

## Zusammenfassung.

Die Anwendung der neuen, an anderer Stelle von uns entwickelten eiweißchemischen Vorstellungen auf das Gebiet der Immunitätsforschung führt zu folgender Auffassung der Antikörperbildung: Alle Antikörper sind vom Antigen selbst abzuleiten und entstehen dadurch, daß das Antigen im Organismus eine teilweise Aufspaltung erfährt; die hierdurch gebildeten höheren und noch spezifisch gebundenen Abbauprodukte werden an gewisse Eiweißteilchen des Blutes („Globulin“-stufe, aus frisch verfallenden Zellen (Leukozyten u. ähnl.) stammend) adsorbiert. Diese erlangen dadurch die Fähigkeit, neues Antigen, wenn sie mit solchem zusammentreffen, in spezifischer Weise zu adsorbieren, wodurch die bekannten Immunitätsreaktionen (Entgiftung, Fällungen („Amboceptor“-wirkung, anaphylaktischer Chock usw.) zustande kommen. Diese Vorstellungen werden im einzelnen weiter ausgeführt und die zeitlichen und quantitativen Verhältnisse der Antikörperbildung, sowie die Erscheinungen der Allergie, des anaphylaktischen Chocks und der Infektionskrankheiten von demselben eiweißchemischen Standpunkte aus besprochen.

Zum Schlusse möchten wir noch betonen, daß wir mit dem vorangehenden Ausführungen nicht etwa eine abschließende Theorie der Immunität geben wollen, sondern daß wir dieselben vielmehr als einen Anfang ansehen, als Anregungen zu einer Betrachtungs- und Erforschungsweise der hierhergehörigen Phänomene, die den neuen Vorstellungen vom Bau der Eiweißkörper, von der Bedeutung der Abbauprodukte für die Löslichkeit und Fällbarkeit derselben usw. Rechnung trägt. Nur so glauben wir erwarten zu können, daß diese Arbeit für die Immunitätsforschung einen Fortschritt bedeuten wird.

## Über den Nachweis und die Bestimmung des Methylalkohols, sein Vorkommen in den verschiedenen Nahrungsmitteln und das Verhalten der methylalkoholhaltigen Nahrungsmittel im Organismus<sup>1)</sup>.

Von

Th. von Fellenberg.

(Mittellung aus dem Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes.)

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 23. August 1917.)

## I. Übersicht.

Der Methylalkohol ist in gebundener Form, als Methylester und als Methyläther, außerordentlich verbreitet im Pflanzenreich. In freiem Zustande findet er sich jedoch höchstens spurenweise in den unveränderten Pflanzenteilen. So fand Wolff<sup>2)</sup> geringe Spuren dieses Alkohols in den Säften von Johannisbeeren, Pflaumen, Mirabellen, Kirschen, Äpfeln und Weintrauben. Würden aber die Säfte vergoren, so stieg die

<sup>1)</sup> Bezüglich dieses Gegenstandes verweise ich auch auf eine Reihe von Arbeiten, die in den letzten Jahren in den „Mittellungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, veröffentlicht vom schweizerischen Gesundheitsamt“, erschienen sind. Diese Arbeiten sind: Bestimmung und Nachweis von Methylalkohol 4, 122 bis 146, 1913. — Analysen einiger Brantweine aus Obst 4, 146 bis 149, 1913. — Über den Umrang des Methylalkohols in Trinkbranntweinen 5, 173 bis 179, 1914. — Zum Nachweis von Methylalkohol nach Denigès 5, 259 bis 261, 1914. — Über den Nachweis des Methylalkohols nach Denigès und seine Verwertung zur quantitativen Bestimmung in wässriger Lösung 6, 1 bis 34, 1915. — Über das Vorkommen von Methylalkohol im Harn bei vorwählender Ernährung 6, 34 bis 37, 1915. — Die Bestimmung des Fehling in Gewürzen 7, 43 bis 51, 1916. — Über verschiedene Bindungsarten des Methylalkohols im Pflanzenreich. Bestimmung des Pektin- und Lignin-Methylalkohols in Gewürzen 8, 1 bis 24, 1917.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 111, 1923, 1900; C. 1091, I, 261.

Menge bei den Pflaumen, Mirabellen, Kirschen und Äpfeln auf ungefähr 1% des Gesamtkohols an. Bei den Trauben war der Gehalt verschieden, je nachdem die Gärung mit oder ohne die Kämme erfolgt. Beim Vergären mit den Kämmen wurden 0,15 bis 0,4%, ohne die Kämme Spuren bis 0,08% gefunden. Durch Vergären von Krystallsucker mit Weinhefe wurde kein Methylalkohol gebildet.

Als ich vor einigen Jahren bei Anlaß der Neubearbeitung des Abschnittes „Spirituosen“ des schweizerischen Lebensmittelbuches nach einer geeigneten Methylalkoholreaktion suchte und bei dieser Gelegenheit eine Reihe von Trinkbranntweinen prüfte, fand ich in manchen davon deutlich nachweisbare Mengen Methylalkohol. Meine Ergebnisse stimmten mit denjenigen Wolffs gut überein. Als ich meine Beobachtungen in der Berner chemischen Gesellschaft bekannt gab und einige Möglichkeiten über die hypothetische Muttersubstanz des Methylalkohols besprach, wies mich Herr Prof. Dr. Tschiroh darauf hin, daß diese Muttersubstanz am ersten unter den Membranbestandteilen zu finden sei. Unter der gütigen Wegleitung von Herrn Prof. Dr. Tschiroh untersuchte ich die Membranindrogen und stellte fest, daß der Methylalkohol der Trinkbranntweine aus dem Pektin der Früchte stammt. Es zeigte sich im weiteren, daß das Pektin ein Methyl ester ist, aus dem der Methylalkohol außerordentlich leicht abgespalten werden kann. Auch Tragant zeigte sich analog zusammengesetzt. Dies führte dazu, eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol in wässriger Lösung auszuarbeiten und zwar an Hand der Reaktion nach Denigès. Diese Methode erlaubte die Bestimmung des Pektin-Methylalkohols in allen möglichen Nahrungsmitteln, sowie auch des bei entsprechender Ernährung im Harn auftretenden Methylalkohols. Ferner wurde die Methode in der Weise erweitert, daß auch der fest gebundene (verätherte) Methylalkohol, der Methylalkohol des Lignins, bestimmt werden konnte. Nicht in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben wir den Methylalkohol der ätherischen Öle und der Alkaloide. Es ließe sich aber durch geeignete Abänderungen wohl auch der diesen Körperklassen eigene Methylalkohol besonders bestimmen.

Unsere Methoden haben den Vorzug vor dem üblichen

Nachw. u. Best. v. Methylalkohol, sein Vork. in Nahrungsmitteln usw. 47

Zeisel'schen Bestimmungsvorfahren, daß sie nicht wahllos den gesamten Methylalkohol einer Droge bestimmen, sondern daß man eine Trennung vornehmen kann in lose gebundenen, veresterten und festgebundenen, verätherten Methylalkohol. Wo aber diese Trennung nicht vorgenommen werden soll, empfiehlt sich nach wie vor die Zeisel'sche Methode.

## 2. Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols in alkoholischer Lösung.

Wie erwähnt, liefert die Reaktion nach Denigès<sup>1)</sup> mit vielen Trinkbranntweinen deutliche Methylalkoholreaktionen. Die Reaktion beruht darauf, daß der Methylalkohol zu Formaldehyd oxydiert wird und daß dieser Aldehyd mit fuchsin-schwefliger Säure eine je nach der Contraction mehr blau oder mehr violette Färbung gibt. Um die Wirkung des gleichzeitig aus dem Äthylalkohol entstehenden Acetaldehyds auszuschalten, wird in verhältnismäßig stark saurer Lösung gearbeitet. Die Prüfung wird folgendermaßen ausgeführt:

In einem geräumigen Reagenzglas werden 0,1 ccm des zu prüfenden Alkohols mit 5 ccm einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat und 0,2 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und geschüttelt. Nach Verlauf von 2 bis 3 Minuten wird 1 ccm einer kalt gesättigten (ca. 8%igen) Oxalsäurelösung hinzugefügt und umgeschüttelt. Nach wenigen Minuten hat die Lösung Madrafarbe angenommen. Man setzt nun noch 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu, wobei die Färbung verschwindet, und versetzt mit 5 ccm Fuchsin-Bisulfidlösung. Bei Anwesenheit von Methylalkohol entsteht nach kurzer Zeit eine violette bis rote, bleibende Färbung, die nach 15 bis 20 Minuten ihr Maximum erreicht hat.

Die Fuchsin-Bisulfidlösung bereitet sich Denigès, wie er in einer früheren Mitteilung über den Nachweis von Formaldehyd angibt<sup>2)</sup>, indem er zu 1 Liter 1%iger Fuchsinlösung 20 ccm Natriumbisulfidlösung von 38 bis 40° Baumé und nach 5 bis 10 Minuten 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 hinzusetzt.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 150, 822, 1910.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 150, 599, 1910.

Die Reaktion ist recht empfindlich. Eine Lösung von 1 Teil Methylalkohol in 100 Teilen Äthylalkohol ist bereits nach einer Minute stark gefärbt, bei 1:1000 beginnt die Färbung sich erst nach einiger Zeit bemerkbar zu machen und hat nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde ihre größte Intensität erreicht. Viel weiter als 1:1000 reicht die Empfindlichkeit nicht; jedoch kann man sie ganz außerordentlich steigern durch Anreichern des Methylalkohols, entweder durch Destillation, oder noch besser durch fraktionierte Fällung des Alkohols nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren.

Reiner Äthylalkohol gibt nur eine schwache gelbliche Färbung, die von der fuchsin-schwefligen Säure herrührt. Sehr geringe Mengen Methylalkohol geben schiefergraue, etwas größere blaue und erst bedeutend größere Mengen fuchsinrote Färbungen.

Es wurden nun auch die höheren Alkohole nach Denigès geprüft, und da zeigte es sich denn, daß Isobutylalkohol und Amylalkohol leichte Färbungen geben, während Propylalkohol nicht reagiert. Die Färbung, die durch Isobutylalkohol hervorgerufen wird, ist mehrmals so stark wie die durch Amylalkohol bewirkte, aber immer noch viel zu schwach, als daß der in Branntweinen natürlicherweise vorkommende Isobutylalkohol etwa zu Täuschungen Anlaß geben könnte. Folgende Berechnung zeigt dies.

Ein Fusöl aus italienischem Weinsprit gab eine Reaktion, die nahezu so stark war wie die eines Äthylalkohols, dem 1% Methylalkohol beigemischt war. In Trinkbranntweinen haben wir kaum je mit mehr als 0,5% höheren Alkoholen zu rechnen. Durch 0,5% höhere Alkohole würde also 0,5 · 0,01 = 0,005% oder  $\frac{1}{20000}$  Methylalkohol vorgetäuscht, eine Menge, die man direkt nicht mehr nachweisen kann. Folglich stören die höheren Alkohole die Methylalkoholreaktion praktisch nicht.

Als nun der italienische Weinsprit<sup>1)</sup>, aus dem das verwendete Fusöl stammte, nach Denigès geprüft wurde, fand man eine Reaktion, die 0,1% Methylalkohol entsprach. Da die Reaktion nicht von den höheren Alkoholen herrühren konnte, mußte wirklich Methylalkohol zugegen sein. Dies wurde

<sup>1)</sup> Derselbe wie auch das Fusöl wurde mir von Herrn Ras, Vorstand des Laboratoriums des schweizerischen Alkoholamtes, geliefert.

denn auch noch dem weiter unten angegebenen Anreicherungsverfahren, bei dem die höheren Alkohole so gut wie vollständig beseitigt werden, festgestellt. Nach der Anreicherung war die Reaktion mehrmals so stark wie vorher.

Die Reaktion nach Denigès läßt sich auch gut zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohols in Branntweinen verwenden. Da aber die Stärke der Reaktion nicht proportional mit dem Gehalt an Methylalkohol zunimmt, sondern bedeutend rascher, ist es notwendig, eine Anzahl von Typen aufzustellen, von welchen einer der zu prüfenden Lösung im Gehalt sehr nahe kommen muß. Es ist zu empfehlen, auch den Gesamtalkoholgehalt der Typen ungefähr auf den des Branntweins einzustellen, da die Färbung bei Anwesenheit von viel Äthylalkohol etwas rascher auftritt als bei weniger. Immerhin sind diese Unterschiede nicht bedeutend. Sehr alkoholarme Lösungen lassen sich nicht gut verwenden. In solchen Fällen setzt man dem Reaktionsgemisch gleich am Anfang einen Tropfen Äthylalkohol zu.

Unsere Methylalkoholgehalte sind in der Tabelle I wiedergegeben. Zur näheren Charakterisierung und weil sich solche Analysen in der Literatur nur spärlich finden, führen wir bei den Branntweinen aus Ob- und bei den Weinstrester- und Weindrüsenbranntweinen (Weinhefbranntweinen) die vollständigen Analysen an, wie sie nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch auszuführen sind.

Die Branntweine 1 bis 12 außer Nr. 6 waren von der vorjährigen Ernte (1912), Nr. 6 war ein 10 bis 15 Jahre altes Produkt. Die beiden Obstweindestillate stellte ich durch Destillation von Apfelwein selbst her, die Obstdrüsen- und Obststresterbranntweine erhielt ich direkt von Mostereien, und zwar stammen Nr. 3, 4 und 7, sowie der Most, aus dem das Destillat Nr. 2 gewonnen wurde, aus demselben Betriebe, der Obstverwaltungsanstalt Oberdisenbach im Kanton Bern. Es mag erwähnt werden, daß diese Mosterei und vielleicht auch die übrigen mit Reihefe arbeiten. Die Weindrüsen- und Weinstresterbranntweine Nr. 5, 11 und 12 wurden unter der Aufsicht des waadtländischen Kantonchemikers, Herrn Arragon, destilliert. Die Branntweine 13 bis 16 lieferte uns ein als zuverlässig bekannter Spirituosenhändler unter Garantie der Echtheit.

Tabelle I.

Nr.	Alkohol in Vol. %	Auf den Alkohol das Brauntwein berechnet				Alkohol in Vol. %	Aldehyde	Furfur
		Spurensäure in Liter	Spurensäure in Liter	freie	gebundene			
1.	98,1	0,65	0,40	5,7	∇	Spuren	0	
2.	81,2	0,86	0,67	4,9	∇	sehr ger. Spuren	0	
3.	80,7	0,49	0,16	1,9	∇	0	0	
4.	59,4	0,69	4,02	4,6	∇	0	0	
5.	55,9	0,83	2,09	2,7	∇	0	0	
6.	52,1	0,85	1,90	5,1	∇	Spuren	Spuren	
7.	51,8	2,09	6,90	8,4	43	starke Reaktion	starke Reaktion	
8.	54,8	2,21	6,58	4,6	20	starke Reaktion	starke Reaktion	
9.	53,4	1,98	7,11	4,2	38	sehr starke Reaktion	sehr starke Reaktion	
10.	46,8	1,47	9,14	3,9	18	sehr starke Reaktion	sehr starke Reaktion	
11.	51,9	0,28	1,59	7,6	18	starke Reaktion	starke Reaktion	
12.	48,6	0,28	1,87	5,9	12	starke Reaktion	starke Reaktion	
13.	44,7	—	—	—	∇	—	—	
14.	78,8	—	—	—	∇	—	—	
15.	50,0	—	—	—	∇	—	—	
16.	47,0	—	—	—	∇	—	—	

heiß. Bei keinem der verwendeten Branntweine ist Grund vorhanden, an der Echtheit zu zweifeln oder gar an die Möglichkeit eines künstlichen Zusatzes von Methylalkohol zu denken.

Interessant ist das Vorkommen von Blausäure bzw. Benzaldehydoxanhydrin in einem Obsttrüben- und zwei Obsttrübenbranntweinen, besonders der hohe Gehalt in einem der letzteren (Nr. 7). Dieser Branntwein erinnerte bereits im Geruch leise an Kirchwasser. Viel deutlicher trat der Geruch nach der Zerlegung des Cyanhydrins durch Natronlauge durch die Bildung von Benzaldehyd hervor und noch ausgeprägter, nachdem man nun durch Ansäuern auch die Blausäure in Freiheit gesetzt hatte.

Bevor wir den Methylalkoholgehalt unserer Branntweine besprechen, ist es notwendig, den vollen Beweis zu erbringen, daß dieser Alkohol wirklich zugegen ist, daß die Reaktion nach Demigès nicht etwa durch irgendwelche andere Körper bedingt wird. Solche Einwände gegen die genannte Reaktion sind auch wirklich gemacht worden.

Vor allem führten wir die Reaktion nicht etwa mit den unveränderten Branntweinen aus, sondern mit Destillation, die durch 30 Minuten langes Erhitzen mit Natronlauge oder Silbernitrat (3 cem n-AgNO<sub>3</sub> und 1 cem 80%ige NaOH auf 100 cem 40% Alkohol enthaltendes Destillat) und nochmalige Destillation gereinigt worden waren. Durch diese Behandlung werden, wie ich bei anderer Gelegenheit zeigte<sup>1)</sup>, die Aldehyde und Terpene zu Säuren oxydiert und als Salze zurückgehalten. Auch die Spuren Glycerin, die etwa vorhanden sein könnten, sind nach der zweimaligen Destillation entfernt. Nach Salkowski<sup>2)</sup> wird nämlich auch Glycerin durch Permanganat zu Formaldehyd oxydiert und könnte zu Täuschungen Anlaß geben. Von den bekannten Verunreinigungen der Branntweine sind somit nur noch die höheren Alkohole zugegen.

