

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

Von

C. J. Lintner und H. J. v. Liebig.

(Aus dem gärungschemischen Laboratorium der k. technischen Hochschule, München.)
(Der Redaktion zugegangen am 10. Mai 1911.)

Das Verschwinden des Furfurols bei der alkoholischen Gärung ist, worauf der eine von uns¹⁾ (Lintner), bereits hingewiesen hat, durch die Bildung einer Verbindung mit Schwefelwasserstoff noch keineswegs erklärt.

Einerseits verschwindet das Furfurol auch unter Bedingungen, unter denen kein Schwefelwasserstoff entsteht; andererseits werden selbst bei reichlichem Auftreten von Schwefelwasserstoff nur so geringe Mengen jener Verbindung gebildet, daß sie lediglich durch den charakteristischen Geruch nachzuweisen sind. Letzteres kann nur damit zusammenhängen, daß das Furfurol bei der Gärung rasch in eine Verbindung übergeführt wird, welche nicht mehr mit Schwefelwasserstoff reagiert.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, wurden Gärungen unter Zusatz von Furfurol durchgeführt. Wenn auch die Annahme, daß das Furfurol zu Brenzschleimsäure²⁾ oxydiert werde, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hatte, so wurde doch zunächst in der vergorenen Flüssigkeit auf diese Säure gefahndet. Es ist denn auch in keinem Falle gelungen, Brenzschleimsäure nachzuweisen. Nach dem Verdampfen der ätherischen Auszüge

¹⁾ Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen, Bd. 33, S. 361 (1910).

²⁾ Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen, Bd. 21, S. 258 (1898); Bd. 25, S. 33 (1902).

kam als einzige krystallisierende Säure immer nur die Bernsteinsäure zum Vorschein.

Ein Verschwinden des Furfurols durch Oxydation erschien somit als ausgeschlossen.

Eher konnte man an eine Reduktion oder Kondensation denken.

Nun war es bei den Versuchen zum Nachweis der Brenzschleimsäure schon aufgefallen, daß die krystallinische Säure regelmäßig durch ein braunes, allmählich verharzendes Öl von eigentümlichem intensiven Geruch und bitterem Geschmack verunreinigt war. Die alkoholische Lösung dieses Öls, mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, gab an der Berührungsstelle einen prachtvollen violetten Ring. Ein mit verdünnter Salzsäure getränkter Fichtenspan färbte sich im Dampf der kochenden wässerigen Lösung schön blaugrün — Reaktionen, welche nach E. Erdmann¹⁾ auch der Furylalkohol zeigt.

Man durfte daher mit einiger Sicherheit annehmen, daß das Furfurol bei der alkoholischen Gärung in der Tat zu Furylalkohol reduziert wird.

Nicht nur gärende, sondern auch in Wasser aufgeschlämmte Hefe reduziert Furfurol zu Furfuralkohol, jedoch anscheinend viel schwächer. Ob es sich bei der Reduktion des Aldehydes durch die Hefe um einen enzymatischen Vorgang handelt, wie ihn M. Hahn²⁾ für die Reduktion des Methylblaus durch Hefepreßsaft annimmt, und ob die reduzierende Wirkung innerhalb oder außerhalb der Hefenzelle vor sich geht, bleibt weiteren Studien vorbehalten.

Im Laufe der Untersuchung hat sich ferner herausgestellt, daß der Furylalkohol nicht das einzige Umwandlungsprodukt des Furfurols ist.

Von der Gesamtausbeute, die bisher im günstigsten Falle 70% des angewandten Furfurols erreichte, entfielen nur etwa $\frac{2}{3}$ auf den Alkohol, und $\frac{1}{3}$ auf einen festen, schön krystallisierenden Körper, mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 35, S. 1858 (1902).

²⁾ «Die Zymasegärung» (München 1903), S. 348.

Dieser Körper steht jedoch anscheinend in nahem Zusammenhang mit dem Furylalkohol, aus dem er durch eine sekundäre Reaktion hervorgehen mag.

