen. Aus heißem Petroläther fiel ein orange-gelb gefärbtes amorphes Produkt aus, das zuerst bei 91° schmolz. Nach mehrmaligem Umlösen in Petroläther brachten wir die Substanz zum Kristallisieren. Orange-gelbe, sehr kleine Nadeln. Schmelzpunkt 110,5°.

Elementaranalyse:

Einwage mg	CO ₂ mg	H ₂ O mg	N, ccm 20°, 723 mm	C %	H %	N %
3,288	7,80	1,45		64,70	4,94	
2,052			0,167			9,02

Die am besten zu diesen Ergebnissen passende Formel weist folgende Werte auf:



Danach entspricht der im Ester vorliegende Alkohol der Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$. Diese Formel stimmt für Benzylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ überein.

Eine aus reinem Benzylalkohol hergestellte analoge Verbindung schmolz bei 112°. Ein Gemisch der beiden Substanzen bei 110,5°. Der vorliegende Alkohol war somit Benzylalkohol. Es konnte natürlich nicht sämtliche Benzylalkohol-Naphtylaminverbindung isoliert werden, da ein Teil noch in der Mutterlauge mit anderen, unbekanntem Verbindungen zurückblieb. Die von uns isolierte Menge an Benzylalkohol war außerordentlich gering. Insgesamt konnten wir ca. 12 mg der Naphtylaminverbindung herauskristallisieren, entsprechend ca. 3 mg freiem Benzylalkohol. Dieses Quantum an Alkohol stand in keinem Verhältnis zu der Menge verseiften Substanz und zu der bei der Verseifung verbrauchten Lauge.

Aethylalkohol hatten wir bei der bisher angewandten Methode nicht berücksichtigen können, da die Verseifung des Estergemisches mit alkoholischer Lauge vorgenommen worden war. Da indessen mit der Anwesenheit dieses Alkohols gerechnet werden mußte, führten wir zu dessen Identifizierung eine Verseifung mit wässriger Lauge aus.

Nach vierstündigem Kochen des mit wässriger 0,5 n-Lauge versetzten Aromas war der Geruch noch nicht vollständig verschwunden. Erst nach mehrtägigem Stehen in der alkalischen Lösung war der Ester verseift.

Aus der alkalischen Lösung destillierten wir mit kleinem Destillier-Aufsatz die leichtest flüchtigen Substanzen (ca. 3—4 von insgesamt 20 ccm) ab und wiesen in diesem Destillate den Aethylalkohol direkt chemisch mit folgenden Reaktionen nach:

1. Esterreaktionen: Ueberführung in Essigester mittels conc. Schwefelsäure und Essigsäure. Ueberführung in Benzoesäure-ethylester mit Benzoylchlorid und Natronlauge.

2. Jodoformreaktion: Ueberführung in Jodoform mit Jod und Lauge. Geruch nach Jodoform sehr intensiv. Gelber Niederschlag.

Wir erachten hier die ersten zwei Reaktionen als sehr typisch und unzweideutig. Die Gerüche der so entstandenen Aethylester lassen sich mit Bestimmtheit feststellen. Die Jodoformreaktion ist nicht für Aethylalkohol allein charakteristisch, kann jedoch als Bestätigung neben den anderen zwei Reaktionen aufgefaßt werden. Die Ueberführung in den Dinitrobenzoesäure-Ester konnten wir nach dem sicheren chemischen Nachweis des Aethylalkohols als überflüssig beiseite lassen.

Säuren:

Nach dem Abdestillieren des zur Extrahierung benutzten Aethers blieb ein fester Rückstand zurück. Eine Spur davon, mit Wasser aufgenommen, löste sich nicht, erteilte jedoch dem Wasser schon deutlich saure Reaktion. Der Geruch dieses Säuregemisches war nicht sehr intensiv, aber deutlich nach mittleren Fettsäuren (Butter-, Capron-, Capryl-, Caprin-Säure).