Um den Methylalkohol mit voller Sicherheit nachzuweisen, wurde er durch fraktionierte Destillation möglichst abgetrennt und in das Jodid übergeführt, ein Nachweis, der zu den gebräuchlichsten gehört, aber den Nachteil hat, verhältnismäßig

<sup>1)</sup> Mitt. u. d. Geb. d. Lebensmittelant. u. Hyg. veröffentl. vom Schweiz. Gesundheitsamt, I, 511, 1910.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 26, 225, 1914.

große Mengen Branntwein zu benötigen. Da Äthyljodid unter 780 mm Druck bei 72,2° siedet, Methyljodid aber bereits bei 43,8°, so ist eine Trennung der Jodide ungleich besser durchzuführen, als eine solche der Alkohole. Es zeigte sich denn auch, daß in allen Fällen, wo die Reaktion nach Denigés positiv ausfiel, der Methylalkohol sich auch durch das Jodid nachweisen ließ. Der Befund der Farbenreaktion wird dadurch in schöner Weise bestätigt.

5 Liter Obsttresterbranntwein Nr. 7, der 2,1% Methylalkohol, also 150 ccm in der verwendeten Menge, enthielt, wurde versieft und der fraktionierten Destillation mittels eines Aderlini-Fraktionieraufsatzes unterworfen. Um die Basen zurückzuhalten, wurde die zweite Destillation unter Zusatz von etwas Schwefelsäure durchgeführt. Nachdem die Hauptmenge des Wassers durch die Destillation entfernt worden war, wurden die einzelnen Fraktionen mit gebranntem Kalk entwässert und weiter fraktioniert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser langwierigen Operation wurden die über 76° (bei ca. 715 mm) siedenden Anteile beiseitegestellt und nur die erste, tiefer siedende Fraktion von ca. 100 ccm weiter aufgeteilt. Daraus wurden schließlich erhalten:

- |                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| 1. Fraktion, Siedepunkt 66 bis 70° | 8,2 g.  |
| 2. „ „ 70 „ 73°                    | 10,5 g. |
| 3. „ „ 73 „ 75°                    | 10,7 g. |

Die beiden ersten Fraktionen wurden auf bekannte Weise in die Jodide übergeführt<sup>1)</sup>. Nach Fraktionierung der Jodide konnten schließlich 13,3 g reines, bei 43,5 bis 43,5° (unkorr.) unter 710 mm Druck übergehendes Methyljodid gewonnen werden.

Damit ist das Vorkommen von Methylalkohol in Obsttresterbranntwein von neuem mit völliger Sicherheit bestätigt.

Die Ausbeute an Methyljodid ist natürlich sehr schlecht, wie nicht anders zu erwarten war, da die Trennung der Alkohole durch fraktionierte Destillation nur sehr unvollständig gelingt. Die Hauptmenge des Methylalkohols war, als die Fraktionierung unterbrochen wurde, noch in der bei 76 bis 76,5°

<sup>1)</sup> Vgl. Emil Fischer, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.

siedenden Fraktion, die 500 ccm betrug; auch die Hauptfraktion (76,5 bis 77°) enthielt noch ansehnliche Mengen davon, wie die Probe nach Denigés zeigte.

### 3. Ein Anreicherungsverfahren für Methylalkohol zum Nachweis kleinster Mengen.

Die übrigen Branntweine konnte man nicht gut auf die oben beschriebene Weise prüfen, weil dazu ein außerordentlicher Aufwand an Material und Zeit nötig gewesen wäre. Man suchte deshalb, ein Anreicherungsverfahren für den Methylalkohol anzufinden.

Bekanntlich lassen sich die Alkohole aus wässriger Lösung durch Pottasche abscheiden. Es wurde nun vermutet, daß sie sich mit steigendem Molekulargewicht gemäß ihrer immer schwereren Löslichkeit durch stets geringeren Zusatz von Pottasche anfällen lassen. Es sollte demnach möglich sein, sowohl die höheren Alkohole, als auch den Äthylalkohol unter Bedingungen abzuscheiden, unter denen der Methylalkohol noch in Lösung bleibt.

Die ersten Vorversuche wurden mit 40%igem Alkohol vorgenommen und waren nicht sehr ermutigend, da sich bei der fraktionierten Fällung mit Pottasche in allen Fraktionen reichliche Mengen Methylalkohol nachweisen ließen.

Es zeigte sich nun aber, daß eine Anreicherung des Methylalkohols erreicht werden kann, wenn die Pottaschefällung in viel verdünnterer Lösung vorgenommen wird. Es wurden zunächst Versuche mit auf 10% Alkohol verdünntem Branntwein ausgeführt; später zeigte es sich, daß man ebenso vorteilhaft mit 30%igen Lösungen arbeiten kann. Dabei braucht man natürlich bedeutend weniger Pottasche.

Die Menge Branntwein, die 100 ccm Alkohol entspricht, wird auf einen Liter verdünnt (also auf den Alkoholgehalt von 10%) und mit roher Pottasche versetzt, bis sich reichlich Alkohol ausscheidet. Man trennt die Alkoholschicht ab und versetzt die wässrige Lösung von neuem mit Pottasche, trennt wieder ab und wiederholt diese Ausfällung noch ein- oder zweimal, bis der abgetrennte Alkohol zusammen ungefähr 75 bis 80 ccm ausmacht. Die abgetrennten Fraktionen enthalten alle

ein wenig Methylalkohol, die erste am wenigsten, die letzte schon bedeutend mehr. Deshalb fährt man mit der Ausfällung nicht weiter fort. Man braucht ungefähr 700 g Pottasche zur Ausfällung der genannten Menge Alkohol.

Man wird die wäßrige Lösung unter Verwendung eines Anderlini-Fraktionieraufsatzes destilliert, indem man gleich etwas Kalklauge zusetzt zur Vorseifung der Spuren von Estern, die etwa noch zugegen sind. Die Hauptmenge der Ester ist allerdings schon mit dem Alkohol ausgefällt worden. Man erhält ca. 50 bis 60 cem Alkohol von ca. 76%. Das Destillat wird unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wieder destilliert, mit Calciumoxyd eine Stunde am Rückflußkühler erhitzt und von neuem destilliert. Das nunmehr wasserfreie Destillat beträgt ca. 30 cem. Man führt damit in der Weise eine Fraktionierung aus, daß man  $\frac{1}{3}$  der Flüssigkeit sorgfältig aus einem Fraktionierkölbchen übertrifft, den Rückstand, der sehr wenig Methylalkohol enthält, beseitigt und das Übergegangene in gleicher Weise noch mehrmals destilliert, indem man stets wieder den Rückstand vernachlässigt. Man fährt fort, bis man endlich ca. 5 cem Destillat erhält, das meist schon durch seinen niedrigeren Siedepunkt (75 bis 76° bei 715 mm) die Anwesenheit von Methylalkohol verrät. Dieses Destillat führt man in das Jodid über, indem man es in einem kleinen Fraktionierkölbchen mit 1 g rotem Phosphor und 10 g Jod versetzt, umschüttelt, verschließt und mit schräg nach aufwärts gerichtetem Steigrohr einige Stunden stehen läßt. Darauf destilliert man sehr vorsichtig und langsam ab, bis keine Tröpfchen von Jodid mehr übergehen, schüttelt das Destillat mit der mehrfachen Menge Wasser unter Zusatz von so viel Natronlauge, daß gerade Entfärbung eintritt. Die Jodidschicht wird abgetrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Zusatz dieses Trocknungsmittels aus einem kleinen Fraktionierkölbchen sorgfältig abdestilliert, bis der Siedepunkt des Äthyljodids erreicht ist. Da bei dieser ersten Destillation meist noch Spuren von Wasser mitgehen, wird ihr Siedepunkt nicht berücksichtigt. Man destilliert nur ein zweites, drittes, viertes, und wenn möglich ein fünftes Mal in gleicher Weise ab, indem man jedesmal die letzten Anteile beseitigt und indem man sich die Siedepunkte anfraktioniert. Wenn Methylalkohol zugegen ist, sind die Siede-

punkte deutlich niedriger als derjenige von Äthyljodid und nehmen bei jeder folgenden Destillation ab.

Während das aus reinem Äthylalkohol gewonnene Jodid während drei aufeinander folgenden Destillationen den Siedepunkt 67° zeigte und nach einigen Tropfen auf 69 und bald darauf auf 70° (unter 717 mm) stieg, zeigten einige unserer Branntweine folgende Siedepunkte:

	2.	3.	4.	5.
Nr. 8. Äpfelresterbranntwein, Kt. Freiburg	80°	56°	53°	—
" 9. Birnresterbranntwein, "	80°	56°	53°	51°
" 16. Enzinbranntwein . . . . .	57°	54°	52°	50°

Bei Weinstresterbranntwein (Mischung von Nr. 11 und 12) und bei Kirschwasser wurde die Fällung nach dem Verdünnen auf 20% Alkohol durchgeführt. Aus 1 Liter 20%igem Branntwein wurden mit 360 bzw. 450 g Pottasche 230 bzw. 260 cem in 2 Fraktionen abgeschieden.

Die Siedepunkte der Jodide waren:

	2.	3.	4. Fraktion
Nr. 11 u. 12. Weinstresterbranntwein	80°	57°	53°
" 16. Kirschwasser . . . . .	80°	59°	58°

Es gelang also in allen Branntweinen, die die Denigéreaktion geliefert hatten, selbst bei dem Kirschwasser mit nur 8% Methylalkohol, auf den Gesamtalkohol berechnet, diesen Alkohol nach dem Anreichern durch die Siedepunkte der Jodide mit Sicherheit nachzuweisen. Selbst bei dem letztgenannten Branntwein liegt der Siedepunkt noch 9° tiefer als bei dem Kontrollversuch mit Äthylalkohol.

Die fraktionierte Ausfällung mit Pottasche hat vor der fraktionierten Destillation den Vorrang, in viel kürzerer Zeit eine bedeutend weitergehende Trennung zu bewirken. Die Mengen Methylalkohol, die dabei mit ausgefällt werden, sind sehr gering, obgleich sie mit dem so außerordentlich empfindlichen Reagens nach Denigés noch recht starke Färbungen geben.

Wenn es sich darum handelt, äußerst geringe Spuren Methylalkohol nachzuweisen in Fällungen, wo die direkte Reaktion nach Denigés, die ja nur Mengen bis zu etwa 0,1% erkennen läßt, versagt, geht man mit der Ausfällung des Alkohols noch weiter als bei dem letzten Versuche. So wurde z. B. reiner,

absoluter Alkohol im Verhältnis 1:100000 mit Methylalkohol versetzt; 40 ccm davon wurden auf 200 ccm verdünnt und mit 150 g Petasche versetzt. Man trennte den ausgeschiedenen Alkohol ab und destillierte von der wäßrigen Lösung 5 ccm ab. Von diesem schätzungsweise ca. 30%igen Alkohol wurden 0,5 ccm zur Reaktion verwendet. In genau gleicher Weise wurde ein blinder Versuch mit dem absoluten Alkohol ausgeführt. Beim blinden Versuch trat eine äußerst geringe, kaum wahrnehmbare Färbung auf, bei der methylalkoholischen Lösung hingegen eine deutliche, wenn auch recht schwache Reaktion.

Noch dem Anreichern gaben auch der Kognak, die Weindrusenbranntweine, der Obatdrusenbranntwein sowie die beiden Obstweindestillate deutliche Reaktionen.

#### 4. Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen.

Wir haben also, wie unsere Tabelle I zeigt, deutliche Mengen Methylalkohol gefunden in Obat- und Weinstresterbranntweinen, in Enzian und in Kirschwasser. Äußerst geringe Spuren, erst nach dem Anreichern nachweisbar, finden sich in nahezu jedem Branntwein. Auch in einigen Weinen, die ich daraufhin untersuchte, habe ich sie gefunden, und zwar in größerer Menge in Rotweinen als in Weißweinen. Unser Resultat stimmt mit dem eingangs erwähnten Befunde von Wolff überein. Der Methylalkohol findet sich in allen Branntweinen, deren Maische auf den Trestern vergoren worden ist: er muß somit bei der Gärung aus irgendeinem Tresterbestandteile entstehen. Man kann ihn auch künstlich aus Trestern durch Säurehydrolyse abspalten, wie folgender Versuch zeigt.

1 kg Äpfel wurde zerstampft, ausgepreßt und durch ein Tuch gesiebt. Filtrat und Rückstand wurden getrennt mit 10% Schwefelsäure 2 Stunden lang gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Die Destillate wurden durch Destillation angereichert und nach Denigès geprüft. Beide Destillate gaben eine positive Reaktion, dasjenige aus den Trestern aber eine ca. 10mal so starke wie dasjenige aus dem Saft. Bei der direkten Destillation ohne Säurebehandlung war mit den Trestern eine ganz minimale Reaktion aufgetreten, die erst nach weitgehendem Anreichern durch Destillation auftrat; vielleicht entstand diese Spur von Methylalkohol durch die Wir-

kung der vorhandenen Äpfelsäure. Auch die geringen Mengen Methylalkohol, die Wolff in den Früchten direkt nachwies, sind wohl erst während der Destillation entstanden.

Als nun der Frage nähergetreten werden sollte, welcher Tresterbestandteil als Muttersubstanz des Methylalkohols in Frage kommt, war Herr Prof. Dr. Tschirch so liebenswürdig, mir mit seinem wertvollen Rat an die Hand zu gehen, wofür ihm auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen sei. Wegen der teilweisen Löslichkeit des methylalkoholischen Körpers wurde zuerst an Zellinhaltstoffe gedacht. Herr Prof. Tschirch machte mich jedoch aufmerksam, daß eher die Membranbestandteile in Betracht kommen dürften.

Tschirch<sup>2)</sup> teilt die Membranindrogen nach chemischen Gesichtspunkten in eine Anzahl Gruppen ein. Von jeder dieser Gruppen wurden einer oder mehrere Vertreter auf die Anwesenheit von leicht abspaltbaren Methylgruppen geprüft. Oft wurden auch die charakteristischen Bestandteile getrennt und für sich untersucht.

1 bis 2 g der Drogen oder der entsprechende Auszug wurde mit 50 ccm Schwefelsäure 1:10  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler erhitzt, 25 ccm davon abdestilliert, mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt und noch mehrmals destilliert, indem man stets nur die Hälfte auffing. Mit den letzten 4 ccm wurde die Reaktion nach Denigès vorgenommen. Ungefähr 0,02% Methylalkohol in den Drogen konnte so noch nachgewiesen werden. In der Tabelle II sind die dabei erhaltenen Resultate wiedergegeben. Wir führen hintereinander die Gruppe, den oder die untersuchten Vertreter der Gruppe und die erhaltene Reaktion an.

Tabelle II.

- A. Cellulose, die Polysaccharine enthalten.
1. Cellulose-Membranine, Baumwolle (Watte) . . . . . keine Reaktion
  2. Reserv cellulose-Membranine, Steinuß . . . . . keine Reaktion
  3. Lichenino-Membranine, Lichenin, isländisch Moos . . . . . keine Reaktion

<sup>2)</sup> Handbuch der Pharmakognosie 2, 324.

Tabelle II (Fortsetzung)

4. Lignino-Membranine, Tannen-, Buchen-, Eichenholz . . . . .	sehr geringe Reaktion
5. Pektino-Membranine, Trauben, Äpfel, Birnen, Quitten, Kirschen, Zwetschen, Aprikosen, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren . . . . .	starke Reaktion
6. Koryzo-Membranine,	
A. Schleime der Interzellulärsubstanzen, Carrageen, Perlmoos	keine Reaktion
B. Schleime der sekundären Membran,	
a) Schleime in Samen, Leinsamenschleim, ganze Leinsamen, Schleim von Quittenkernen, von weißem Senf . . . . .	keine Reaktion
b) Schleimzellen in der ganzen Pflanze verteilt, Schleim von Eibischwurzel und Eibischblüten	keine Reaktion
c) Schleimzellen in Knollen, Salepschleim . . . . .	keine Reaktion
d) Schleimzellen in Rinden, Zimtschleim . . . . .	keine Reaktion
7. Gummo-Membranine, Tragant . . . . .	keine/Starke Reaktion
Arabisches Gummi, Pflanzengummi (Kirschgummi, Aprikosengummi aus der Rinde, Eucalyptengummi aus den Früchten) . . . . .	keine Reaktion
B. Drogen, die vorwiegend aus Membranen bestehen, die keine Polysaccharide enthalten, oder von denen es nicht sicher ist, ob sie welche enthalten.	
1. Suberino-Membranine, Kork, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgezogen	keine Reaktion
2. Pollenino-Membranine, Lycopodium (Bärlappsaamen) . . . . .	keine Reaktion
3. Mycino-Membranine, Fliegen-schwamm, roter Täubling, honiggelber Hallimasch, Wurzeltäubling, Ziegenmilch	keine Reaktion
4. Silico-Membranine, Kieselguhr . . . . .	keine Reaktion
5. Carbone-Membranine, Holzkohle . . . . .	keine Reaktion

Von den Membranindrogen enthalten somit die Pektino-Membranine bedeutende Mengen mit verdünnter Schwefelsäure

abspaltbaren Methylalkohol, etwas weniger davon enthält eine Untergruppe der Gummo-Membranine, der Tragant und sehr geringe Mengen die Lignino-Membranine, die verschiedenen Holzarten.

Für unsere Frage nach der Herkunft des Methylalkohols in Trinkbranntweinen kommt natürlich nur die erste Gruppe in Betracht. Wird der Saft von reifen Früchten mit Alkohol gefällt, so liefert das ausfallende Pektin eine sehr starke Methylalkoholreaktion, während das Filtrat frei davon ist. Das Pektin ist somit die Muttersubstanz des Methylalkohols in den Trinkbranntweinen.

Vergegenwärtigen wir uns nun, wie die Bildung des Methylalkohols in den Branntweinen vor sich geht. Wir müssen dazu einige Ergebnisse der nächstfolgenden Arbeit vorwegnehmen. Das Pektin kommt in unreifen Früchten in unlöslicher Form als Pektose, oder, wie Teahirsch den Körper benennt, als Protopektin, als wesentlicher Bestandteil der Membran, besonders der Mittellamelle, vor. Bei der Reife verwandelt sich das Pektin zum großen Teil durch einen hydrolytischen Vorgang in kolloidal lösliches Pektin. Pektin ist der Methyl-ester einer Säure, der Pektinsäure. Bei der Überreife, z. B., dem Teigwerden der Birnen, und beim Faulen der Früchte wird das Pektin durch ein Enzym, die Pektase, in Pektinsäure und Methylalkohol zerlegt. Auch beim Stehenlassen von Fruchtsäften, also auch bei der Gärung, entfaltet dieses Enzym seine Wirkung. Die weiteren Abbauprodukte des Pektins befinden sich ohne Zweifel unter den sogenannten schwachen Säuren und weiteren unbestimmbaren Extraktivstoffen des Weines. Wird die Pektase abgetötet, z. B. durch Sterilisieren des Saftes, so wird auch nach längerem Lagern kein Methylalkohol gebildet. Das vorhandene Pektin bleibt unverändert im alkoholfreien Wein.

