Über die Reduktion des Chloralhydrats durch Hefe bei der alkoholischen Gärung.

Von

C. J. Lintner und H. Lüers.

(Aus dem gärungschem. Laboratorium der k. techn. Hochschule, München.)
(Der Redaktion zugegangen am 28. Sept. 1913.)

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß gärende Hefe das Furfurol zu Furfuralkohol zu reduzieren vermag,¹) erschien es von Interesse, auch andere Aldehyde auf ihr Verhalten bei der alkoholischen Gärung zu prüfen. Zu diesem Zwecke haben wir nun mit Chloralhydrat, Vanillin, m-Nitrobenzaldehyd und Salicylaldehyd Gärversuche ausgeführt. Der Versuch mit Salicylaldehyd verlief völlig negativ, da der Aldehyd unter den gewählten Bedingungen sich als starkes Antiseptikum erwies. Auch die Versuche mit Vanillin und m-Nitrobenzaldehyd führten zu keinem greifbaren Ergebnis, wenn auch Anzeichen vorhanden waren, daß ein Teil der angewandten Substanz Veränderungen erfuhr, bei welchen eine Reduktion mitgewirkt haben konnte.

Dagegen ließen sich aus der Gärung mit Chloralhydrat ca. 40% der angewandten Substanz an Trichloräthylalkohol gewinnen.

Das Verfahren gestaltete sich dabei folgendermaßen:

Saccharose in 8 l Leitungswasser mit 100 g untergäriger Bierpreßhefe zur Gärung angestellt. Am ersten Tage ließ man bei gewöhnlicher Temperatur, die folgenden zwei Tage bei 25° vergären. Durch kleine Vorversuche war die angegebene Konzentration der Chloralhydratlösung als die günstigste ermittelt worden. 1°/oige Lösungen wirkten bereits stark hemmend auf die Gärung ein. Nachdem die Gärung zum Stillstand gekommen war und die Hefe sich größtenteils abgesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit durch Schütteln möglichst entkohlensäuert, sowie mit 50 ccm Bleiessig und mit Kaolin versetzt. Die Flüssigkeit, welche sich nun rasch klärte, wurde automatisch filtriert, wobei zuletzt der Bodensatz auf das Filter kam. Das klare Filtrat wurde mit Äther gesättigt und darauf 8 Stunden mit diesem Lösungsmittel

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 72, S. 449 (1911).

in einem kontinuierlich wirkenden Extraktionsapparat extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

| Bei | 90 — | - 980 | | • | | 4 g | |
|-----|-------|--------|--|---|-----|------|----|
| • | 100 - | - 145° | | • | | 8,5 | g |
| > | 148 - | - 1510 | | | •5% | 12,0 | g. |

Die beiden ersten Fraktionen wurden vereinigt und mit dem doppelten Volumen Wasser durchgeschüttelt zur Entfernung wasserlöslicher Substanzen. Die untere in Wasser unlösliche Schicht wurde nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat nochmals fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 100° und 145° überging und noch 4 g des bei 148 - 151° siedenden Anteils gewonnen wurden, sodaß nun 16 g dieser Fraktion zur Verfügung standen. Bei einer letzten Fraktionierung ging nach einem geringen Vorlauf alles bei 148 - 150° Bar. 720 mm über.

Die so erhaltene Substanz war ein schweres farbloses Öl von feinem, an Tuberosen erinnernden Geruch und brennendem Geschmack; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und in Äther, schwer löslich in Wasser. In einer Kältemischung erstarrte die Flüssigkeit beim Reiben mit einem Glasstab zu einem weißen Krystallbrei, der bei Zimmertemperatur (18° C.) wieder flüssig wurde. Sie reduzierte beim Erwärmen Fehlingsche Lösung. Auf Zusatz starker Natronlauge (s = 1,3) entstand zuerst eine feste weiße Masse, die sich bei gelindem Erwärmen mit lebhafter Reaktion unter Gasentwicklung und Gelbfärbung zersetzte. Alle diese Eigenschaften in Zusammenhalt mit dem qualitativ nachgewiesenen Chlorgehalt charakterisieren die Substanz als Trichloräthylalkohol.

Bei der quantitativen Chlorbestimmung nach Carius lieferten 0,2263 g Subst. 0,6500 g AgCl = 71,05% Cl $0.2354 \text{ g} \cdot 0.6762 \text{ g} \cdot = 71.06\%$

Trichloräthylalkohol CCl₃CH₂ OH erfordert 71,23% Cl.

Es ist somit erwiesen, daß auch der Trichloracetaldehyd durch gärende Hefe zum Alkohol reduziert wird.