Bei einer damit ausgeführten Schmelzpunktsbestimmung begann die Sinterung bei ca. 90°. Die Substanz war aber erst bei ca. 104° vollständig geschmolzen. In Aether sehr leicht, in kaltem Pentan langsam, in warmem Pentan rasch sich lösende weiße, amorphe Substanz von talgähnlichem Aussehen.

Aus warmer Pentanlösung kristallisierte rasch ein nadelförmiges weißes Produkt aus, dem der Geruch nach Fettsäuren nur noch schwach anhaftete. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus warmem Pentan, erhielten wir nahezu geruchlos, sehr schöne weiße Nadeln. Schmelzpunkt 120,5°. Das Gemisch dieser Säure mit reiner Benzoesäure zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch durch ihre chemischen Reaktionen ließ sich die Substanz mit Sicherheit als Benzoesäure charakterisieren, sodaß eine Mikroelementaranalyse sich als überflüssig erwies. Alle auf Benzoesäure ausgeführten Reaktionen fielen positiv aus.

Reaktionen:

1. Esterreaktion: Erwärmen mit Weingeist und conc. Schwefelsäure; Ueberführung in den Aethylester, der an dem typischen Geruche leicht erkenntlich ist.

2. Oxydation zu Salicylsäure: Eisenchloridreaktion (Violett-färbung).
3. Silbernitratreaktion: Weißer Niederschlag, nadelförmig.
4. Bleiacetatreaktion: Ueberführung in Bleibenzoat.
5. p-Bromphenacylester: Schmelzpunkt 119°. Mit dem Ester aus reiner Benzoesäure ausgeführter Mischschmelzpunkt 119°.

Die in außerordentlich geringen Mengen vorhandenen Fettsäuren von der Benzoesäure vollständig zu befreien, war uns nicht möglich. Wir erhielten, nachdem der größte Teil der Benzoesäure durch wiederholtes Kristallisieren aus Pentan entfernt worden war, Spuren eines festen Rückstandes von talgähnlicher Konsistenz, der den charakteristischen Geruch der oben genannten Fettsäuren aufwies. Dieser Rückstand mußte vorläufig beiseite gelassen werden, da die außerordentlich geringe Menge zu einer eventuellen Trennung und Identifizierung nicht ausreichte.

Wir isolierten insgesamt ca. 0,45 g Benzoesäure in reinem Zustande. Die Gesamtmenge lag aber sicher weit höher.

In der Fraktion 37 wurden somit die Ester folgender Säuren und Alkohole festgestellt: Viel Benzoesäure, wenig Essigsäure, Spuren von Butter-, Capron-, Capryl- und Caprinsäure; viel Aethylalkohol, wenig Benzylalkohol und ein wahrscheinlich ungesättigter, terpineolartiger Alkohol, den wir aber nicht fassen konnten.

1) Destillationsrückstand:

Der Rückstand enthielt diejenigen Bestandteile, welche bei 12 mm Druck und 100° Oelbadtemperatur nicht überdestilliert waren. Es mußten also wahrscheinlich Substanzen sein, deren Sdp. wohl über 220° zu erwarten waren. Bei 25° noch flüssige, ölige, braune Masse, erstarrte sie bei tieferer Temperatur zu gelatineartiger Konsistenz. Schon dieses Verhalten wies auf die Tatsache hin, daß es sich um ein Gemisch verschiedener Substanzen handeln mußte. Der Geruch schien uns indessen einheitlich zu sein. Es war der typische, reine Kirschengeruch, ohne jegliche Beimischung, reiner und milder als in Fraktion 37. Auch in verschiedenen Verdünnungen, in wässrig-alkoholischen Lösungen,

konnte geruchlich keine Beimischung andersriechender Substanzen festgestellt werden. Also konnten wir wohl diese Substanz, oder besser dieses Substanzengemisch als reines Kirschenaroma betrachten.