Im Nachstehenden soll nun einer unserer Versuche, welchen wir zum sicheren Nachweis des Furylalkohols möglichst quantitativ ausgeführt haben, beschrieben werden.

Zweimal je 2 l 10%iger Saccharoselösung wurden mit je 100 g sorgfältig gewaschener untergäriger Bierpreßhefe in Dreiliterkolben mit Gäraufsatz bei 15—18° der Gärung überlassen. Nach 3 Stunden ließ man unter lebhaftem Umschütteln je 10 g frisch destilliertes Furfurol tropfenweise zufließen.

Es empfiehlt sich nicht, das Furfurol von Anfang an zuzusetzen, da es den Eintritt der Gärung verzögert. Auch darf man wegen seiner Giftwirkung nicht mehr als 0,5% der Zuckerlösung anwenden. Wie man im Verlauf der Gärung beobachten kann, beeinträchtigt es die Entbindung der Kohlensäure. Oft kommt es stundenlang zu keiner sichtbaren Kohlensäureentwicklung, das Gas bleibt scheinbar in der Flüssigkeit gelöst, um beim Umschütteln augenblicklich stürmisch zu entweichen.

Bei Zimmertemperatur (18—20°) ist die Gärung nach 4 Tagen nahezu beendet, besser läßt man sie jedoch eine Woche bis zur möglichst vollständigen Vergärung des Zuckers dauern. Die Hefe hat sich dann am Boden und den Wänden des Kolbens fast vollständig abgesetzt.

Schon wenige Stunden nach dem Zusatz des Furfurols kann man in einer filtrierten kleinen Probe der gärenden Flüssigkeit den Furylalkohol nachweisen. Man gibt zu einigen Kubikzentimetern des Filtrats das gleiche Volumen konzentrierter Salzsäure (1,19), worauf nach wenigen Sekunden, eventuell nach gelindem Erwärmen im kochenden Wasserbad eine mehr oder weniger intensive Lilafärbung auftritt.

Bedingung zum Zustandekommen dieser Reaktion ist nach E. Erdmann¹⁾ die Anwesenheit von Furfurol, mit welchem sich der Alkohol kondensiert.

Indem allmählich alles Furfurol verschwindet, muß die

¹⁾ a. a. O.

Reaktion nach Erreichung eines gewissen Höhepunktes nach und nach wieder schwächer werden.

Die Furfurolreaktion ist meist nach 4 tägiger Gärung verschwunden. Man führt sie am besten nach G. Heim¹⁾ aus, indem man in ein kleines Porzellanschälchen zu der zu prüfenden Flüssigkeit ein paar Tropfen Anilin gibt, umrührt, und dann einen Tropfen verdünnter Salzsäure (S. = 1,125) zu dem Anilintropfen fließen läßt. Die geringsten Spuren Furfurol lassen sich noch durch eine zarte Rosafärbung erkennen. Furfylalkohol gibt unter denselben Bedingungen eine Gelbfärbung.

Nach beendeter Gärung filtrierte man die Flüssigkeit von der Hefe ab und versetzte das klare, schwach gelblich gefärbte Filtrat (ca. 4 l) mit 2 kg Potasche, sodaß man also eine etwa 50%ige Lauge erhielt.²⁾

Nach einigem Stehen scheidet sich eine dünne, dunkelgefärbte Schicht von Weingeist auf der Oberfläche ab, welche Furfylalkohol gelöst enthält. Zugleich setzen sich Ausscheidungsprodukte der Hefe (Eiweißstoffe?) in Flocken ab.

Die alkoholische Schicht mit Bodensatz lieferte nach dem Ausschütteln mit Äther und Abdestillieren dieses Lösungsmittels 5,6 g Rohöl.

Die Hauptmenge der klaren Flüssigkeit, welche in einzelnen Portionen unter Zuhilfenahme von etwas Alkohol zur Zerstörung der lästigen Emulsionen ausgeäthert wurde, ergab weitere 9,5 g, sodaß insgesamt 15,1 g Rohfurfylalkohol erhalten wurden.

Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte war also nicht in der alkoholischen Schicht, sondern in der Lauge enthalten.