Der auf die beschriebene Weise in den Wein gelangende Methylalkohol spielt gegenüber der gewaltigen Menge Äthylalkohol quantitativ nur eine sehr untergeordnete Rolle; er macht wohl stets weniger als 1% des Gesamtkohols aus. Höchstens bei überreifen Früchten könnte er vielleicht die Menge von 1% erreichen.

Anders verhält es sich bei Tresterweinen. Im Profrüch-

stände der Weinbereitung befindet sich das gesamte, noch unveränderte Protopektin. Je nach dem Reifezustand wird seine Menge variieren, indem unreife Früchte noch bedeutend mehr davon enthalten als reife.

Bei der Vergärung der Trester *swecks* Bereitung von Tresterbranntwein geht das Protopektin wiederum, wohl durch die Zwischenstufe Pektin, in Pektinsäure und Methylalkohol über. Da nun aber in den Trestern nur eine geringe Menge Zucker verblieb, herrscht der Äthylalkohol gegenüber dem Methylalkohol bei den Tresterbranntweinen nicht so gewaltig vor wie bei dem Wein; man findet, wie wir gesehen haben, Mengen von über 40% Methylalkohol.

Bei den Obsttresterbranntweinen muß der Methylalkohol naturgemäß größer sein als bei den Traubentresterbranntweinen, da Äpfel und Birnen weniger Zucker enthalten als Trauben und ihre Trester daher verhältnismäßig weniger Äthylalkohol liefern. Dazu kommt, daß diese Früchte wohl auch zur Weinbereitung etwas weniger reif gewonnen werden als die Trauben, da sonst zu befürchten ist, die Weine könnten einen zu geringen Säuregehalt aufweisen und an Haltbarkeit einbüßen. Das unreifere Obst muß aber wieder weniger Pektin und mehr Protopektin enthalten, wodurch die Verhältnisse im gleichen Sinne verschoben werden.

Bei den Rotweinen gelangt durch die Gärung auf den Trestern stets mehr Methylalkohol in den Wein als bei den Weißweinen, gegenüber dem Äthylalkohol aber nur eine äußerst geringe Menge.

Von den Tresterweinen könnte man erwarten, daß sie eine größere Menge Methylalkohol enthalten, wenn nicht durch den üblichen Zuckerzusatz der Äthylalkohol so vermehrt würde, daß dadurch wieder der Gehalt an Methylalkohol auf das gewöhnliche Maß herabgedrückt wird.

##### 5. Die Bestimmung des Methylalkohols in pektinhaltigen Nahrungsmitteln.

Wie wir gesehen haben, ist der Methylalkohol ein wesentlicher Bestandteil des Pektins; er macht 9 bis 11,5% davon aus. Das Pektin löst sich nicht nur durch verdünnte Schwefelsäure verflüchtigt, sondern noch viel leichter durch Natronlauge.

Nachw. u. Best. v. Methylalkohol, sein Vork. in Nahrungsmitteln usw. 61

Versetzt man eine Pektinlösung mit Natronlauge in geringem Überschuß, so ist bereits nach etwa 2 Minuten aller Methylalkohol abgespalten. In dieser Eigenschaft unterscheidet sich das Pektin scharf vom Lignin, dem verbreitetsten Methoxylderivat, das gegen kochende starke Natronlauge beständig ist.

Es war Aussicht vorhanden, mit Hilfe der Reaktion von Denigès, die uns bei der Untersuchung der Trinkbranntweine bereits so gute Dienste geleistet hatte, auch den Methylalkohol in wässriger Lösung genau bestimmen zu können, nachdem man ihn aus dem Pektin in Freiheit gesetzt und durch Destillation abgetrennt haben würde.

Beschäftigen wir uns zuerst mit der genannten Methylalkoholreaktion. Die Reaktion ist sehr empfindlich und leicht auszuführen. Sie wäre ideal zu nennen, wenn die entstehenden Färbungen proportional den Methylalkoholgehalten ausfallen würden und wenn sie bei verschiedener Stärke im Farbton gleich wären. Leider ist dies beides aber nicht der Fall. Die niedrigeren Gehalte geben verhältnismäßig zu schwache Färbungen. Je schwächer die Färbungen sind, desto mehr zieht sich der Farbton nach Blau hin.

Ich vermutete, daß die Vorschrift von Denigès (siehe weiter oben) vielleicht nach der einen oder anderen Richtung hin verbesserungsfähig sein könnte und führte eine Reihe entsprechender Versuche aus unter Änderung der einzelnen in Betracht fallenden Faktoren. Im folgenden sind diese Resultate zusammengestellt.

1. Änderung der Zeitdauer der Permanganateinwirkung. Eine 8 Minuten lange Oxydationsdauer gab mit 1 mg Methylalkohol eine etwas stärkere Färbung als eine 5 und 10 Minuten lange. Wir oxydierten daher stets 2 Minuten lang.

2. Änderung der Schwefelsäure- und der Permanganatmenge bei der Oxydation. Zusatz von 0,1 cem konz. Schwefelsäure gab eine stärkere Färbung als 0,3 cem, 1 cem 5% ige Permanganatlösung gab eine stärkere Färbung als 0,2 cem und zwar sowohl bei Zusatz von 0,1 als auch von 0,3 cem konz. Schwefelsäure. Auch bei 10 Minuten langer Oxydation gaben 0,3 cem Permanganat ein schlechteres Resultat als 1 cem.

3. Einfluß der schwefligen Säure. Ein Zusatz von schwefliger Säure unmittelbar nach dem Hinzufügen der Fuchsin-

bisulfitlösung bewirkt eine bläulichere und etwas hellere Färbung; auch das fertige Reaktionsprodukt wird nach diesem Zusatz allmählich etwas bläulichiger und heller. Eine Fuchsin-schwefligsäurelösung, die durch Permanganat vorsichtig nahezu bis zum Erscheinen der Fuchsinfärbung oxydiert worden ist, gibt eine rotlichere Lösung. Ein Reagens mit geringerem Überschuß an schwefliger Säure scheint somit Vorzüge zu haben gegenüber einem solchen mit größerem Überschuß.

4. Versuche mit Formaldehyd. Wird Formaldehyd unter Ausschaltung der Permanganatoxydation, also einfach unter Zusatz der entsprechenden Menge Schwefelsäure, mit fuchsin-schwefliger Säure in Reaktion gebracht, so fallen die Färbungen nahezu 20mal stärker aus als mit der gleichen Menge Methylalkohol. Wird die Oxydation aber wie beim Methylalkohol vorgenommen, so erhält man ähnliche, nur um eine Kleinigkeit stärkere Färbungen als mit dem Alkohol. Ob nun aber die Oxydation vorgenommen wird oder nicht, in beiden Fällen gehen die schwächeren Konzentrationen bläulichere und zu wenig starke Färbungen, allerdings nicht ganz im gleichen Verhältnis wie Methylalkohol.

Es zeigt sich, daß das Permanganat nur ungefähr  $\frac{1}{10}$  des Methylalkohols zu Formaldehyd,  $\frac{17}{10}$  aber gleich weiter zu Ameisensäure oder Kohlensäure oxydiert, daß aber die prozentuale Anheute an Formaldehyd bei verschiedenen Konzentrationen gleich ist. Der Grund des bläueren Farbtons und der verhältnismäßig zu schwachen Färbungen bei den verdünnteren Lösungen liegt nicht in der Oxydation, sondern in der Reaktion mit der fuchsin-schwefligen Säure.

5. Zusatz von Äthylalkohol. Neben der Vorschrift von Denigès, die uns bisher als Wegleitung diente und die für die Bestimmung in Spiritosen gilt, gibt dieser Verfasser eine weitere Anleitung zum Arbeiten in wässriger Lösung<sup>1)</sup>. Danach soll man Äthylalkohol zusetzen, wo solcher nicht schon vorhanden ist. Dadurch wird intermediär Formalacetal gebildet, das leichter mit fuchsin-schwefliger Säure reagiert als Formaldehyd. Wir können dies bestätigen; nach Zusatz von 1 cem 10%igem Alkohol wurde eine 2,3mal stärkere Färbung erhalten.

6. Einwirkungsdauer der fuchsin-schwefligen Säure. Man verglich die nach 1 und nach 14 Stunden erhaltenen Färbungen miteinander. Nach 14 Stunden erhielt man eine um 1,26mal stärkere Lösung. Da der Unterschied nicht sehr groß ist, lohnt sich ein längeres Warten nicht; wir beobachteten stets nach 1 Stunde.

7. Verschiedene Zusammensetzung der fuchsin-schwefligen Säurelösung. Man stellte sich 2 Reihen von Lösungen her, die eine mit 5 g, die andere mit 0,5 g Fuchsin im Liter. Jede Reihe enthielt steigende Mengen schweflige Säure von 1 bis 40 Mol. auf 1 Mol. Fuchsinchlorhydrat. 1 Mol. schweflige Säure genügt zur Entfärbung nicht, wohl aber 2 Mol. Bei 5 g Fuchsin im Liter nimmt die Farbstärke mit steigendem  $\text{SO}_2$ -Gehalt ab, bei 0,5 g im Liter nimmt sie zu. Mit dem höheren Fuchsingehalt lassen sich bedeutend stärkere Färbungen erzielen; auch ist das Verhältnis bei verschiedenen Methylalkoholgehalten dort günstiger. Das beste Resultat lieferte eine Lösung mit 2 Mol.  $\text{SO}_2$  bei einem Gehalt von 5 g Fuchsin im Liter. Folgende Gehalte weisen die Lösungen von Denigès, Große-Böhle<sup>1)</sup> und meine Lösung auf:

	g Fuchsin	g $\text{SO}_2$	Mol. $\text{SO}_2$ auf 1 Mol. Fuchsin
Lösung nach Denigès . . . .	ca. 1	ca. 6,5	ca. 34,2
" " Große-Böhle . . . .	" 1	" 6,84	" 33,8
" " von Fellenberg " 5	" 5	" 3,0	" 3,2

Meine Lösung wird bereitet, indem man zum Liter löst: 5 g Fuchsin, 12 g kristallisiertes Natriumsulfit und 100 cem n-Schwefelsäure. Diese Lösung gibt ungefähr doppelt so starke Färbungen, wie die beiden, unter sich ungefähr gleichwertigen Lösungen von Denigès und Große-Böhle.

8. Änderung der Schwefelsäuremenge. Nach Denigès gibt man vor dem Zusatz der fuchsin-schwefligen Säure 1 cem konzentrierte Schwefelsäure zu, um zu verhindern, daß Acetaldehyd eine Färbung liefert. Mit kleineren Schwefelsäuremengen fallen die mit Formaldehyd erzeugten Färbungen zwar stärker aus; aber da schon mit 0,8 cem auch Acetaldehyd mitreagiert, darf der Säuresatz nicht verringert werden.

<sup>1)</sup> Etche Sakawaki, Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 28, 225, 1914.

Die Reaktion ist hiernach nach manchen Richtungen ziemlich genau untersucht worden. Das gewünschte Ziel, gleichmäßige Färbungen und gleichmäßiges Ansteigen der Farbstärke bei verschiedener Konzentration zu erhalten, ist dabei leider nicht erreicht worden. Man mußte sich deshalb damit behelfen, die Farbstärken bei verschiedenen Methylalkoholgehalten miteinander zu vergleichen und danach Umrechnungstabellen der Farbstärken in Methylalkoholgehalte aufzustellen. Diese Tabellen sind weiter unten (Tabelle IV bis VI) aufgeführt.

Wir müssen nun noch wissen, wieviel von einer wäßrigen Methylalkohollösung abdestilliert werden muß, damit der gesamte Methylalkohol im Destillat wiedergefunden wird. Wir haben dabei nur sehr verdünnte Methylalkohollösungen zu berücksichtigen.

Wenn eine Lösung von 50 mg Methylalkohol oder weniger in 100 ccm Wasser destilliert wird, bis 60 ccm übergegangen sind, so findet sich der Rückstand methylalkoholfrei. Es scheint demnach, daß sich die gesamte Menge des Methylalkohols im Destillat befinden muß. Es könnte aber doch sein, daß sehr kleine Mengen des Alkohols bei der Destillation verloren gehen, wie folgende Überlegung zeigt.

Vor der eigentlichen Destillation muß die gesamte in der Apparatur befindliche Luftmenge durch den sich bildenden Wasser-Methylalkoholdampf herausgetrieben werden. Diese Luft ist natürlich bis zu einem gewissen Grade mit Wasserdampf und Methylalkoholdampf beladen und nimmt somit eine kleine Menge des Alkohols mit sich fort. Das gleiche macht sich bei der Destillation jeder Flüssigkeit bemerkbar und der Grund, weshalb riechende Flüssigkeiten bei der Destillation besonders am Anfang ihren Geruch ausströmen pflegen, liegt wohl darin, daß eben die aus dem Destillierkolben getriebene Luft mit dem Destillatgut, je nach dessen Dampfspannung mehr oder weniger, beladen ist.

Um zu prüfen, ob bei der Destillation sehr verdünnter Methylalkohollösungen sich dieser theoretisch voraussetzende Fehler auch experimentell nachweisen lassen, wurden je 60, 35 und 10 mg Methylalkohol in 100 ccm Wasser gelöst, in einen 400 ccm-Kolben gebracht und destilliert, bis 60 ccm übergegangen waren. Nach dem Erkalten wurde das Destillat in den

Kolben zurückgegeben und noch zweimal in gleicher Weise destilliert. Zum Schlusse wurden Destillat und Rückstand vereinigt. Der Destillierkolben, der Kühler und die Vorlage wurden mit der Flüssigkeit gespült und nun die Reaktion nach Denigès vorgenommen. Zum Vergleich führte man die Reaktion mit einer gleichen, aber nicht destillierten Lösung aus. Es ließ sich in keinem Falle mit Sicherheit eine Verminderung der Farbstärke in der destillierten gegenüber der nicht destillierten Lösung wahrnehmen.

Ein weiterer Destillationsversuch in ähnlicher Richtung wurde folgendermaßen ausgeführt. 1 mg Methylalkohol wurde in 100 ccm Wasser gelöst und davon 50 ccm abdestilliert. Vom Destillat wurden weiter  $60\%_0 = 30$  ccm abdestilliert, davon wieder  $60\%_0 = 18$  ccm. Das Destillat wurde wieder in den Kolben zurückgegeben und die Vorlage diesmal mit 4 ccm Wasser nachgespült, da man sie gegen ein gewogenes Reagensglas vertauschte. Man destillierte von den 22 ccm ca. 13,2 ccm, davon 8 und davon schließlich 5,65 ccm (gewogen) ab.

Wenn kein Verlust eingetreten war, so mußten die 5,65 ccm 1 mg Methylalkohol enthalten oder 3 ccm 0,581 mg. Man führte mit 8 ccm der Lösung die Reaktion nach Denigès aus und verglich sie mit einem Typ, der ebenfalls 0,581 mg in 3 ccm enthält. Die destillierte Lösung zeigte eine um 5% schwächere Reaktion als der Typ. Durch die 6 Destillationen waren also 0,025 mg Methylalkohol verloren gegangen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß der Verlust bei der Destillation gering ist und daß so gut wie aller Methylalkohol mit den ersten 60% der Lösung überdestilliert. Der Rückstand enthält dann so wenig Methylalkohol, daß er colorimetrisch nicht mehr nachweisbar ist und jedenfalls nur bei an und für sich äußerst verdünnten Lösungen, bei welchen manche Destillation folgen muß, prozentual in Betracht fällt.

Um die Verhältnisse der Destillation bei verschiedenen Konzentrationen näher kennen zu lernen, wurden folgende Versuche angestellt.

Methylalkoholmengen von 50 mg abwärts bis zu 1 mg wurden in je 100 ccm Wasser gelöst, in einen 400 ccm Kolben gebracht und unter Zusatz von einigen Tonstücken in Fraktionen zu ca. 10 ccm = 10% abdestilliert. Die Destillate wurden in ge-

wogenen Reagensgläsern mit eingetretter Marke aufgefangen. Nach dem Gehalt der einzelnen Fraktionen an Methylalkohol wurden Kurven aufgestellt. Die einen Kurven geben an, wieviel mg. die andern wieviel % mit den einzelnen Fraktionen übergeht. Selbstverständlich wurde durch Addition der Werte der einzelnen Fraktionen nicht stets die theoretische Menge Methylalkohol erhalten, sondern es entstand durch Anhäufung von Versuchsfehlern gelegentlich ein etwas zu hoher oder zu niedriger Wert, der bis zu 1 mg differierte. Um die Form der Kurven davon unabhängig zu machen, wurden die gefundenen Werte so korrigiert, daß ihre Summe 100% ausmachte. Das Gewicht der einzelnen Fraktionen betrug nicht stets genau 10%. Auch hier wurde eine entsprechende Korrektur angebracht.