Der Rückstand löste sich schon in der Kälte sehr leicht in Aether und Petroläther, ziemlich leicht in Petan. In kaltem, 90%igem Alkohol war dieser indessen nicht vollständig löslich. Es verblieb ein flockiger, farbloser Rückstand, der sich beim Erhitzen langsam auflöste. Wir versetzten 0,83 g des Rückstandes mit ca. 10 ccm 90%igem Weingeist und ließen ihn über Nacht im Eisschrank stehen. Der entstandene flockige Niederschlag wurde abfiltriert und mit 90%igem Alkohol nachgewaschen. So konnte durch wiederholtes Aufnehmen in Alkohol diese Substanz nahezu quantitativ entfernt werden. Da sie gänzlich geruchlos war, wurde sie nicht weiter untersucht.

Verseifung:

Der in Alkohol leicht lösliche Teil unseres Rückstandes hatte geruchlich keine Aenderung erfahren. Es lagen jedoch keine Beweise oder Anhaltspunkte vor, daß die Substanz jetzt einheitlich war.

Die verbleibenden 0,543 g wurden mit 20 ccm 0,5 n-Kalilauge (alkoholische) versetzt und zur Verseifung am Rückflußkühler gekocht. Die Verseifung dauerte 2½ Stunden.

0,543 g verbrauchten 5,95 ccm 0,5 n-Lauge

Verseifungszahl = 306,8.

Alkohole und Säuren wurden wie bei den vorhergehenden Fraktionen voneinander getrennt.

Alkohole:

Gelbbräunlich gefärbte ölige Flüssigkeit von typisch fliederartigem Geruche, von einem Terpeneolgemische fast nicht zu unterscheiden.

Die Benzoylierung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid nach der üblichen Methode ergab eine bräunliche, ölige Flüssigkeit von nur noch sehr schwachem Fliedergeruche. Es gelang uns nicht, daraus mit den von uns bisher angewandten Methoden irgend einen Bestandteil herauszukristallisieren. Wahrscheinlich lagen hier neben den 3,5-Dinitrobenzoesäure-Estern noch andere Neutralkörper vor, welche mit den Alkoholen extrahiert worden waren, welche bei der Kristallisation der Ester

eine hemmende Wirkung ausübten. Nach Zugabe von α -Naphthylamin in 80%igem Alkohol entstand eine intensiv rote Färbung, ohne daß sich ein Niederschlag bildete. Diese Rotfärbung deutete auf die Anwesenheit von Alkoholen. Zur Trennung des Ueberschusses an α -Naphthylamin verdünnten wir die Lösung mit Wasser bis auf ca. 50%. Das Naphthylamin blieb in Lösung, während die Verbindungen der Alkohole sich langsam ausschieden und am Boden des Gefäßes zu einem öligen Tropfen sammelten. So konnte durch Dekantieren die wässerig-alkoholische Schicht getrennt werden. Zur vollständigen Trennung des α -Naphthylamins nahmen wir den Rückstand wiederum mit 80%igem Alkohol auf und wiederholten obiges Verfahren noch zweimal, bis der typische Naphthylamingeruch vollständig verschwunden war.

Aus Pentan, Petroläther und Aether-Petroläthergemisch ließen sich wiederum keine Bestandteile auskristallisieren. Wir versuchten deshalb eine fraktionierte Kristallisation aus Alkohol. Aus heißem, ca. 60—70%igem Alkohol konnten wir geringe Mengen der mikrokristallinen Nadeln der Benzylalkoholverbindung isolieren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther gab diese Verbindung einen scharfen Schmelzpunkt bei 112°. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Benzylalkohol wurde also auch im Destillationsrückstande nachgewiesen, wenn auch nur in sehr geringen Mengen.

Weiter konnten wir noch aus Alkohol eine außerordentlich geringe Menge eines kristallinen, nadelförmigen Produktes von orange-roter Farbe kristallisieren. Der Schmelzpunkt lag bei 86—87° und war nicht sehr scharf.

Ein Gemisch dieser Verbindung mit derjenigen des reinen Benzylalkohols schmolz schon bei 74—75°. Es mußte sich hier um einen zweiten Alkohol handeln. Die Substanz war allem Anschein nach nicht sehr rein (Schmelzpunkt unscharf). Zu einer weiteren Reinigung und eventuellen Verbrennung dieser Substanz reichte leider die Menge nicht aus, sodaß wir vorläufig noch keine Aufschlüsse über dessen Natur geben können. Die von uns schon früher aufgestellte Vermutung über die Anwesenheit von Terpeneol bestärkte sich hier, da z. B. die Verbindung des α -Terpeneols bei 92—94° schmilzt.