Eine nochmalige Extraktion mit Äther unterblieb auf Grund der Erfahrung aus mehreren anderen Versuchen, die lehrten, daß keine lohnende Ausbeute mehr herauszuholen war.

Man vereinigte die beiden Öle und unterwarf sie zusammen der fraktionierten Destillation.

Es gingen über:

¹⁾ Zeitschrift f. d. ges. Brauwesen, Bd. 21, S. 258 (1898).

²⁾ Vgl. Erdmann, a. a. O., S. 1856.

- bei 100—165° 1,25 g Vorlauf
 » 165—180° 3,21 » Furylalkohol
 » 180—200° 3,75 » hellgelbes Öl
 » 200—240° 5,35 » in Eiskühlung erstarrendes Öl.

Der Rückstand betrug 0,5 g und erstarrte zum großen Teil in Eis, er bildete ein schwarzbraunes penetrant riechendes Öl, das bei fortgesetztem Erhitzen sich unter Ammoniakentwicklung und widerlichem Geruch zersetzte. Insgesamt wurden bei der Fraktionierung rund 14 g oder 70% des angewandten Furfurols erhalten. Ein Versuch, die Destillation unter vermindertem Druck vorzunehmen, mußte der Siedeverzüge wegen aufgegeben werden. Unter gewöhnlichem Druck muß mit Siedesteinchen äußerst vorsichtig destilliert werden; zunehmende Dunkelfärbung der Masse unter gelinder Zersetzung ist allerdings stets die Folge. Als Verunreinigung finden sich in den Produkten gewisse Kolloidstoffe, vermutlich aus der Hefe stammend, welche auf Zusatz von Äther zu dem von Alkohol befreiten Rohöl in Flöckchen ausfallen.

Die Rektifikation der einzelnen flüssigen Fraktionen hatte stets das Ergebnis, daß diese in Furylalkohol einerseits und einen höher siedenden Anteil andererseits zerfielen; bei jeder neuen Destillation blieb ein schwarzbrauner, unangenehm riechender, verharzter Rückstand, der auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen ist.

Es wurden insgesamt 4 g Furylalkohol vom Kp_{720-30} : 166—70° (unkorr.) als kaum gefärbte, aromatisch riechende Flüssigkeit, frei von Furfurol, gewonnen.

0,1546 g Substanz = 0,3434 g CO₂; 0,0877 g H₂O

0,1689 » » = 0,3749 » CO₂; 0,0943 » H₂O.

C₅H₆O₂ Ber. C : 61,22; H : 6,12

Gef. C : 60,57; 60,51. H : 6,30; 6,20.

Zur Identifizierung stellte man ferner den Diphenylcarbaminsäureester nach E. Erdmann¹⁾ dar, indem man 1,75 g Furylalkohol mit 4 g Diphenylharnstoffchlorid und 2,3 g reinsten Pyridins eine Stunde im kochenden Wasserbad erhitzte, und

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 35, S. 1859 (1902).

die Schmelze darauf in heißes Wasser goß. Die nach dem Erkalten hart und krystallinisch gewordene Masse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Die sehr feinen, weißen, glänzenden Nadelchen schmolzen bei 98° (Erdmann, l. c., $97,5-98^{\circ}$). Schwerlöslich ist der Ester in Petroläther, aus dem er in büschelförmig gruppierten, gelblichen Nadelchen krystallisiert.

Aus der bei $200-240^{\circ}$ siedenden Fraktion wurde ein schön krystallisierender Körper erhalten, von angenehmem, dem des Furylalkohols ähnlichen Geruch. Er schmilzt bei $50,5^{\circ}$ (unkorr.), destilliert unter teilweiser Zersetzung bei 235° (720 mm), ist in Wasser äußerst leichtlöslich und verdampft an der Luft wie Kampfer. Tränkt man Filtrierpapier mit dem geschmolzenen Körper, so wittert er im Vakuumexsikkator in weißen, ungemein zarten, oft zentimeterlangen Nadeln aus.

Mit der Untersuchung dieses Körpers sind wir, wie bereits bemerkt, noch beschäftigt.