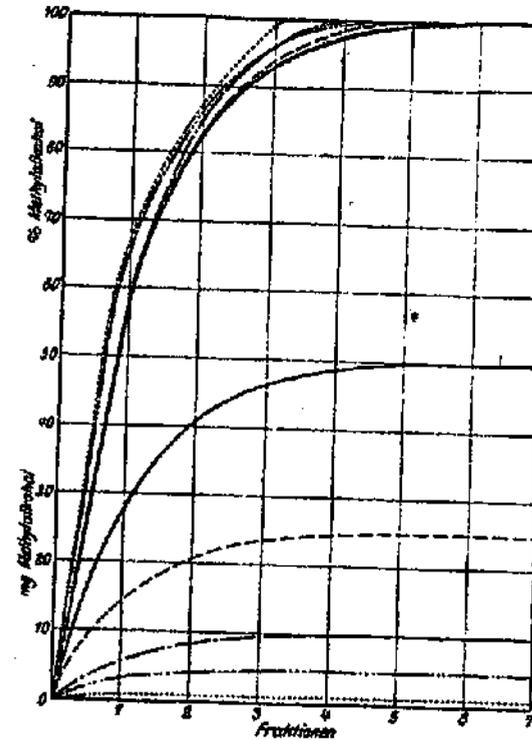
Die Tabelle III und die Kurventafel I geben darüber Aufschluß, wie der Methylalkohol in den verschiedenen konzentrierten Lösungen überdestilliert.

Tabelle III.

Destillation des Methylalkohols aus verdünnten, wässrigen Lösungen.

Destillat %	Im Destillat gefunden bei Destillation von:									
	30 mg CH <sub>3</sub> OH in 100 ccm		25 mg CH <sub>3</sub> OH in 100 ccm		19 mg CH <sub>3</sub> OH in 100 ccm		5 mg CH <sub>3</sub> OH in 100 ccm		1 mg CH <sub>3</sub> OH in 100 ccm	
	mg CH <sub>3</sub> OH	% CH <sub>3</sub> OH	mg CH <sub>3</sub> OH	% CH <sub>3</sub> OH	mg CH <sub>3</sub> OH	% CH <sub>3</sub> OH	mg CH <sub>3</sub> OH	% CH <sub>3</sub> OH	mg CH <sub>3</sub> OH	% CH <sub>3</sub> OH
10	28,0	56,0	14,18	56,5	5,80	30,0	2,29	65,8	0,67	67
20	41,0	82,0	20,61	82,4	8,50	42,5	4,32	85,4	0,89	89
30	46,5	93,0	23,51	94,0	9,69	50,5	4,81	98,2	1,00	100
40	48,7	97,4	24,71	98,5	9,85	50,5	5,00	100		
50	49,75	99,5	24,83	99,0	10,00	100				
60	50,0	100	25,0	100						

Die etwas unnormale procentuale Kurve von 1 mg kommt offenbar daher, daß sich im Destillationsrückstand von der 4. Fraktion an, obgleich sich nichts mehr direkt nachweisen ließ, doch noch minimale Mengen Methylalkohol befanden. Während bei den höheren Gehalten der Methylalkoholgehalt des Rückstandes praktisch ganz außer Betracht fällt, trifft dies für ganz geringe Gehalte offenbar nicht ganz zu. Es ist daher auch vorsichtiger, selbst bei den niedrigsten Gehalten 50 bis 60% der Lösung abzudestillieren, wenn man möglichst den



Kurventafel I.

gesamten Methylalkohol überdestillieren will. Man kann aber auch in solchen Fällen die Ausbeute bei einer bestimmten Destillationsweise ein- für allemal bestimmen und danach eine Korrektur anbringen.

Die 5 unteren Kurven zeigen das Anzeigen des Methylalkohols bei der Destillation, ausgedrückt in mg, die 5 oberen Kurven dasselbe, ausgedrückt in %. In allen Konzentrationen sieht man in der ersten Fraktion bereits mehr als die Hälfte übergehen. Mit sinkender Konzentration scheint dieser Anteil sich zu vergrößern. Immerhin möchte ich auf die Prozentzahlen der Destillation von 5 und besonders von 1 mg kein Gewicht legen, weil durch Multiplikation mit 30 bzw. 100 die

kleinsten Versuchsfehler schon sehr stark zum Ausdruck kommen. Die 1 mg-Kurve, die den Prozentgehalt angibt, ist denn auch steiler ausgefallen als der Wirklichkeit jedenfalls entspricht.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Destillationen bei verschiedenen Gehalten ungefähr verhältnismäßig gleich verlaufen, daß bei der Konzentration von 50 bis 25 mg 80%, bei 10 mg 50, bei geringeren Gehalten eventuell auch nur 40% abdestilliert werden müssen, um praktisch allen Methylalkohol in das Destillat zu bekommen.

Damit ist der Weg gegeben, auch in äußerst verdünnten Lösungen nach entsprechender Anreicherung durch mehrere Destillationen quantitative Bestimmungen vorzunehmen.

Wir haben nun die Möglichkeit, den Pektin-Methylalkohol in jedem beliebigen Nahrungsmittel oder sonstigen pflanzlichen Produkt zu bestimmen. Im Prinzip verfährt man dabei folgendermaßen.

Bei Gewürzen u. dgl. geht nach feinstem Pulverisieren eine Extraktion der ätherischen Öle mit heißem Alkohol und mit Äther voraus, da diese oft methoxyhaltig sind. Das so extrahierte Material oder, wo die Extraktion unnötig ist, das Ausgangsmaterial selbst wird kurze Zeit mit Natronlauge erwärmt, angesäuert und destilliert, bis 80% übergegangen sind. Das Destillat enthält allen Methylalkohol. Es wird noch 1- bis 2mal destilliert (wieder 80%), um es anzureichern. Bei der ersten dieser Destillationen setzt man vorsichtshalber etwas Natronlauge und Silbernitrat hinzu. Das Enddestillat wird gewogen; in einer bestimmten Menge davon wird die Reaktion nach Denigès ausgeführt und die entstehende Färbung mit derjenigen eines Typs aus reinem Methylalkohol verglichen.

Im folgenden sei die genaue Vorschrift zur Bestimmung des Pektin-Methylalkohols in pflanzlichen Produkten wiedergegeben.

Liegt ein Gewürz zur Untersuchung vor, so werden 1 bis 2 g in fein gepulvertem Zustand auf einem nicht zu großen Feuerteller mit kleinen Portionen siedenden starken Alkohols angezogen, wobei man den Trichter bedeckt hält. Wenn das Filtrat ungefähr 40 ccm beträgt, ist die gewünschte Wirkung in der Regel erreicht. Man übergießt die Substanz nun portionenweise mit ungefähr 40 ccm Äther, trocknet im Wasserbad

trockenschrank, schüttet den Inhalt des Filters auf ein Blatt Papier und schiebt die anhaftenden Reste mit einem Messer ab.

Ist die Substanz kein Gewürz, d. h. enthält sie keine ätherischen Öle, so ist die Alkohol-Ätherextraktion überflüssig, es sei denn, daß man sie bei fettreichen Substanzen, um reinlicher arbeiten zu können, doch ausführt.

Man bringt das Gewürz nun in einen 400 ccm-Kolben, fügt 40 ccm Wasser hinzu und destilliert unter Verwendung eines senkrechten Kühlers 20 ccm davon ab, um auch die letzten Spuren der ätherischen Öle zu entfernen. Bei stärkereichen Produkten unterläßt man diese Destillation, setzt aber nur 20 ccm Wasser hinzu. Der Rückstand wird noch heiß (bei ca. 80 bis 90°) mit 5 ccm 10% iger Natronlauge (10 g NaOH + 90 ccm Wasser) versetzt, der Pfropfen mit dem Verbindungsrohr sogleich wieder aufgesetzt und der Kolben nach gründlichem Umschwenken 5 Minuten stehen gelassen. Nun werden 2,5 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Volum konzentrierte Säure + 4 Volum Wasser) hinzugefügt und 10,2 ccm abdestilliert, wobei man als Vorlage ein gewogenes Reagenzglas benützt, das bei 6, 10 und 16,2 ccm Marken trägt. Das Destillat wird in einen neuen Kolben gebracht, mit 5 Tropfen Natronlauge und 5 Tropfen 10% iger Silbernitratlösung versetzt und wieder destilliert, bis 10 ccm übergegangen sind. Durch eine letzte Destillation gewinnt man ein Destillat von 6 ccm. Man stellt sein Gewicht auf 2 Dezimalen genau fest und führt die Methylalkoholreaktion damit aus.

Dazu sind folgende Lösungen notwendig:

1. Alkohol-Schwefelsäure, hergestellt durch Lösen von 20 ccm reinem, absolutem Alkohol oder 21 ccm 95% igem Alkohol in Wasser, Zusetzen von 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser auf 200 ccm.
2. Kaliumpermanganatlösung, 5 g  $\text{KMnO}_4$  in 100 ccm.
3. Oxalsäurelösung, 8 g in 100 ccm.
4. Reine konzentrierte Schwefelsäure.
5. Fuchsin-schweflige Säure, bereitet durch Lösen von 5 g Fuchsin, 12 g Natriumsulfit und 100 ccm n-Schwefelsäure zum Liter<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Lösung muß sorgfältig vom Licht abgeschlossen, am besten in einer von schwarzem Papier umgebenen Stöpselflasche aufbewahrt

**Beispiel.**

Verwendete Menge Gewürz . . . = 2 g (G),  
 Gewicht des Destillates . . . = 0,49 g (D),  
 davon zur Reaktion verwendet = 5 ccm (d),  
 Methylalkohol darin . . . = 1,20 mg (g).

$$x + \frac{1,20 \cdot 0,49}{10 \cdot 2 \cdot 2} = 0,120$$

**Tabelle V.**

Unter Verwendung des Types von 1 mg und Verdünnung mit 25 ccm Wasser.

Farbstärke	mg CH <sub>3</sub> OH	Differenz	Farbstärke	mg CH <sub>3</sub> OH	Differenz	Farbstärke	mg CH <sub>3</sub> OH	Differenz
0,12	0	0,022	0,6	0,658	0,052	1,2	1,122	0,022
0,15	0,036	0,022	0,65	0,708	0,047	1,3	1,122	0,022
0,2	0,128	0,022	0,7	0,758	0,047	1,4	1,258	0,022
0,25	0,218	0,022	0,75	0,804	0,048	1,5	1,316	0,021
0,3	0,297	0,074	0,8	0,851	0,047	1,6	1,380	0,024
0,35	0,360	0,078	0,85	0,890	0,039	1,7	1,440	0,026
0,4	0,426	0,068	0,9	0,928	0,038	1,8	1,508	0,028
0,45	0,483	0,059	0,95	0,966	0,038	1,9	1,570	0,022
0,5	0,550	0,065	1,0	1,000	0,034	2,0	1,620	0,026
0,55	0,606	0,068	1,1	1,070	0,022			

**Tabelle VI.**

Unter Verwendung des von 0,3 mg und Verdünnung mit 25 ccm Wasser.

Farbstärke	mg CH <sub>3</sub> (OH)	Differenz	Farbstärke	mg CH <sub>3</sub> (OH)	Differenz
0,022	0	0,014	0,40	0,384	0,014
0,10	0,014	0,046	0,42	0,399	0,014
0,12	0,020	0,040	0,413	0,413	0,014
0,14	0,100	0,040	0,427	0,427	0,014
0,16	0,127	0,027	0,43	0,440	0,013
0,18	0,158	0,021	0,43	0,433	0,013
0,20	0,167	0,023	0,43	0,437	0,014
0,22	0,212	0,023	0,44	0,430	0,013
0,24	0,235	0,023	0,43	0,433	0,013
0,26	0,239	0,023	0,43	0,436	0,013
0,28	0,299	0,021	0,43	0,430	0,014
0,30	0,300	0,022	0,43	0,433	0,013
0,32	0,329	0,022	0,43	0,440	0,013
0,34	0,327	0,017	0,43	0,430	0,014
0,36	0,334	0,017	0,43	0,433	0,013
0,38	0,370	0,014	0,43	0,397	0,014

**Tabelle VII.**

Fektin-Methylalkoholgehalte einiger Früchte und Gemüse.

	Trochen- substanz	% Methylalkohol	
		des frischen	des trockenen
1. Rote Kirschen . . . . .	19,59	0,056	0,222
2. Schwarze Kirschen . . . . .	20,00	0,046	0,224
3. Rote Johannisbeeren . . . . .	18,71	0,079	0,422
4. Weiße Johannisbeeren . . . . .	17,87	0,088	0,423
5. Schwarze Johannisbeeren . . . . .	20,22	0,091	0,451
6. Stachelbeeren . . . . .	10,35	0,069	0,287
7. Äpfel . . . . .	12,78	0,058	0,425
8. Birne, kleine Sorte, 26 g schwer . . . . .	13,73	0,058	0,413
9. Butterbirne, 120 g schwer . . . . .	15,39	0,064	0,542
10. Pfäfers . . . . .	15,22	0,066	0,412
11. Beinaclauda . . . . .	16,67	0,064	0,505
12. Citrona, ohne Schale und Kerne . . . . .	13,51	0,112	0,226
13. Schale . . . . .	20,70	0,278	1,252
14. Schale von der Ölzellenschicht befreit . . . . .	20,39	0,684	2,225
15. Saft, trüb, durch Watte filtriert . . . . .	4,90	0,026	0,525
16. Himbeeren . . . . .	18,72	0,113	0,223
17. Heidelbeeren . . . . .	15,32	0,120	0,248
18. Gasterdbeeren . . . . .	14,28	0,104	0,228
19. Monardbeeren . . . . .	18,10	0,147	1,125
20. Hagbutten, Frucht ohne Stiel und Kelch . . . . .	36,16	0,237	0,242
21. Frucht ohne Kerne . . . . .	—	—	0,221
22. Stiel . . . . .	—	—	0,208
23. Kelch . . . . .	—	—	0,243
24. Tomate . . . . .	3,68	0,044	1,220
25. Blumenkohl, Blume . . . . .	11,42	0,050	0,220
26. Stielen . . . . .	10,02	0,052	0,246
27. Blattstiele . . . . .	2,03	0,075	0,226
28. Blumen + Stielen (offbarer Anteil) . . . . .	—	—	0,277
29. Blumenkohl, Blume . . . . .	11,40	0,052	0,252
30. Stielen . . . . .	2,43	0,121	1,222
31. Blume + Stielen . . . . .	—	—	ca. 1,100
32. Grünkohl . . . . .	18,37	0,121	1,227
33. Klettern . . . . .	17,14	0,173	1,228
34. Grüne Bohnen . . . . .	8,55	0,153	1,253
35. Pfährrüben . . . . .	18,35	0,205	1,125
36. Gelbe Rüben . . . . .	10,35	0,164	1,208
37. Spinat . . . . .	7,86	0,048	0,226
38. Hameeländischer Spinat . . . . .	10,26	0,140	1,228
39. Rannowirbel . . . . .	7,95	0,027	1,218
40. Kopfkraut . . . . .	5,52	0,028	1,223
41. Lauch . . . . .	7,14	0,122	1,211
42. Schachtelnagel . . . . .	8,08	0,079	1,218
43. Mangold (Blattteil) . . . . .	8,72	0,023	0,246
44. Mangold, Krautteil . . . . .	5,17	0,021	1,227
45. Omelet (Blattteil) . . . . .	8,04	0,021	1,219
46. Rhabarber . . . . .	6,22	0,112	1,220
47. Rannampfer . . . . .	8,04	0,120	1,229
48. Sellerie . . . . .	10,53	0,124	1,124
49. Lauch . . . . .	9,50	0,120	1,251
50. Schnittlauch . . . . .	9,23	0,120	1,214

Der Methylalkohol beträgt somit 0,130%.

Ich habe es in den meisten Gewürzen und in den hauptsächlichsten Gewürzverfälschungsmitteln Bestimmungen des Pektin-Methylalkohols vorgenommen. Da der Methylalkoholgehalt des Pektins ungefähr 1% ausmacht, erhält man durch Multiplikation des Methylalkohols mit 10 den Pektin Gehalt. Hier will ich nur die Werte für einige Früchte und Gemüse anführen. Die Zahlen für die Gewürze und Gewürzverfälschungsmittel werden auf Tabelle XIII und XIV, S. 96 bis 98, zusammen mit denjenigen des Gesamt-Methylalkohols und des Lignin-Methylalkohols angegeben.

### 6. Über das festgebundene Methoxyl (Lignin und Suberin) und seine Bestimmung.

Neben Pektin gibt es in den meisten Pflanzenmaterialien noch weitere Methoxyverbindungen, in welchen das Methoxyl bedeutend fester gebunden ist und nicht durch Natronlauge in Freiheit gesetzt werden kann. Es handelt sich also nicht um Methyl ester, sondern offenbar um Methyläther. Das Methoxyl kann daraus nach der Zeiselschen Methode durch Jodwasserstoffsäure als Methyljodid abgespalten werden. Da diese Methode aber ziemlich umständlich und sehr kostspielig ist und da sie nicht gestattet, den veresterten Methylalkohol (Pektin-Methylalkohol) vom verätherten zu trennen, versuchte ich, durch weitem Ausbau meines weiter oben beschriebenen Verfahrens auch den verätherten, fest gebundenen, bzw. den gesamten Methylalkohol zu bestimmen. Die von mir benutzte Methylalkoholreaktion nach Denigès hat zudem den Vorteil, wirklich nur den Methylalkohol zur Bestimmung zu bringen, während nach der Zeiselschen Methode auch die übrigen, eventuell vorhandenen Alkylgruppen mitreagieren. Deshalb ist diese letztere Methode in gewissen Fällen nicht ganz eintreffend.

Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich der verätherte oder, falls das Pektin noch nicht zerlegt worden ist, auch der gesamte Methylalkohol abspalten durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure. Durch Destillation und entsprechende Reinigung des Destillates erhält man eine Lösung, die zur Anführung der Denigès'schen Reaktion geeignet ist.

Zu den Methoxyderivaten mit fest gebundenem Methoxyl gehört vor allem das Lignin bzw. die Lignocellulosen, der Hauptbestandteil der Methoxyderivate der Hölzer und aller stark verholzten Membranen; in gewissen Fällen sind daneben noch methoxylierte Cellulosen vorhanden; weiter konnten wir zeigen, daß die Korksubstanz, Suberin, Methoxygruppen enthält.

Unter Lignin verstehen die verschiedenen Forscher, die über die Holzsubstanz gearbeitet haben, nicht immer genau dasselbe. Meist nimmt man an, das Holz bestehe in seiner Hauptsache aus einer Mischung oder aus einer Verbindung von Cellulose und Lignin.