Aus der Mutterlauge konnten wir vorläufig noch keine weiteren Naphthylaminverbindungen isolieren, obwohl bestimmt anzunehmen ist,

daß wenigstens noch ein Alkohol vorhanden sein mußte und bestimmt auch Aethylalkohol.

Die Ursache dieses Verhaltens der Dinitrobenzoesäure-Ester und deren Naphtylaminverbindungen ist uns nicht bekannt. Sie ist wahrscheinlich auf die in allen Fraktionen in mehr oder weniger geringen Mengen vorhandenen öligen, neutralen Körpern zurückzuführen, welche die Kristallisation der Ester sehr zu erschweren scheinen. Bestimmt wissen wir jedoch, daß tertiäre Alkohole vorhanden sein müssen. Der Geruch dieser Alkohole ist typisch fliederartig und deutet auf Terpeneole. Daher auch der ungesättigte Charakter des Estergemisches. Ein Gemisch der 3 inaktiven Terpeneole α , β und γ , dem dieser Fliegergeruch eigen ist, dürfte wohl sehr schwer zu trennen sein, besonders im Gemische mit anderen Alkoholen.

Säuren:

Der Säurerückstand war im Aussehen ähnlich wie der aus Fraktion 37 gewonnene. Der anhaftende Fettsäuregeruch war hier jedoch weniger intensiv.

Wir wuschen mit sehr wenig kaltem Wasser aus und erhielten ein Auswaschwasser, das typisch sauer reagierte. Der Geruch war schwach nach Essigsäure. Zum sicheren Nachweis der Essigsäure stellten wir deren p-Bromphenacyl ester her, nach der früher beschriebenen Methode. Schmelzpunkt $85,5^{\circ}$. Mischschmelzpunkt mit der aus reiner Essigsäure dargestellten Verbindung $85,5-86^{\circ}$.

Die wasserunlöslichen Säuren wurden mit Pentan aufgenommen, woraus sich leicht ein nadelförmiges Produkt durch Kristallisation trennen ließ, dem der Geruch nach Fettsäuren nur noch sehr schwach anhaftete. Der so getrennte Anteil konnte leicht als Benzoesäure identifiziert und durch Umkristallisation in reine Form gebracht werden. Es wurden hier die gleichen Reaktionen ausgeführt wie bei der Identifizierung der Benzoesäure aus Fraktion 37. Gesamtmenge der isolierten Benzoesäure = 0,25 g.

Die vorhandenen Spuren von Fettsäuren waren bei der fraktionierten Kristallisation größtenteils in der Mutterlauge zurückgeblieben, konnten jedoch wiederum nicht vollständig von Benzoesäure befreit werden. Der Geruch war ziemlich typisch nach Caprinsäure.

Wir behandelten dieses Gemisch mit p-Bromphenacylbromid und isolierten aus dem Reaktionsgemische neben einem bei 119° schmelzenden Ester (Benzoessäure-Ester) noch ganz geringe Spuren einer bei 59—61° schmelzenden Substanz, welche als nicht reiner Ester einer Fettsäure angesehen werden konnte. Die geringe Menge, sowie die sehr naheliegenden Schmelzpunkte der verschiedenen homologen Verbindungen dieser Reihe verunmöglichen eine sichere Bestimmung des vorliegenden Esters. Wir nehmen jedoch an, daß es sich um größtenteils Caprinsäure-p-Bromphenacylester handelte.

Zusammenfassend können wir über den Destillationsrückstand folgendes sagen: Die darin enthaltenen Aromastoffe sind ebenfalls ausschließlich Ester und zwar vorwiegend Ester der Benzoessäure. Neben der Benzoessäure war in etwas geringerer Menge Essigsäure enthalten, neben Spuren von mittleren Fettsäuren, von welchen die Caprinsäure mengenmäßig am stärksten vertreten ist.

Es ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß tertiäre Alkohole darin verestert waren, da sich das Estergemisch nur sehr schwer verseifen ließ.

Wir stellten auf Grund der Analysenresultate und Sinnesprüfungen aus Fraktion 37 und dem Destillationsrückstande verschieden Ester-gemische her und erhielten bei einigen davon, bei ganz bestimmten Konzentrationen der verschiedenen Komponenten Aroma, welche den aus den Maischendestillaten isolierten Aroma sehr nahe kamen.

Als Komponenten dienten uns folgende Substanzen: Benzoessäure-Aethylester, Benzoessäure - Terpeneolester, Essigsäure - Terpeneol-, Essigsäure - Benzylester, Benzylalkohol, Benzoessäure - Benzylester, Terpeneol, Caprinsäureäthylester.

Der im Handel nicht erhältliche Benzoessäure-Terpeneolester läßt sich darstellen, indem man das Terpeneol in Benzollösung mit metallischem Natrium in das Alkoholat überführt, dieses dann nach den für Alkoholate üblichen Methoden benzoyliert. Aus Petroläther kristallisiert der Ester in feinen Nadeln. Schmelzpunkt 122°.

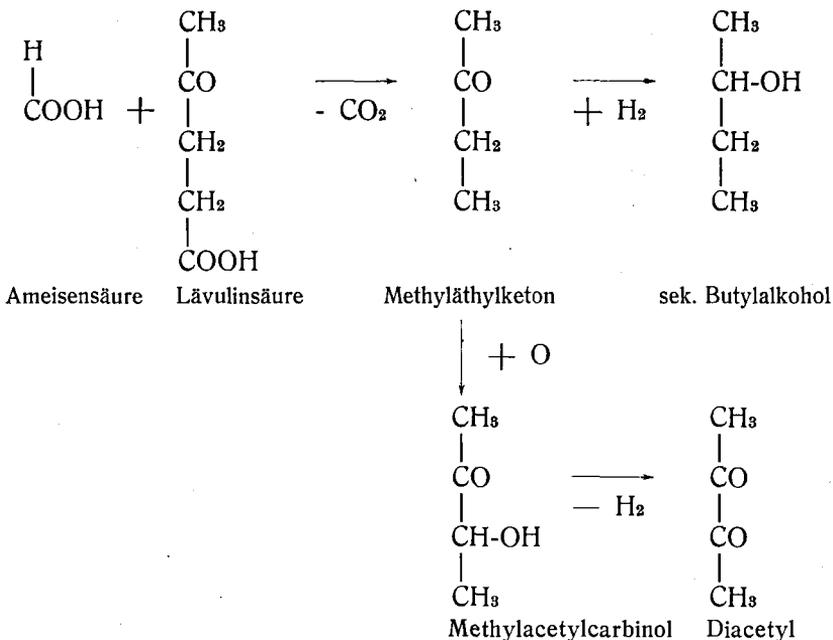
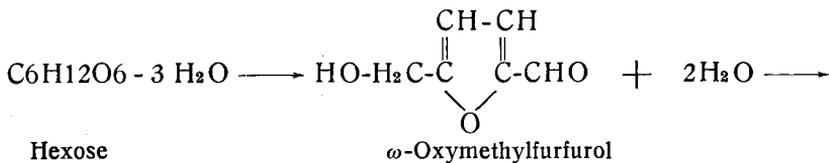
IX. Diskussion der Resultate.

Die beschriebene Methode zur Gewinnung der Bukettstoffe vergorener Kirschmaische scheint wohl etwas umständlich zu sein, doch ist dies auf die Tatsache zurückzuführen, daß diese Methode fortlaufend neu geschaffen werden mußte. Nach unseren jetzigen Erfahrungen würde es gelingen, diese Stoffe auf wesentlich einfachere Art und schneller zu gewinnen. Wir behalten uns vor, darauf in einer späteren Veröffentlichung zurückzukommen. Während wir großen Wert darauf gelegt haben, die Aromastoffe insbesondere vor dem Einfluß höherer Temperaturen zu bewahren, da wir pyrogene Veränderungen derselben befürchteten, ist es vielleicht in Zukunft nicht mehr nötig, hierauf allzu große Rücksicht zu nehmen. Immerhin gelang es uns auf dem angegebenen Wege, die Aromastoffe anscheinend vollständig und unzersetzt zu gewinnen.