Fr. Schulze<sup>1)</sup> berechnete den Ligningehalt von vegetabilischen Produkten aus dem Gewichtsverlust, den sie bei der Maceration mit Kaliumchlorat und Salpetersäure erleiden.

Benedikt und Bamberger<sup>2)</sup> bestimmten den Methoxygehalt von Hölzern und fanden unter Zugrundelegung eines Methylgehaltes von 5,29% für das hypothetische Lignin ähnliche Zahlen wie Schulze.

Lange<sup>3)</sup> versteht unter Lignin den Rückstand der Extraktion von Holz mit Säuren, Alkalien und organischen Lösungsmitteln, also eine gereinigte Holzfasern. Da daraus mit Kupferoxydammoniak keine Cellulose herausgelöst werden kann, nimmt Lange an, daß die Cellulose nicht in freiem Zustande vorliege, sondern in Bindung mit einem Komplex, den wir heute Lignin nennen. Durch Schmelzen mit Kalilauge bei 185° spaltete er die Holzsubstanz in Cellulose und zwei wasserlösliche Ligninsäuren, von welchen die eine in Alkohol löslich, die andere unlöslich ist, und die sich offenbar recht nahe stehen.

Lindsey und Tollens<sup>4)</sup> suchten das Lignin aus den Abfällen der Salzteufabrikation zu isolieren. Holz wurde während ca. 20 bis 40 Stunden in geschlossenen Kömeln mit Calciumbromid auf 120° bis 130° erhitzt. Aus der Lösung iso-

<sup>1)</sup> Skibo Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 8, 64.

<sup>2)</sup> Eberdaseulbot.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 15, 217, 1890.

<sup>4)</sup> Liebigs Annalen 227, 341.

hätten sie eine Ligninsulfonure von der wahrscheinlichsten Formel  $C_{24}H_{24}(CH_2)_2SO_{10}$ , der eine schwefelreiche Säure  $C_{24}H_{24}(OH)_2O_{10}$  oder, wenn der Schwefel als Sulfogruppe zugegen ist, von der Formel  $C_{24}H_{24}(CH_2)_2O_{10}$  entspricht. Diese letztere Formel halten die Autoren für die dem wahren Lignin am nächsten entsprechende.

Cross, Bevan und Beadle<sup>1)</sup> fanden in der Jutfaser neben der gewöhnlichen Cellulose ( $\alpha$ -Zellulose) noch eine methoxyhaltige ( $\beta$ -Cellulose) mit 6,1%  $OCH_3$ . Sie legen ihr die Formel  $C_{17}H_{20}O_{10}-OCH_3$  bei. Die Nichtcellulose, Lignin, von diesen Autoren Lignon genannt, hat die Formel  $C_{10}H_{12}O_6$  und macht etwa 25% der Faser aus.  $\alpha$ -Zellulose,  $\beta$ -Cellulose und Lignin werden als in der Faser miteinander verbunden angesehen, ähnlich wie dies Lange annimmt.

Wesentlich andere Ansichten über Lignin entwickeln J. König und E. Rump<sup>2)</sup>. Sie nehmen für die Pentosane, Cellulose bzw. Hexosane, sowie auch für die Lignine drei Löslichkeitsstufen an, Proto-, Hemi- und Orthopentosane, -cellulose und -lignine. Die Protoverbindungen sind durch Knäuel oder durch Wasser unter 1 bis 3 Atmosphären Überdruck löslich bzw. hydrolysiert, die Hemiverbindungen sind durch Kochen mit 1- bis 3%iger Schwefelsäure oder Salzsäure bei 1 bis 3 Atmosphären Überdruck löslich, die Orthoverbindungen sind bei Pentosanen und Cellulose in 72%iger Schwefelsäure in der Kälte oder in verdünnten Säuren unter Druck löslich; für die Ortholignine gilt das nur teilweise, nämlich für das sogenannte „Ortholignin, ungefärbt“, während ein „Ortholignin, gefärbt“ auch der Einwirkung dieser Reagenzien widersteht. Hingegen sind die sämtlichen Lignine löslich oxydierbar, z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung. Bei Holzern macht das Ortholignin, gefärbt, den Hauptbestandteil der Lignine aus: es entspricht bei diesen Ausgangsmaterialien ungefähr dem Lignin der andern Autoren.

Ähnlich wie König und Rump bin auch ich geneigt, das Begriff „Lignin“ etwas weit zu fassen, und zwar stütze ich mich ganz auf dessen Methoxygehalt. Ich verstehe unter Lignin in

diesem erweiterten Sinne die nicht flüchtigen, alkohol- und ätherunlöslichen methoxylierten Verbindungen der Pflanzen, die ihren Methylalkohol nicht bei der Behandlung mit Natronlauge, wohl aber mit starker Schwefelsäure abgeben. Da der Methoxygehalt dieser Verbindungen ein wechselnd, meist unbekannter ist und die Verbindungen im allgemeinen überhaupt nur an ihrem Methoxygehalt erkannt werden, kann man die Menge des Lignins in der Regel nicht angeben. Nur der Gehalt an Lignin-Methylalkohol läßt sich bestimmen.

König und Rump nehmen an, daß das Lignin durch Einlagerung von Methoxyl oder Acetyl aus Hexosen oder Pentosen gebildet werde (S. 207). An einer andern Stelle ihrer Arbeit (S. 217) geben sie der Auffassung Raum, daß bei der Verholzung der Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  durch allmähliche Aufnahme von Methoxyl ein Lignin von der Formel  $C_6H_8(CH_3)_2O_5$  entstehe, wobei auch die niedriger methoxylierten Derivate noch vorhanden sein können. Da es verschieden hoch methoxylierte Lignine gebe, lasse sich aus dem Gehalt an Methoxyl nicht auf den Ligningehalt schließen.

Die Vorstellung, die sich König und Rump hier vom Lignin machen, steht aber im Widerspruch mit verschiedenen von ihnen selbst festgestellten Tatsachen. Cellulose enthält 44,44% Kohlenstoff. Eine 4fach methoxylierte Cellulose von der angegebenen Formel würde 55,0% Kohlenstoff enthalten; die niedriger methoxylierten Derivate müßten zwischendrin stehen. Nun finden aber König und Rump für die aus 18 verschiedenen Pflanzenmaterialien gewonnenen gefärbten Ortholignine Kohlenstoffgehalte von 67,31 bis 70,08%; meist liegen sie zwischen 66,6 und 68,8%. In allen Fällen ist also der Kohlenstoffgehalt ganz beträchtlich höher, als der im Maximum berechnete Wert. Daran ergibt sich, daß die Ansicht der beiden Autoren nicht richtig sein kann. Im folgenden zeigt sich aber auch, daß die Methoxygehalte in der Regel viel niedriger sind, als der aufgestellten Formel einer 4fach methoxylierten Cellulose entsprechen würde. Diese Formel verlangt 27,5% Methyl<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> König und Rump berechnen ihre Zahlen gleich wie Benedikt und Bomberger nicht als Methoxyl,  $OCH_3$ , sondern als Methyl,  $CH_3$ . Ich werde den Methoxygehalt bei eigenen Untersuchungen stets als Methylalkohol angeben mit Rücksicht darauf, daß ich bei der colorimetrischen

<sup>2)</sup> Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33, III, 2522, 1893.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genussmittel 28, 177 bis 223, 1914.

Für die gefärbten Ortholignine von 20 Vegetabilien fanden König und Rump 1,28 bis 7,4% in einem Falle 10,14 (neuseeländischer Flach) und in einem Falle 28,7% Methyl (Kartoffelschalen). Einsig das Ortholignin der Kartoffelschalen nähert sich der aufgestellten Formel einigermaßen. Nun aber besteht die Kartoffelschale nach der gewöhnlichen Auffassung aus Korksubstanz, Suberin. Eigentliches Lignin kann darin nur in geringen Mengen vorkommen (siehe weiter unten).

Die Methylzahlen, die König und Rump für die Gesamtlignine angeben, schwanken zwischen 1,84 und 42,89% (Neuseeländer Flach). Im letzteren Fall ist der Wert also bedeutend höher, als dem höchst methylierten Lignin entspricht. Dieser Methylgehalt würde 88,63% Methoxyl oder 91,84% Methylalkohol entsprechen. Eine wahrscheinliche Erklärung für diese unglaubliche Angabe ergibt sich, wenn wir uns vergegenwärtigen, wie diese Resultate erhalten worden sind. Die Autoren bestimmen das Gesamt-methoxyl im gereinigten Ausgangsmaterial, stellen andererseits fest, wie groß die Menge der oxydierbaren Substanzen ist und berechnen das gefundene Methoxyl bzw. Methyl auf die oxydierbare Substanz, das Lignin. Sie gehen also von der Voraussetzung aus, daß das gesamte Methoxyl vom Lignin stammen müsse. Diese Voraussetzung braucht aber nicht in allen Fällen zuzutreffen und ist wahrscheinlich für den Neuseeländer Flach nicht richtig. Nach Cross, Bevan und Beadle gibt es ja, wie wir weiter oben erwähnt haben, auch eine methoxylierte Cellulose, ihre  $\beta$ -Cellulose mit 6,1% Methoxyl. Die genannten Autoren haben sie in der Jute aufgefunden.

Ich nehme nun an, daß die Cellulose des Neuseeländer Flaches nur aus dieser  $\beta$ -Cellulose bestehe und ferner, daß das ungefärbte Ortholignin denselben Methylgehalt habe wie das gefärbte. Es ergibt sich demnach folgende Rechnung:

100 Teile Neuseeländer Flach	enthalten
46,98 Cellulose	mit 2,80 Methoxyl oder 1,355 Methyl
1,48 Ortholignin, gefärbt,	mit . . . 0,145 "
3,78 Ortholignin, ungefärbt,	mit . . . 0,378 "
Es ergibt sich für das Gesamt-methyl ber. 1,878 Methyl	
	gef. 1,825 "

Bestimmung Methylalkohol als Typtlösung verwendet. Der Methoxylgehalt ist sich aus diesen Zahlen berechnen durch Multiplikation mit  $\frac{1}{2}$ , der Methylgehalt durch Multiplikation mit  $\frac{1}{4}$ .

Die Rechnung stimmt also. Wir halten es demnach für sehr wohl möglich, daß die Cellulose des Neuseeländer Flaches eine methoxylierte Cellulose und mit der von Cross, Bevan und Beadle in Jute aufgefundenen  $\beta$ -Cellulose identisch ist. Den Beweis dafür können wir allerdings nicht bringen, da uns das Ausgangsmaterial fehlt.

Vergegenwärtigen wir uns nun einmal die Elementarzusammensetzung und den Methoxylgehalt der Lignine verschiedener Autoren und die etwa in Betracht fallenden Formeln.

König und Rump geben keine Formel für Lignin an. Gestützt auf ihre Elementaranalysen nehme ich für das gefärbte Ortholignin aus Tannen- und Buchenholz die Formel  $C_{12}H_{18}(CH_2)_7O_7$  an. Es ergibt sich danach:

Bez. für	Gef. für gefärbtes Ortholignin aus:	
$C_{12}H_{18}(CH_2)_7O_7$	Tannenholz	Buchenholz
C 88,40	C 88,65	C 88,84
H 5,00	H 5,07	H 4,98
$CH_2(OH)$ 15,20	$CH_2(OH)$ 13,00	$CH_2(OH)$ 15,82

Lange erhielt für seine Ligninsäuren aus Buchen-, Eichen- und Tannenholz nahezu gleiche Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, und zwar für die alkoholunlösliche Ligninsäure bei Tannenholz im Mittel C=80,44, H=6,17% für die alkohollösliche Säure C=81,30, H=4,94%.

Eine Formel stellt Lange nicht auf; er gibt auch keine Zahlen für den Methoxylgehalt. Ich habe die Ligninsäuren nach Langes Vorschrift hergestellt und, ohne sie zu trennen, den Methoxylgehalt nach Zeisel darin bestimmt. Von einer Trennung der Säuren glaubte ich Abstand nehmen zu können, da Lange selbst die Vermutung ausspricht, es könnte im Holz nur eine Ligninsäure vorhanden sein und die Verschiedenheit der beiden Säuren könnte von einer Oxydation herrühren. Die alkoholunlösliche Säure ließ sich auch durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit Säure allmählich in die lösliche Säure überführen.

Ich erhielt nach Zeisel aus 0,2457 g Ligninsäure 0,2443 g AgJ. Dies entspricht 18,65%  $CH_2OH$ .

Nach den Elementarformeln Langes und meiner Methoxylbestimmung versuchte ich folgende Formeln aufzustellen:

Alkoholalkalische Ligninsäure,  $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_{10}$

Ber.: C 60,88      Gef.: C 60,44

H 4,88            H 5,17

$CH_3OH$  13,53       $CH_3OH$  13,55

Alkoholalkalische Ligninsäure,  $C_{22}H_{17}(CH_3)_2O_{10}$

Ber.: C 61,16      Gef.: C 61,80

H 4,88            H 4,94

$CH_3OH$  13,59       $CH_3OH$  13,56

Die Formel von Lindsay und Tollens haben wir bereits oben angeführt.

Jeder Forscher erhält also wieder etwas anders zusammengesetzte Körper aus der Holzkubetana, je nachdem dasselbe mit kalter 78%iger Schwefelsäure, mit schmelzendem Kali oder mit eisender Bisulfatlösung behandelt wird. Offenbar entspricht keiner dieser Körper dem wirklichen Lignin, wie es im Holz vorhanden ist, sondern in allen Fällen haben wir es mit Umwandlungsprodukten zu tun. Ich stelle nun folgende Hypothese auf:

Das wahre Lignin des Holzes entspreche der Formel  $C_{22}H_{20}O_8$  oder, da es 2 Methoxygruppen enthält, der Formel  $C_{22}H_{18}(CH_3)_2O_8$ , wobei wir dahingestellt sein lassen, ob es in freier Form oder an Cellulose gebunden vorkomme.

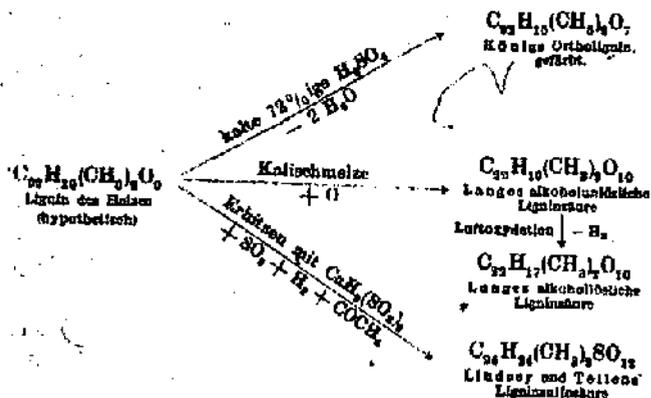
Aus diesem Lignin entstehe bei der Behandlung mit 78%iger Schwefelsäure unter Abspaltung von 2  $H_2O$  Königs gefärbtes Ortholignin,  $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_8$ .

Bei der Kaltschmelze entstehe aus dem Lignin durch Oxydation, Anlagerung O. Langes alkoholalkalische Ligninsäure,  $C_{22}H_{19}(CH_3)_2O_{10}$  und daraus durch weitere Oxydation, Abspaltung von  $H_2$ , die alkoholalkalische Säure  $C_{22}H_{17}(CH_3)_2O_{10}$ .

Beim Erhitzen von Lignin mit Calciumbisulfat resultiere durch Anlagerung von  $SO_3$  (vielleicht Bildung einer Sulfogruppe unter Verwendung einer Hydroxylgruppe)  $H_2$  und  $COCH_3$ , also Acetylierung, die Ligninsulfosäure von Lindsay und Tollens,  $C_{22}H_{24}(CH_3)_2SO_{17}$ . Die zur Acetylierung notwendige Essigsäure könnte durch irgendeine sekundäre Reaktion entstehen.

Wir können die Reaktionen durch folgendes Schema veranschaulichen:

Nachw. u. Beut. v. Methylalkohol, sein Vork. in Nahrungsmitteln usw. 81



In allen diesen Fällen handelt es sich um Holzlignin. Das Jutelignin von Cross, Bevan und Beadle,  $C_{17}H_{16}O_8$  bzw.  $C_{17}H_{14}(CH_3)_2O_8$ , scheint nicht in diese Reihe zu gehören, da es weniger Kohlenstoff enthält; es mag wesentlich anders zusammengesetzt sein. Wir glauben, daß Königs Ortholignin gefärbt, bei den verschiedenen Hölzern gleich, bei andern Ausgangsmaterialien aber verschieden zusammengesetzt sein kann.

Obgleich ich meine Ligninformel durchaus nicht für bewiesen halte, scheint es mir doch, daß sie mit keiner bekannten Tatsache im Widerspruch steht.

Einige eigene Versuche habe ich mit Königs Ortholignin gefärbt, vorgenommen. Der braune Körper ist vollständig unlöslich in Natronlauge, in Salzsäure und in Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird er in Langes Ligninsäure übergeführt. Erhitzt man Lignin mit starker Salpetersäure, so geht es unter Kohlensäureentwicklung großenteils in Lösung. Erhitzt man es mit schwacher Salpetersäure kurze Zeit, z. B. mit 5%iger Säure fünf Minuten lang, so geht nur wenig in Lösung; ein großer Teil ist dann in heißem Wasser löslich, die Hauptmenge ist in Wasser unlöslich, wohl aber bis auf geringe Spuren (wohl Oxide) mit dunkelbrauner Farbe in Natronlauge löslich. Mineralsäuren fällen die Verbindung aus der Lösung in Form von hellbraunen Flocken wieder aus. Die in Natronlauge lösliche Verbindung ist eine Säure. Man kann sie, wenn auch nicht sehr scharf, mit Natronlauge titrieren. 1 g der

Säure entsprechen ca. 3,47 cem n—NaOH. Der Methoxygehalt geht beim Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure stark zurück. Im Ausgangsmaterial wurden 16,1% Methylalkohol gefunden, im wasserlöslichen Reaktionsprodukt 4,52, im in Natronlauge löslichen 4,65%.