Um die Untersuchung nicht allzu sehr in die Länge zu ziehen, haben wir davon Umgang genommen, die geruchlich weniger interessanten Substanzen, die wir vielleicht heute isolieren können, aufzusuchen. Wir haben uns damit begnügt, davon nur gerade das mitzunehmen, was sich quasi von selbst darbot. Hierzu gehört z. B. die Entdeckung des Methyläthylketons in der vergorenen Kirschenmaische. Dieses Keton, dessen Geruch an Aceton erinnert und das an sich im Kirschenbukett wohl kaum eine maßgebende Rolle spielt, kann vielleicht als Vorstufe des Methylacetylkarbinols und des Diacetyls aufgefaßt werden. Neuberger und Nord¹⁾ zeigten, daß Methyläthylketon durch die Gärwirkung der Hefe zu d-sek. Butylalkohol reduziert werden kann. Man kann sich vorstellen, daß das Methyläthylketon durch Decarboxylierung aus Lävulinsäure entstanden ist, die sich bekanntlich recht leicht neben

¹⁾ Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft 52 2245 (1919).

Ameisensäure auf dem Wege über ω -Oxymethylfurfurol aus Hexosen, vorzugsweise aus Ketohexosen bildet:



Es ist anzunehmen, daß das Diacetyl, welches schon vor längerer Zeit aus dem finnländischen Kienöl¹⁾, dem Sadebaumöl²⁾, dem Irisöl³⁾ etc. erhalten wurde und in neuerer Zeit als maßgebender Bestandteil des Butteraromas erkannt wurde⁴⁾, für das Kirschenbukett ebenso wenig wie das Methyläthylketon von Bedeutung ist. Wenn es überhaupt darin vorkommt, so wird es bei der Behandlung der Aromastoffe

¹⁾ O. Aschan, Zeitschr. f. Angewandte Chemie **20** 1814 (1907).

²⁾ Schimmel & Co., Chem. Centralblatt **1900** II 170; 1903 I 1086.

³⁾ Schimmel & Co., Chem. Centralbl. **1901** I 22, 1007.

⁴⁾ Schmalfuß und Barthmeyer, Zeitschr. f. Physiol. Chemie **176** 282.

mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin abgetrennt. Das Kirschenbukett ist nach dieser Behandlung reiner als vorher und es geht daraus mit Sicherheit hervor, daß karbonylhaltige Verbindungen (Aldehyde, Acetale, Ketone) nur unwesentlich darin beteiligt sein können.

Ein weiterer, bisher in den Kirschmaischen unbekannter Stoff ist der Benzylalkohol. Er ist entweder neben Benzoesäure durch Dismutation aus Benzaldehyd, oder durch direkte Reduktion des Benzaldehyds durch gärende Hefe entstanden. Sein äußerst schwacher Eigengeruch kann das Kirschenbukett unmöglich beeinflussen. Anders verhält es sich natürlich mit seinen Estern.

Die Behandlung der Bukettstoffe mit Sodalösung, mit Natronlauge, mit Wasser und mit verdünnter Schwefelsäure zeigt, daß dabei nur Substanzen entfernt werden, die geruchlich entweder ganz oder fast ganz indifferent sind. Man kann also mit Fug und Recht behaupten, daß den Alkoholen, den phenolartigen Verbindungen, den Säuren, den Aldehyd-Acetalen und sonstigen labilen Aldehydverbindungen und auch in Spuren anwesenden stickstoffhaltigen Verbindungen ebenso wenig ein maßgebender Einfluß auf die Geruchsbildung der vergorenen Kirschenmaische zukommt, wie den durch Hydrazonbildung entfernten Carbonylverbindungen.

Dies ist einmal deswegen verständlich, weil viele dieser Verbindungen nur in äußerst kleinen Mengen anwesend sind und weil die meisten derselben auch in größeren Mengen keinen charakteristischen Eigengeruch haben, von dem eine Beeinflussung des Buketts im günstigen Sinne zu erwarten wäre.

Unsere Untersuchungen ergeben mit aller Deutlichkeit, daß sich die Bukettstoffe anscheinend ausschließlich aus solchen Stoffen zusammensetzen, welche bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge verseift werden. Wenn man von Carbamid-Verbindungen, Glycosiden und ähnlichen, wegen ihrer mit Geruchlosigkeit verbundenen Schwerflüchtigkeit, wegen ihrer Unlöslichkeit in Pentan nicht in Betracht fallenden Körperklassen absieht, kommen wohl nur noch Ester und Laktone von Oxy-carbonsäuren als Geruchsbildner in Frage. Kohlenwasserstoffe und Terpene können mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden, da sie ein 1—2stündiges Erwärmen mit Kalilauge aushalten würden.

In der Tat ist uns der Nachweis gelungen, daß die Bukettstoffe der vergorenen Kirschmaische sich wohl zum allergrößten Teil aus verschiedenen Estern zusammensetzen. Diese Ester werden gebildet einerseits von

Essigsäure
Buttersäure
Capronsäure
Caprylsäure
Caprinsäure

und vielleicht auch noch höheren alipathischen Säuren und andererseits von Benzoesäure mit den folgenden Alkoholen:

Aethylalkohol
Isobutylalkohol
Isoamylalkohol
Benzylalkohol und wahrscheinlich
Terpineol.

Sollten noch weitere Komponenten dem Nachweis entgangen sein, so ist dies auf die äußerst dürftigen Mengenverhältnisse, in denen die betreffenden Substanzen vorliegen zurückzuführen.

Was schließlich das Vorhandensein von Laktonen betrifft, so ist es uns nicht gelungen, Vertreter dieser Körperklasse in Substanz zu fassen. Es gelang uns auch nicht, den von Windisch (loc.cit.) in winziger Menge aus Kirschbranntwein erhaltenen, neutralen, hochsiedenden, öligen Bestandteil von angenehmem süßlichem Geruche, in welchem ein Terpen oder dergleichen vermutet wird, in der Kirschmaische aufzufinden. Wir halten daher das Vorkommen von Lakton- oder terpenartigen Körpern unter den Bukettstoffen der Kirschmaische für recht unwahrscheinlich, ohne uns allerdings bei dieser Feststellung behaftet lassen zu wollen.

X. Schlußfolgerungen.

Nach dem Ergebnis der vorliegenden Untersuchungen bestehen die wesentlichen Bukettstoffe der vergorenen Kirschmaische zum größten Teil aus Estern von einfachen Carbonsäuren und Alkoholen. Es ist recht unwahrscheinlich, daß sich darunter auch noch Stoffe aus anderen Klassen von organischen Verbindungen befinden; insbesondere konnten bisher keine Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Laktonen gefunden werden.

Zum Schluß ist es uns eine angenehme Pflicht, sowohl der Stiftung für Wissenschaftliche Forschung, wie der Meyer-Keyser-Stiftung an der Universität Zürich, für die Gewährung namhafter Beiträge für die Anschaffung von Untersuchungsmaterial unseren verbindlichsten Dank auszusprechen.

Curriculum vitae.

Geboren in Raschvella bei Remüs (Graubünden) am 1. November 1907. Ich besuchte die Primarschule in Saraplana bei Remüs und in Schuls (Graubünden), dann das kantonale Gymnasium und Lyceum in Lugano (Tessin), wo ich 1928 die Matura bestand. Von 1928 studierte ich Pharmazie in Zürich und Berlin (1 Semester) und bestand 1932 das Staatsexamen in Zürich. Von anfangs Januar 1933 bis Ende März 1935 war ich als Apotheker tätig in Tunis (Nordafrika), in St. Moritz (Graubünden) und in Zürich. Von anfangs April 1935 bis Ende Dezember 1936 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. E. Waser, Kantonschemiker in Zürich. Seit anfangs Januar 1937 bin ich in St. Gallen als Apotheker tätig.

St. Gallen, den 24. März 1937.