Es scheint, daß durch die Behandlung mit Salpetersäure hinter einander eine Reihe von Oxydationsprodukten entstehen, deren Beziehungen zum Ausgangsprodukt nicht leicht festzustellen sind, da fortdauernd Kohlensäure abgespalten wird.

Um die verschiedenen Bindungsformen des Methylalkohols in den Pflanzenfasern näher kennen zu lernen, haben wir zunächst Versuche mit Tannenholz ausgeführt. Nach dem Königen des Holzes mit Wasser, Alkohol und Äther ließ sich daraus mit verdünnter Natronlauge eine sehr kleine Menge Methylalkohol, kaum  $\frac{1}{100}$ %, abspalten. Dieser Anteil fällt unter den Begriff des Pektin-Methylalkohols. Es gelang uns aber nicht, die andere Komponente des Pektins, die Pektinsäure, nachzuweisen. Ebenso wenig gelang es, durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Säure, z. B. 1%iger Weinsäure bei 130°, Pektin aus dem Holz herauszulösen. Das durch schwache Natronlauge spaltbare Methoxyderivat kann also nicht mit dem Fruchtpektin identisch sein. Wir nennen es vorderhand Holzpektin, ohne dabei eine nähere Verwandtschaft mit dem Fruchtpektin als feststehend anzunehmen.

Der gesamte Methylalkohol läßt sich, wie bereits angedeutet, durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure abspalten. Da König die Anwesenheit verschiedener Lignine festgestellt hat und außerdem noch methoxylierte Cellulosen da sein können, war die Hoffnung berechtigt, durch geeignete Säurekonzentrationen vielleicht die eine oder andere dieser Verbindungen zu zerlegen, während die andern unverändert bleiben würden. Man führte deshalb folgende Versuchsreihe aus:

3 g des mit Alkohol und Äther vorbehandelten Holzes wurden zunächst mit Natronlauge in Reaktion gebracht, um den Pektin-Methylalkohol abzuspalten, genau neutralisiert und der Methylalkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde filtriert und das Filtrat durch 5 Minuten langes Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure, Verdünnen und Abdestillieren auf gebundenen Methylalkohol geprüft. Das pektinfreie

Holz wurde nun je zweimal hintereinander mit steigenden Konzentrationen an Schwefelsäure je 15 Minuten lang erhitzt und jeweils einerseits der dabei gebildete freie Methylalkohol bestimmt, andererseits in dem in Lösung gegangenen Anteil noch Einengen auf ein kleines Volumen mit 70%iger Schwefelsäure auf fest gebundenen Methylalkohol geprüft. Nach jeder Operation wurde auf der Nutsche abgesaugt, ausgewaschen, der Rückstand abgeschabt, in ein gewogenes Kölbchen gebracht, gewogen, um je nach dem Gewicht die zuzusetzende Schwefelsäuremenge zu berechnen. Dabei ließ sich natürlich nicht verhindern, daß jedesmal ein gewisser Anteil des Holzes an dem Filter kleben blieb, besonders bei den höheren Konzentrationen. Deshalb mußten die Werte bei den höheren Konzentrationen in steigendem Maße ganz beträchtlich zu niedrig ausfallen. Man fand folgende Zahlen:

Tabelle VIII.

Natronlaugebehandlung				mg CH <sub>3</sub> OH in 100 g Tannenholz				Summe
				freier CH <sub>3</sub> OH		gebundener CH <sub>3</sub> OH		
Destillat . . . . .				48,0	—		0	
Filtrat . . . . .				0	10,9			
Schwefelsäurebehandlung				1. Erhitzen		2. Erhitzen		Summe
Vol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vol. H <sub>2</sub> O	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Siedetemp. der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 724 mm	1.	2.	1.	2.	
1 + 9	18,0	18,0°	180°	4,8	0	58,4	14,0	72,2
2 + 8	28,8	28,8°	164°	15,2	0	22,0	5,2	42,8
3 + 7	39,3	39,3°	167°	4,8	7,4	0	0	12,2
4 + 6	49,4	49,4°	127°	21,3	8,4	—	—	26,6
5 + 5	58,9	58,9°	141°	48,4	31,6	—	—	85,0
6 + 4	64,3	64,3°	133°	560,8	291,0	—	—	761,6
7 + 3	70,7	70,7°	155°	888,0	0	—	—	888,8

Mit der 18%igen Schwefelsäure wird nur wenig Methylalkohol direkt in Freiheit gesetzt, 4,8 mg, während 87,4 mg in gebundener Form, also als Lignin oder Ligninderivat, in Lösung gehen und erst durch die Behandlung mit starker Säure ihren Methylalkohol abgeben. Bei der 28,8%igen Säure überwiegt auch noch der gebundene Methylalkohol. Bei der 39,3%igen Säure hingegen ist nur noch freier Methylalkohol zu finden. Das Lignin, das bei dieser Konzentration in Lösung geht,

gibt dabei gleichzeitig seinen Methylalkohol ab. Die Versuche mit den höheren Säurekonzentrationen haben zwar noch minimale Spuren scheinbar freien Methylalkohols in den Filtratzen der Destillationsrückstände ergeben: wir addieren sie aber zum freien Methylalkohol, da sie offenbar bei den Destillationen im Rückstand verblieben sind.

Man erhält den Eindruck, daß mehrere, mindestens zwei methoxylierte Körper vorhanden sein müssen, wovon der eine, wir wollen ihn Lignin I nennen, bereits durch 18%ige Schwefelsäure in erheblichem Maße, durch 33,2%ige nahezu ganz gelöst wird, der andere, Lignin II, bei diesen Säurekonzentrationen noch kaum angegriffen und erst durch ca. 60%ige Säure stark zersetzt wird; aber erst durch 70%ige Säure wird die Zersetzung vollendet. Der erstere Körper tritt gegenüber dem letzteren quantitativ stark zurück.

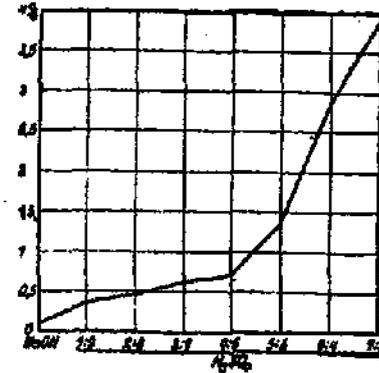
Es wurde eine weitere Versuchreihe mit einem andern, auf das feinste geraspelt und durch Seidengase gebetteten Tannenholz ausgeführt. Auch hier ging eine Alkoholextraktion voraus, um die Angreifbarkeit des Holzes durch die Reagenzien möglichst zu erleichtern. Man bestimmte diesmal den freien und den in gebundener Form in Lösung gegangenen Methylalkohol zusammen. Er wurde mit der 18%igen Säure 6mal hintereinander je 15 Minuten, mit den andern Konzentrationen 3mal erhitzt. Die Resultate sind in der Tabelle IX und in der Kurventafel II wiedergegeben.

Tabelle IX.

Notröhrchenbehandlung (Fektin)		Vol.		%		Methylalkohol	
Schwefelsäure	1 + 8	1.	Erhitzen				
"	"	2.	"	0,134	0,847	}	0,119
"	"	3.	"	0,085			
"	"	4.	"	0,020			
"	"	5.	"	0,027			
"	"	6.	"	0,018			
"	"	6.	"	0,018			
"	3 + 8	1.	"	0,044	0,101	}	
"	"	2.	"	0,048			
"	"	3.	"	0,014			

Tabelle IX (Fortsetzung).

Schwefelsäure	3 + 7	1.	Erhitzen	0,088	0,140
"	"	2.	"	0,022	
"	"	3.	"	0,022	
"	4 + 8	1.	"	0,053	0,086
"	"	2.	"	0,007	
"	"	3.	"	0,026	
"	5 + 5	1.	"	0,250	0,650
"	"	2.	"	0,067	
"	"	3.	"	0,318	
"	6 + 4	1.	"	0,649	1,586
"	"	2.	"	0,693	
"	"	3.	"	0,195	
"	7 + 3	1.	"	0,840	1,015
"	"	2.	"	0,142	
"	"	3.	"	0,033	



Kurventafel II.

Von den Auskochungen mit Schwefelsäure 1 + 9 ergibt die erste witzens am meisten, die übrigen progressiv abfallende Mengen Methylalkohol; aber auch mit der 8. Auskochung hat die Entwicklung noch nicht aufgehört; es mag sein, daß hier bereits die Zersetzung eines zweiten Lignins begonnen hat. Bis zu der Säurekonzentration 4 + 6 ist die Menge des abgespaltenen Methylalkohols noch gering, um mit der Konzentration 5 + 5 (ca. 57%) stark anzusteigen. Bei 6 + 4 entwickeln sich bereits sehr große Mengen des Alkohols.

und doch genügen 3 $\frac{1}{2}$  stündige Auskochen noch nicht einmal, um den Prozeß zu beendigen. Die dritte Auskochung gibt sogar einen bedeutend geringeren Wert als die beiden ersten. Die Säure 7 + 3 beendigt nun den ganzen Prozeß und zwar hauptsächlich schon mit der ersten Auskochung.

Auch durch diese Versuchreihe wird bestätigt, daß außer dem Holzpektin noch mindestens zwei methoxylierte Körper im Tannenholz vorhanden sind. Eine scharfe Trennung gelingt aber auf diese Weise nicht.

Für die endgültige Bestimmung des Lignin-Methylalkohols entschloß ich mich, 72%ige Schwefelsäure anzuwenden, also die Säure, die König benützt, um aus der Rohfaser die Cellulose herauszulösen, und 10 Minuten lang damit zu kochen. Die Säure ist also etwas konzentrierter als die bei den beiden Versuchereihen angewandete und wirkt daher schneller. Man könnte ja zwar nach den letzten Resultaten befürchten, 10 Minuten genügen nicht, um die Reaktion zu beendigen. Die Verhältnisse liegen aber bei der Bestimmung wesentlich günstiger. Nach dem Erhitzen mit Schwefelsäure lassen wir erhalten, setzen eine bestimmte Menge Wasser zu und destillieren das Volumen des zugesetzten ab. Dabei findet eine zweite Erhitzung statt. Es zeigte sich, daß das so behandelte Tannenholz seinen gesamten Methylalkohol abgegeben hatte. Bei Wiederholung der ganzen Operation mit dem Holzurückstand wurde im Enddestillat keine Reaktion mehr erhalten.

Die Schwefelsäure etwa noch stärker als 72%ig zu wählen schien bedenklich, da dabei eine Bildung von Methylschwefelsäure oder von Dimethylsulfat zu befürchten sein könnte. Es mußte überhaupt noch geprüft werden, ob durch Destillation von Methylalkohol mit 72%iger Schwefelsäure der Alkohol im Destillat quantitativ wieder gefunden wird. Die ersten Versuche in dieser Richtung verliefen ungünstig. Die Reaktion im Destillat war regelmäßig etwas schwächer als die eines Vergleichstypa. Man sagte sich nun, daß die Schwefelsäure vielleicht oxydierende Stoffe enthalten könnte, die einen Teil des Methylalkohols zerstörten. Es wurden deshalb Versuche unter Zusatz eines krystallischen Natriumsulfits vorgenommen. Von da an erhielt man quantitative Resultate. Da sich beim Erhitzen von vegetabilischen Produkten mit

72%iger Schwefelsäure stets schweflige Säure entwickelt, ist aber eine Oxydation durch Verunreinigungen der Schwefelsäure nicht zu befürchten.

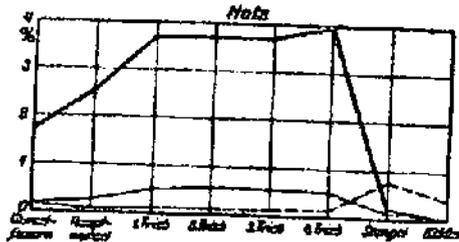
Weitere Versuche mit Tannenholz, die wir hier nicht genauer wiedergeben wollen, ergaben, daß durch Auskochen des Holzes mit mäßig starker, beispielsweise 40%iger Schwefelsäure methoxylierte Säuren entstehen, die durch Erhitzen mit Natronlauge in Lösung gehen und durch Mineralsäuren aus dieser Lösung als braune Flocken gefällt werden. Sie geben ihren Methylalkohol erst beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure, nicht aber mit Natronlauge, ab. Eine Reindarstellung dieser Säuren dürfte nicht leicht sein. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß der Körper identisch ist mit Langes durch die Kalischmelze aus Holz erhaltener Ligninsäure.

Es wurde nun die Verteilung der methoxylierten Körper in einer Holzpflanze untersucht, und zwar bestimmte man den Methylalkohol, der herrührt von Pektin (durch Natronlauge abspaltbar), von Lignin I (durch 40%ige Schwefelsäure) und von Lignin II (durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbar). Man wählte dazu eine an einer schattigen Halde gewachsene, im 5. Jahre stehende Esche von 131 cm Länge, die 36 cm lange Wurzel inbegriffen, und 87,6 g Gewicht. Sie wurde Ende April, also kurz nachdem der junge Trieb sich entwickelt hatte, dem Boden entnommen. Man untersuchte getrennt die Wurzelfasern, die Hauptwurzel, die verschiedenen Jahrestriebe, Stengel und Blattstiele und Blätter. Die Hauptwurzel und die Jahrestriebe mit Ausnahme des Jungtriebes wurden geschält und Holz und Rinde getrennt untersucht. Die Werte sind in der Tabelle X und in den graphischen Darstellungen III und IV wiedergegeben. Einerseits haben wir dieselben auf Prozent der Trockensubstanz berechnet, andererseits auf Prozent des Gesamt-methylalkohols.

Die Wurzelfasern und auch das Holz der Hauptwurzel sind ärmer an allen drei methoxylierten Körpern, als das oberirdische Holz. Letzteres erfährt an allen drei Bestandteilen eine geringe Zunahme nach den oberen, also jüngeren Teilen hin bis zum vorjährigen Holz. Dies ist auffällig, da man eher beim älteren Holz einen höheren Methoxylgehalt erwartet hätte. Unser Resultat erklärt sich dadurch, daß bei der erst kürzlich ausgetriebenen Pflanze in den obern Teilen des Stammes die

Tabelle X.

Pflanzenstelle	Holz				Rinde			
	% CH <sub>3</sub> OH aus der Trockensubstanz berechnet				% CH <sub>3</sub> OH aus der Trockensubstanz berechnet			
	Pektin	Lignin I	Lignin II	Gesamt-CH <sub>3</sub> OH	Pektin	Lignin I	Lignin II	Gesamt-CH <sub>3</sub> OH
Wurzelfasern	0,17	0,16	1,78	2,08	8,2	7,8	84,0	—
Hauptwurzel	0,18	0,27	2,56	2,95	4,1	9,1	86,8	0,83
1. Trieb, 5. Jahr	0,14	0,51	8,68	4,24	3,2	11,7	85,1	0,82
2. - 4. Jahr	0,18	0,52	8,67	4,41	3,8	10,8	83,3	0,50
3. - 3. Jahr	0,16	0,55	8,78	4,50	3,6	12,4	84,0	0,56
4. - 2. Jahr	0,17	0,51	4,00	4,68	3,8	10,9	85,5	0,80
5. - Stengel (Blattstiel)	0,78	0,12	0,18	1,06	71,7	11,3	17,0	—
5. - Blätter	0,41	0	0	0,41	100	0	0	—



..... Pektin.  
 - - - - - Lignin I.  
 ——— Lignin II.  
 Kurventafel III und IV.

abgelagerten Reservestoffe vorbringt, in den unteren aber noch erhalten sind. Die oberen Teile enthalten demnach neben der Rohfaser weniger Fremdkörper mehr, als die unteren. Diese Ansicht wird durch folgende Beobachtung gestützt. An mit Jod gefärbten Querschnitten konnte man im Wurzelholz eine beträchtliche Menge Reservestärke nachweisen: nach oben hin nahm sie immer mehr ab und war im letztjährigen Trieb ganz

verschwunden. Demnach scheint die eigentliche Holzsubstanz der verschiedenen Jahrgänge ziemlich genau denselben Methoxygehalt zu besitzen.

Die Rinde zeigt ein ganz anderes Verhältnis der methoxylierten Körper. Die Gesamtmenge ist bedeutend geringer als beim Holz. Während beim Holz der Methylalkoholgehalt des Pektins nur 3 bis 4% des gesamten ausmacht, der des Lignins I 9 bis 18% und der des Lignins II 84 bis 87%, so erreicht der Pektin-Methylalkoholgehalt der Rinde die Höhe von 30 bis 40% des gesamten. Absolut steigt er von der Wurzel zur Spitze ziemlich stark an; im Verhältnis zum Lignin schwankt er nicht stark. Das Verhältnis zwischen Lignin I und II ist in der Rinde ein ähnliches wie im Holz. Die Rinde der Hauptwurzel ist an allen drei methoxylierten Körpern bedeutend ärmer als die Rinde des Stammes. Bei den Wurzelfasern ließ sich natürlich Rinde und Holzteil nicht besonders verarbeiten. Ebensovienig war dies beim Jungtrieb möglich. Die Stengel und Blätter des Jungtriebes zeigen ein starkes Ansteigen des Pektins: es erreicht die Höhe des Rindenpektins. Lignin I und II sind aber darin nur in sehr geringer Menge vorhanden; auch macht hier das Lignin II nur das Anderthalbfache von Lignin I aus, während es in den übrigen Fällen stets ein Vielfaches davon betrug. Die Blätter endlich enthalten überhaupt kein Lignin mehr, wohl aber ziemlich viel Pektin.

Eine kleine Menge der methoxylierten Körper der Rinde muß aus dem Kork stammen, der die Rinde umgibt. In Fleckenkork fanden wir 2,87% Methylalkohol; davon waren 0,19% durch Natronlauge abspaltbar, rührten also wohl von Pektin her. Um eine weitere Trennung der methoxylierten Korbbestandteile zu versuchen, wurde folgendermaßen vorgegangen.

Fein gespaltener Kork wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde mit Wasser bei 2 Atmosphären Überdruck gedämpft und abgepreßt. Im schwach braunen Presssaft fand man nur 0,08% Methylalkohol, auf das Ausgangsmaterial berechnet. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert. Aus dem Auszug konnten Krystalle von Cerin isoliert werden, die sich als frei von Methoxyl erwiesen. Nun wurde der Extraktionsrückstand 40 Minuten lang mit 5%iger Natronlauge zum schwachen Sieden erhitzt, filtriert und der

Rückstand mit Wasser gründlich ausgeknetet und nachgewaschen. Aus der Lösung ließ sich mit Mineralsäure ein braunes, in der Kälte flockiges, in der Wärme dickflüssiges, wachsähnliches Säuregemisch fällen, welches 2,6% durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbaren Methylalkohol enthält. Dieses Säuregemisch war in Ammoniak (nur teilweise löslich): Der unlösliche Anteil, ein etwas gallertiger Körper, enthält 1,84% Methylalkohol. Der lösliche Anteil wurde mit Bariumchlorid versetzt und so eine Bariumfraktion mit 15,86% Barium und 3,38% Methylalkohol gefällt. Das Filtrat der Bariumsalze gab mit Salzsäure eine kolloidale Trübung; durch Zusatz von Ammonchlorid ließen sich hellbraune Flocken mit 1,73% Methylalkohol fällen. Das Filtrat dieser Fällung wurde ausgeäthert und so eine geringe Menge eines flüssigen Harzes mit 2,07% Methylalkohol gewonnen. Es scheint demnach, daß im Kork eine ganze Reihe verschiedener methoxylierter Säuren zugegen sind.

Der in Natronlauge unlösliche Korkrückstand betrug 14,4% des Ausgangsmaterials. Unter dem Mikroskop zeigte dieser Rückstand noch vollkommen die Korkstruktur. Phloroglucin und Salzsäure erzeugte eine deutliche Rotfärbung. Der Rückstand enthielt 4,76% Methylalkohol. Demnach ist im Kork auch eine gewisse Menge Lignin vorhanden, und zwar berechnet sich der Lignin-Methylalkohol zu ca. 25% des Gesamtmethylalkohols.

Ein weiteres Produkt, welches wir in den Kreis unserer Untersuchungen zogen, ist Heu. Durch die freundliche Vermittlung von Herrn Dr. Schenk, kantonal-berniecher Lebensmittelinspektor, und Herrn Prof. Dr. Burri, Vorstand der milchwirthschaftlichen Anstalt Liebefeld bei Bern, erhielt ich verschiedene Proben Heu, die eine mehr oder weniger starke Braunheugärung durchgemacht hatten. Es konnten an diesem Material die Veränderungen studiert werden, die an totem Pflanzengewebe in Bezug auf die methoxylierten Stoffe eintreten können.

Am 17. Oktober, nachdem der Versuch abgebrochen und der Heustock zum Teil abgedeckt und ausgebreitet worden war, wurden folgende Proben entnommen:

1. Normales Heu (von der Oberfläche des Heustocks).

2. Schimmriges Heu, etwas dunkler als das normale (aus einer tiefer liegenden Schicht).
3. Tief braunes Heu, entspricht der Hauptmasse des Heustocks.
4. Dunkelstes Heu, wurde besonders hervorgesucht.

Man bestimmte in allen Proben Wassergehalt, Asche und Methylalkohol in verschiedenen Bindungsarten. Das Braunheu Nr. 3 untersuchte man noch nach anderer Richtung.

Zur Vergleichung der Analysenzahlen schien mir die Berechnung auf die Trockensubstanz nicht zu genügen, da ja bei der Heugärung ein Substanzverlust eintritt und somit 100 g Trockensubstanz des unveränderten Heus einer geringeren Menge Braunheu entspricht. Die Berechnung auf gleiche Aschengehalte schließt diesen Fehler aus. Man rechnete die Analysenzahlen auf die Substanzmenge um, die dem Aschengehalt des normalen Heus entspricht.

Außer Gesamt-Methylalkohol und Pektin-Methylalkohol bestimmte man noch denjenigen von König's Ortholignin, gefärbt, also des Lignins, das in kalter, 72%iger Schwefelsäure unlöslich ist. Man ging aber noch etwas weiter. Schon König und Rupp geben an, daß ihr Ortholignin, gefärbt, gelegentlich teilweise löslich ist in Alkalien. Wir bestimmten auch diesen Anteil besonders und nennen ihn Ortholigninsäure, gefärbt. Er hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit Lange's Ligninsäure; ob eine Beziehung dazu besteht, wissen wir nicht. Es ist wahrscheinlich nicht der Fall. Aus der Differenz zwischen Gesamtlignin und Ortholignin, gefärbt, läßt sich noch der Methylalkohol des von König als Lignin, ungefärbt, bezeichneten, in 72%iger Schwefelsäure löslichen Anteils der methoxylierten Körper berechnen. Da unsere Versuche aber nicht an der Rohfaser, sondern am Heu selbst vorgenommen worden sind, sind die von König übernommenen Bezeichnungen mit einer gewissen Einschränkung aufzufassen.

Unsere Werte sind in der Tabelle XI wiedergegeben.

Der Pektin-Methylalkohol verschwindet bei der Heugärung nahezu vollständig. Wir haben dies auch nicht anders erwartet nach Analogie mit früheren Versuchen, bei welchen sich zeigte, daß das Pektin des Obstes bei der Fäulnis vollständig in Pektinsäure und Methylalkohol zerfällt. Da die Heugärung

Tabella XI.  
% Methylalkohol in verschiedenen Bindungsarten.

	Nr. 1 Normal- Heu %	Nr. 2 Schimm- Heu %	Nr. 3 Trocken- Heu %	Nr. 4 Dunkel- Heu %
Gesamt $\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	0,927	0,958	0,780	0,759
$\text{CH}_3\text{OH}$ des Pektins . . . . .	0,481	0,318	0,041	0,088
Differenz = $\text{CH}_3\text{OH}$ der Gesamtlignine	0,446	0,640	0,739	0,725
$\text{CH}_3\text{OH}$ des Ortholignins, gefärbt . . . . .	0,147	0,226	0,370	0,290
$\text{CH}_3\text{OH}$ der Ortholigninsäure, gefärbt . . . . .	0,147	0,187	0,160	0,149
$\text{CH}_3\text{OH}$ des Lignins, ungefärbt . . . . .	0,169	0,277	0,309	0,283

durch Mikroorganismen eingeleitet wird, war auch hier ein Zerfall des Pektins zu gewärtigen.

Der Gesamtmethylalkohol nimmt eigentümlicherweise nur verhältnismäßig schwach ab, lange nicht um so viel, wie dem Verlust an Pektin-Methylalkohol entspricht. Andererseits sehen wir, daß die Gesamtlignine ziemlich beträchtlich zunehmen, und zwar kommt diese Zunahme in erster Linie dem Ortholignin, gefärbt, in zweiter Linie dem Lignin, ungefärbt, zu. Der Gehalt an Ligninsäure ändert sich nicht.

Wir haben also das interessante Ergebnis, daß bei der Heugärung Lignin gebildet wird, bzw. daß eine Methoxylierung gewisser Körper stattfindet. Hand in Hand mit einer starken Abnahme des durch Natronlauge abspaltbaren geht eine ziemlich beträchtliche Zunahme des erst durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbaren Methylalkohols.

Suchen wir nun das Schicksal des Pektin-Methylalkohols etwas genauer zu erforschen und zwar an Hand von Versuchen mit dem Braunkheu Nr. 3. Diese Probe war in warmem Zustande aus der Mitte einer großen am Boden liegenden Heuporte entnommen und gleich in eine Flasche abgefüllt worden. Beim Auseinandernehmen des heißen Heustocks soll sich ein scharfer, durchdringender Geruch bemerkbar gemacht haben. Auch unsere Probe zeigte den Geruch noch ein wenig. Man vermutete die Anwesenheit von Oxydationsprodukten des Methylalkohols, Formaldehyd oder Ameisensäure, neben eventuell noch vorhandenem freiem Methylalkohol.

Ein Teil unseres Braunkheus wurde mit Wasser destilliert,

das Destillat geteilt, die eine Hälfte mit Silbernitrat und Natronlauge versetzt, um den eventuell vorhandenen Formaldehyd zu zerstören, und nochmals destilliert. In diesem Destillat ließ sich nach Denigès keine Spur Methylalkohol nachweisen. Die andere Hälfte wurde ohne Zerstörung des Aldehydes geprüft. Es entstand eine äußerst schwache Farbenreaktion, die 0,7 mg Formaldehyd in 100 g Heu entsprach. Unveränderter Methylalkohol war also nicht, Formaldehyd nur in minimalen Spuren zugegen.

Ein positives Resultat lieferte jedoch die Prüfung auf Ameisensäure. Ihr muß der scharfe Geruch des heißen Braunkheues zugeschrieben werden. Man destillierte das Heu mit Wasserdampf und titrierte das Destillat. Dann konzentrierte man es und bestimmte in einem Teil durch mehrstündiges Erhitzen mit Sublimat die Ameisensäure. In dem Rest wurde die Ameisensäure mit Chromsäure oxydiert, die übrigen flüchtigen Säuren auf Wasserdampf abdestilliert, in die Bariumsalze übergeführt und ihr Bariumgehalt bestimmt. Man fand 52,18% Ba, während sich für Essigsäure 63,84% berechnet. Die flüchtigen Säuren bestehen somit neben Ameisensäure zum größten Teile aus Essigsäure. Es ergaben sich, auf die Trockensubstanz berechnet, 0,392% Ameisensäure und 1,06% Essigsäure. Auf das Normalheu bezogen, macht dies 0,390% Ameisensäure.

Der Pektin-Methylalkoholgehalt ist bei der Braunkheubildung von 0,481 auf 0,041% heruntergegangen; er hat also um 0,440% abgenommen. Dies würde 0,683% Ameisensäure entsprechen. Die Gesamtzunahme des Methylalkohols beträgt  $0,927 - 0,720 = 0,167\%$  entsprechend 0,240% Ameisensäure. Da die gefundene Ameisensäuremenge geringer ist als die aus dem Pektin-Methylalkoholverlust berechnete, könnte man vermuten, daß ein Teil des aus dem Pektin frei werdenden Methylalkohols nicht oxydiert, sondern zu weiteren Methoxylierungen, zur Ligninbildung verwendet werde. Beweisen läßt sich eine solche Vermutung nicht, da wir nicht wissen, ob unsere Heuprobe zur Zeit der Untersuchung noch die gesamte, aus ihr entstandene Ameisensäure enthält oder ob vielleicht ein Teil entwichen war.

Die hier aufgeworfene Frage ist jedenfalls von großem theoretischem Interesse, weil ihre Bejahung vielleicht dazu

führen könnte, auch für die Entstehung des Lignins in der lebenden Pflanze dem Pektin eine vermittelnde Rolle zuschreiben. Jedenfalls scheinen unsere an der Esche gemachten Erfahrungen (siehe oben) nicht gegen eine solche Möglichkeit zu sprechen, da aus dem pektinreichen, nahezu ligninfreien, frischen Stengel pektinarmes, ligninreiches Holz entsteht. Diese Verhältnisse sind indessen noch weit davon entfernt, abgeklärt zu sein. Wir können gegenwärtig nur feststellen, daß bei der Heugärung der aus Pektin abgespaltene Methylalkohol veratmet und an seine Stelle Ameisensäure tritt und daß anderer als der Lignin-Methylalkohol veratmet.

Dieselben Bindungsarten des Methylalkohols, die wir im Heu bestimmt haben, wurden nun auch in einigen andern, unter sich recht verschiedenen Produkten bestimmt, in Tannenholz, Jute, Weizenkleie, Flaschenkork und Kartoffelschalen, wobei wieder nicht die Rohfaser, sondern das Pflanzenmaterial selbst verarbeitet wurde. Neben dem Methylalkohol geben wir auch den Gehalt an Pektin (berechnet durch Multiplikation des Pektin-Methylalkohols mit 10), an Ortholignin, gefärbt, und an Ortholigninsäure, gefärbt, an. Die Kartoffelschalen wurden zur Entfernung der Stärke mit angesäuertem Wasser einige Zeit gekocht und mit viel Wasser gründlich ausgewaschen und dabei von Hand mechanisch gereinigt. Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle XII zusammengestellt.

Der Pektin Gehalt ist überall gering. Bei Tannenholz macht

Tabelle XII.

	Tannenholz	Jute	Weizenkleie	Flaschenkork	Kartoffelschalen
	%	%	%	%	%
Gesamt-Methylalkohol	4,25	3,89	0,54	3,87	2,40
OH, OH des Pektins	0,11	0,08	0,08	0,19	0,37
„ „ Gesamt-Lignin	4,14	3,81	0,46	3,68	2,03
„ „ Ortholignin, gefärbt	4,15	3,50	0,060	1,31	1,23
„ „ der Ortholigninsäure, gefärbt	0	0	0,060	0,08	0,38
„ „ des Lignins, ungefärbt	0,11	1,00	0,50	0,04	0,63
Gehalt an Pektin	1,1	0,0	0,8	1,9	3,7
„ „ Ortholignin, gefärbt	31,37	0,08	4,80	31,29	18,64
Dessen Methylalkoholgehalt	10,18	16,80	1,31	5,77	6,61
Gehalt an Ortholigninsäure, gefärbt	0	0	1,30	18,77	18,70
Dessen Gehalt an Methylalkohol	—	—	2,11	2,88	2,91

das Ortholignin, gefärbt, den Hauptbestandteil des Gesamt-Lignins aus, während bei Jute auch das Lignin, ungefärbt, stark vertreten ist. Nun ist aber in diesem Lignin, ungefärbt, das gesamte Methoxyl der  $\beta$ -Cellulose der Jute vorhanden, wodurch ein viel zu hoher Lignin-Methylalkoholgehalt vorgetäuscht wird. Beide Produkte, Holz und Jute, sind frei von Ligninsäure. Bei Weizenkleie tritt das Ortholignin, gefärbt, ganz zurück. Nahezu die Gesamtheit der methoxylierten Körper ist hier in kalter, 72%iger Schwefelsäure löslich. Bei Kork hatten wir in den weiter oben beschriebenen Versuchen 14,4% unlöslichen Rückstand gefunden. Die kalte 72%ige Schwefelsäure hinterläßt einen 2 $\frac{1}{2}$ mal größeren Rückstand. Auch nachdem derselbe mit heißer Natronlauge behandelt worden ist, macht er noch 31,88% des Ausgangsmaterials aus. Dieses Ortholignin, gefärbt, enthält noch einen großen Teil der Ester des Korka. Starke kalte Schwefelsäure greift den Kork also nur ungenügend an. Bei Kartoffelschalen liegen die Verhältnisse natürlich ganz analog; die Zahlen sind auch ziemlich ähnlich.

Aus der Gesamtheit unserer bisherigen Versuche ergibt sich, daß in den pflanzlichen Materialien eine große Anzahl von methoxylierten Körpern vorhanden sein müssen. Je nach dem Ausgangsmaterial und je nach dem Verfahren, das wir anwenden, können wir aus den einen oder andern dieser Verbindungen den Methylalkohol abspalten. Ein geringer Teil läßt sich in der Regel mit Natronlauge in Freiheit setzen; in gewissen Fällen gehen Methoxylderivate durch Natronlauge in Lösung, ohne ihren Methylalkohol zu verlieren, in andern Fällen erfolgt dies erst nach vorhergehender Behandlung mit kalter 72%iger Schwefelsäure, wieder in andern Fällen nach dem Kochen mit 40%iger Schwefelsäure. Mit steigenden Säurekonzentrationen lassen sich hintereinander verschiedene Methoxylderivate herauslösen; bei den schwächeren Konzentrationen bleibt ihr Methoxylgehalt teilweise erhalten, bei den stärkeren wird er abgespalten.

Wir haben nun in einer größeren Anzahl von Gewürzen und von andern Pflanzenteilen, hauptsächlich solchen, die als Gewürzverfälschungsmittel in Betracht fallen, sowohl den genannten, durch 72%ige Schwefelsäure abspaltbaren, als auch den durch Natronlauge abspaltbaren Methylalkohol (= Pektin-

Tabelle XIII.

Gesamtes Gehalt an Gesamtmethylalkohol, Pektin- und Ligala-Methylalkohol

Nr.	Herkunft	% Gesamt- CH <sub>3</sub> OH	% Pektin- CH <sub>3</sub> OH	% Ligala- CH <sub>3</sub> OH	
<b>A. Unterirdische Organe.</b>					
1	Ingwer, Zingiber officinale Roscoe	Bengalen	0,83	0	0,87
2	"	Cochin	0,99	0,01	0,97
3	"	Japan	0,11	0,01	0,10
4	"	"	0,10	0,01	0,09
5	Zitrus, Citrus Zedoaria Roscoe	"	0,10	0,01	0,09
6	Galgant, Galanga officinarum Haussk.	"	0,78	0,02	0,71
7	"	"	0,72	0,02	0,70
8	"	"	0,80	0	0,80
9	Süßholz, Glycyrrhiza glabra L.	"	0,83	0,18	0,85
<b>B. Rinde.</b>					
10	Ceylon-Zimt, Cinnamomum Ceylanicum	Ceylon	2,15	0,84	1,81
11	"	"	1,70	0,21	1,51
12	"	"	2,55	0,29	2,37
13	"	"	3,39	0,29	3,06
14	"	"	1,81	0,24	1,87
15	"	"	1,78	0,38	1,47
16	"	"	2,19	0,80	1,89
17	"	"	0,88	0,27	0,99
18	"	"	2,88	0,58	2,10
19	"	"	1,74	0,38	1,51
20	"	"	1,30	0,44	1,12
21	Ceylon Chips, Ceylonzimbärfelle	"	1,60	0,29	1,74
22	"	"	2,11	0,34	1,87
23	Chinesischer Zimt, Cinnamomum Cassia Bl.	China	0,89	0,89	0,68
24	"	"	1,89	0,89	0,89
25	"	"	1,84	0,81	0,89
26	"	"	1,89	0,82	1,84
27	"	"	1,49	0,89	1,17
28	"	"	1,89	0,84	1,84
29	Hokkaido, Cassia lignea	Japan	0,78	0,11	1,84
30	Sehr schätzbarer Zimt, frei von Zimtaldehyd	"	0,08	0,18	1,86
<b>C. Blätter und Erbsen.</b>					
31	Dill, Anethum graveolens (Pulver)	"	1,19	0,69	0,88
32	Estragon, Anethum graveolens	"	1,35	0,62	0,88
33	Majoran, Majorana hortensis Koch	"	1,14	0,41	0,78
34	Thymian	"	0,64	0,49	0,80
35	Lebensbitter, Laurus nobilis L.	"	1,17	0,19	1,01
36	"	"	1,24	0,08	1,16

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Nr.	Herkunft	% Gesamt- CH <sub>3</sub> OH	% Pektin- CH <sub>3</sub> OH	% Ligala- CH <sub>3</sub> OH	
<b>D. Blüten und Blütenanteile.</b>					
37	Gewürnelken, Coryophyllus aromaticus L.	Siam	0,88	0,41	0,27
38	"	"	0,78	0,54	0,24
39	"	"	0,93	0,55	0,88
40	"	Ambon	0,82	0,48	0,14
41	"	"	0,68	0,86	0,82
42	Zimtblüten, Cinnamomum Cassia Bl.	China	0,71	0,48	0,28
43	Safran, Crocus sativus	Spanien	0,60	0,50	0,10
<b>E. Früchte.</b>					
44	Storacee, Illium asiaticum L.	China	2,37	0,89	1,98
45	"	"	2,60	0,46	2,14
46	"	Japan	1,41	0,27	1,14
<b>F. Früchte.</b>					
47	Vanille, Vanilla planifolia And. Kleine Frucht	"	0,61	0,14	0,47
48	"	"	0,58	0,10	0,49
49	"	Réunion	0,62	0,08	0,55
50	"	"	0,67	0,12	0,55
51	"	"	0,72	0,18	0,59
52	"	"	0,72	0,13	0,60
53	"	"	0,76	0,14	0,62
54	Kardamom, Elettaria major	Ceylon	0,17	0,05	0,12
55	"	Malabar	0,10	0,06	0,04
56	"	"	0,15	0,05	0,10
57	Schwarzer Pfeffer, Piper nigrum L.	Batavia	0,77	0,07	0,70
58	"	Java	0,79	0,06	0,78
59	"	Tellichéry	0,85	0,15	0,70
60	"	"	0,84	0,17	0,77
61	"	Singapore	0,81	0,05	0,86
62	"	Lampung	0,76	0,06	0,70
63	"	Alexandria	0,85	0,24	0,71
64	"	Malabar	0,87	0,10	0,47
65	"	"	0,52	0,01	0,51
66	Weißer Pfeffer, Piper album	Indien	0,24	0,05	0,19
67	"	Singapore	0,28	0,08	0,25
68	"	"	0,26	0,17	0,19
69	"	Manila	0,19	0,06	0,18
70	"	"	0,24	0,05	0,19
71	"	"	0,28	0,19	0,09
72	"	Panang	0,24	0,18	0,11
73	"	"	0,21	0,04	0,17
74	Langer Pfeffer, Piper longum L.	"	0,15	0,01	0,14
75	"	"	0,37	0,15	0,22
76	Phoron, Nelkenpfeffer, Pimenta officinalis Berg	Mexiko	0,15	0,29	1,46
77	"	Jamaika	0,17	0,31	1,46

) Die Bourbon-Vanillen sind verwechelt worden; die Pektin- und Ligala-Methylalkoholgehalte wurden deshalb willkürlich angenommen.

Tabelle XIII (Fortsetzung).

Nr.	Herkunft	Gesamt- CH <sub>3</sub> OH %	Pektin- CH <sub>3</sub> OH %	Lignin- CH <sub>3</sub> OH %	
78	Paprika, span. Pfeffer, <i>Capicum an- nuum</i> L. (Pulver)	0,73	0,32	0,41	
79	" mild, wohl Rosenpaprika	1,09	0,51	0,58	
80	Cayennepfeffer, <i>Capicum frutescens</i> L.	1,20	0,33	0,97	
81	Wacholderbeeren, <i>Juniperus commu- nis</i> L.	Schweden	1,03	0,35	0,78
82	Kümmel, <i>Carum Carvi</i> L.	Holland	0,45	0,14	0,31
83	"	"	0,31	0,13	0,08
84	"	"	0,38	0,08	0,18
85	Anis, <i>Pimpinella Anisum</i> L.	Spanien	0,38	0,15	0,21
86	"	"	0,41	0,11	0,30
87	"	"	0,48	0,14	0,34
88	Fenchel, <i>Foeniculum officinale</i> Ad.	"	0,31	0,13	0,38
89	Koriander, <i>Coriandrum malivum</i> L.	"	1,77	0,17	1,60
90	"	"	1,98	0,15	1,83
91	"	"	2,01	0,11	1,90
F. Samen.					
92	Weißer Senf, <i>Sinapis Brassicae</i> alba	"	0,11	0,07	0,04
93	"	"	0,18	0,08	0,08
94	Schwarzer Senf, <i>Sinapis nigra</i> L.	"	0,18	0,07	0,09
95	"	"	0,17	0,09	0,09
96	Muskatnuß, <i>Myristica fragrans</i> Host	Banda	0,18	0,05	0,11
97	"	"	0,18	0,08	0,10
98	"	"	0,18	0,08	0,13
99	"	"	0,18	0,07	0,12
100	"	Java	0,32	0,08	0,16
101	"	"	0,11	0,06	0,18
102	"	"	0,32	0,07	0,15
103	" lange, Papay-Muskatnuß Samenmantel.	"	0,14	0,05	0,09
104	Musch, <i>Myristica fragrans</i> Host	Banda	0,55	0,24	0,31
105	"	"	0,32	0,37	0,35
106	"	"	0,57	0,28	0,31

Tabelle XIV.

Gewürzverfälschungsmittel, Gehalt an Gesamtmethy-  
lalkohol, Pektin- und Lignin-Methylalkohol.

Nr.	Gesamt- CH <sub>3</sub> OH %	Pektin- CH <sub>3</sub> OH %	Lignin- CH <sub>3</sub> OH %	Nr.	Gesamt- CH <sub>3</sub> OH %	Pektin- CH <sub>3</sub> OH %	Lignin- CH <sub>3</sub> OH %
I. Süßholzwurzel.				9. Getreide.			
1	0,00	0,00	0,00	4	0,18	0,00	0,18
2	0,00	0,00	0,00	5	0,18	0,00	0,18
3	0,00	0,00	0,00				

Tabelle XIV (Fortsetzung).

Nr.	Gesamt- CH <sub>3</sub> OH %	Pektin- CH <sub>3</sub> OH %	Lignin- CH <sub>3</sub> OH %	Nr.	Gesamt- CH <sub>3</sub> OH %	Pektin- CH <sub>3</sub> OH %	Lignin- CH <sub>3</sub> OH %
6	0,03	0	0,03	33	2,03	0,02	2,01
7	0,06	0,08	0,08	34	2,44	0,02	2,42
8	0,06	0	0,06	7. Schalen und Kerne.			
9	0,09	0,07	0,02	35	5,58	0,24	5,34
10	0	0	0	36	3,21	0,18	3,03
8. Leguminosen.				37	3,88	0,30	3,58
11	0,06	0,08	0,02	38	2,45	0,50	1,95
12	0,08	0,07	0,01	39	0,79	0,43	0,36
13	0,18	0,28	—	40	0,14	0,03	0,11
4. Blüten und Blätter.				41	5,99	0,10	5,89
14	0,78	0,51	0,27	8. Stiele.			
15	0,48	0,19	0,30	42	3,25	0,89	2,36
16	1,38	1,11	0,27	43	1,50	0,48	1,02
5. Ölprotskuchen und andere Fettmittel.				44	1,44	0,43	1,01
17	0,45	0,14	0,31	9. Hölzer.			
18	0,34	0,02	0,32	45	4,54	0,03	4,51
19	0,30	0,13	0,17	46	4,90	0,03	4,87
20	0,25	0,15	0,10	47	3,32	0,04	3,28
21	0,26	0,24	0,02	48	5,78	1,81	3,97
22	0,13	0,18	—	49	3,77	0,07	3,70
23	0,12	0,01	0,11	10. Wurzeln.			
24	0,25	0,04	0,21	50	1,52	0	1,52
25	0,52	0,04	0,48	51	0,88	0,18	0,69
26	0,19	0,02	0,17	11. Tierische Stoffe.			
27	0,49	0,08	0,41	52	0	0	0
28	0,18	0,27	—	53	0	0	0
29	1,25	0,69	0,56	12. Giftige Ver- wechslungs- produkte.			
30	0,97	0,15	0,82	54	0,43	0,12	0,31
6. Kleien und Spalen.				55	1,41	0,27	1,14
31	0,40	0,04	0,36				
32	0,99	0,09	0,90				

Methylalkohol bestimmt. Aus der Differenz ergibt sich dann der Lignin-Methylalkohol. Die Tabellen XIII und XIV geben diese Zahlen wieder.

Es geht aus unserer Bestimmungsmethode hervor, daß wir unter Lignin-Methylalkohol den Methylalkohol aller nicht süß-

\*) Siehe weitere Proben Kakaochalen in Tabelle XV.

tigen, in Alkohol und Äther unlöslichen Methoxyderivate, nämlich des Pektins, verstehen. Es können also gelegentlich Kork, methoxylierte Cellulose, methoxylierte Säuren u. a. m. dabei sein. Andererseits ist in dem Pektin-Methylalkohol auch der des Holzpektins inbegriffen.

Die unterirdischen Organe sind arm an Pektin und Lignin. Wir haben dies ja schon weiter oben am Beispiel der untersuchten Kacke festgestellt. Unter den Zimtrinden sehen wir einen deutlichen Unterschied zwischen Ceylonsimt und chinesischem Zimt. Ceylonsimt gibt höhere Lignin- und niedrigere Pektinwerte als chinesischer Zimt. Ceylonschips unterscheidet sich nicht deutlich von Ceylonsimt. Der japanische Holzsimt hat einen sehr hohen Lignin- und einen sehr niedrigen Pektin-gehalt. Bei den Blättern und Kräutern halten sich Pektin und Lignin ungefähr die Waage außer bei Lorbeer, wo das Lignin stark überwiegt. Die Blüten und Blütenteile zeichnen sich durch hohen Pektin- und niedrigen Ligningehalt aus. Der Fruchtstand *Sternanis* zeigt einen hohen Lignin- und ziemlich niedrigen Pektin-gehalt. *Illicium religiosum* scheint an beiden Bestandteilen ärmer zu sein; dies müßte aber noch an weiteren Proben erhärtet werden, wenn man darauf etwa eine Unterscheidung gründen wollte. Bei den Früchten überwiegt meist der Ligningehalt; doch ist auch er im allgemeinen recht niedrig, außer etwa bei Piment und Koriander. Schwarzer Pfeffer zeigt durchweg bedeutend mehr Lignin als weißer, während im Pektin-gehalt kein deutlicher Unterschied zu sehen ist. Sehr arm an beiden Komponenten sind die Samen. Der Samenmantel, Macis, ist ziemlich pektinreich und enthält eine nahezu gleich große Menge Lignin.

Unter den Gewürzverfälschungsmitteln sind die Stärke- und Getreidesorten und die Leguminosen frei oder arm an Methoxyl. Die Blüten und Blätter verhalten sich verschieden; sehr pektinreich sind hier die Zwiebelchalen. Die Ölpreßkuchen sind wieder methoxylarm; bei einigen Futtermitteln (Weizenanzmahlen, Reinfuttermehl) tritt ein gewisser Lignin-gehalt hervor. Reich an Pektin ist Obstrostermehl. Unter den Kleien und Spelzen treffen wir Ligninarme und sehr Ligninreiche Sorten, wie Reis- und Hirzspelzen; der Pektin-gehalt ist überall sehr gering. Schalen und Kerne weisen gelegent-

lich außerordentlich hohe Ligningehalte auf, welche sogar die der Hölzer übertreffen (Walnußschalen, Olivenkerne) oder ihnen nahestehen (Haselnuß- und Mandelschalen). In anderen Fällen sind die Gehalte wieder sehr gering (Kakaochalen, Dattelnkerne). Die Stiele zeigen einen ziemlich hohen Lignin-gehalt, aber auch einen verhältnismäßig hohen Pektin-gehalt. Bei den Hölzern ist der hohe Ligningehalt selbstverständlich. Birnenholz ist daneben auch verhältnismäßig pektinreich. Es mag ein Zusammenhang zwischen dem Pektin des Fruchtbaumholzes und der Früchte bestehen. Wurzeln sind wieder ziemlich arm an Methoxyl; ganz frei davon sind die untersuchten tierischen Produkte, Gelatine und Rindfleisch.

Unsere Zahlen sind geeignet, bei der Gewürzanalyse da und dort gute Dienste zu leisten, besonders wo es sich um Verfälschung mit stark verholzten Stoffen oder mit Mehlen und Stärkemehlen handelt. Die erste Rolle bei der Gewürzuntersuchung wird ja nach wie vor das Mikroskop spielen. Ist aber mit seiner Hilfe der Nachweis einer Verfälschung gelungen, so wird man sich unter Umständen der Methoxylbestimmung bedienen können, um seine Menge annähernd festzustellen.

In drei Fällen, bei Bohnenmehl, Kopa und Eichelmehl haben wir etwas höhere Werte für Pektin- als für den Gesamt-methylalkohol gefunden. Es liegt hier ein Fehler vor und zwar vermutlich in der Bestimmung des Gesamt-methylalkohols. Bei sehr geringen Gehalten ist diese Bestimmung etwas weniger genau als diejenige des Pektin-Methylalkohols, offenbar, weil bei dem 10 Minuten langen Sieden mit der starken Schwefelsäure einige Tropfen überdestillieren und dabei gelegentlich eine Verdunstung eintreten kann trotz der Vorsichtsmaßregel, die wir dagegen anwenden.

Die Lignin-Methylalkoholgehalte sind aus der Differenz gewonnen worden. Wir sind so vorgegangen, weil wir die Pektin-gehalte ungefähr ein Jahr früher bestimmt hatten als die Lignin-gehalte. Wo die Lignin-gehalte sehr gering sind, ist es jedoch vorzuziehen, in der gleichen Probe zuerst den Pektin-Methylalkohol zu bestimmen, darauf die Probe zu filtrieren, auszuwaschen, zu trocknen und nun die Abspaltung des Methoxyls durch 72%ige Schwefelsäure zu besorgen. Wir sind so

vorgegangen bei den in der Tabelle XV aufgeführten Bestimmungen in Kakao und Kakaoschalen. Da das Auswaschen mit Wasser nach der Natronlaugebehandlung recht schwierig war, wurde das Material auf der Nutsche zuerst mit heißem Alkohol und mit Äther, dann erst mit Wasser ausgewaschen.

Die verwendeten Materialien sind uns vor Jahren von der Firma Suchard in Neuenburg in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt worden. Wir haben die Kakaobohnen selbst sorgfältig geschält und das Innere in zerstoßenem, die Schalen in gemahlenem Zustande verwendet. Die Zahlen beziehen sich nicht etwa auf fettfreie Substanz, sondern auf das unveränderte Material. Da die Ligningehalte der Bohnen sehr gering sind, geben wir die Werte auf drei Dezimalen an.

Tabelle XV.

	Kakaobohnen		Kakaoschalen	
	% Pektin- CH <sub>3</sub> OH	% Lignin- CH <sub>3</sub> OH	% Pektin- CH <sub>3</sub> OH	% Lignin- CH <sub>3</sub> OH
1. Caracaré . . .	0,108	0,008	0,531	0,099
2. Arriba supérieur	0,110	0,006	0,575	0,108
3. Carupano . . .	0,112	0,008	0,600	0,091
4. Porto Cabello .	0,108	0,010	0,515	0,088
5. St. Thomé . . .	0,106	0,006	0,586	0,092
6. Para . . . . .	0,102	0,006	0,721	0,112
7. Acara . . . . .	0,110	0,008	0,742	0,139

In Kakaoeizen (Sorte unbekannt) wurde gefunden:

Pektin-Methylalkohol . . . . . 0,105%

Lignin-Methylalkohol . . . . . 0,014%

Man könnte daran denken, an Hand dieser Zahlen den Schalengehalt von Kakao und Schokolade zu bestimmen, und zwar würden sich die Werte für Lignin-Methylalkohol besser eignen als diejenigen für Pektin-Methylalkohol. Die Methode dürfte vielleicht bessere Resultate geben als die meisten bisher vorgeschlagenen; befriedigen kann sie aber doch nicht ganz, da leider die Bohnen nicht völlig frei von Lignin-Methylalkohol sind. Bei der Umrechnung auf fettfreie Trockensubstanz würden die Werte für die Bohnen etwa um das Doppelte ansteigen, diejenigen für die Schalen aber nur um ein Weniges; das Ver-

hältnis wäre also weniger günstig, als es nach unserer Tabelle den Anschein hat.

Zum Schluß sei unsere Bestimmungsmethode des genaueren beschrieben. Für die Bestimmung des Pektin-Methylalkohols verweise ich auf das weiter oben Gesagte (S. 68).

Je nach dem zu erwartenden Methoxygehalt werden 0,2 bis 0,5 g feingemahlene Substanz verwendet. Gewürze und fettreiche Nahrungsmittel werden auf einem Faltenfilter 4mal mit starkem Alkohol und 3mal mit Äther ausgezogen und im Trockenschrank getrocknet. Das extrahierte Material wird in einem 800 bis 400 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm 72%iger Schwefelsäure übergossen, der Kolben mit einem senkrechten Kühler verbunden, dessen Mündung in ein als Vorlage dienendes, gewogenes, graduiertes Reagenaglas taucht und der Zwischenraum zwischen Mündungrohr und Reagenaglas mit nicht entfetteter Watte verstopft, um Verluste durch Verdunstung zu vermeiden. Kühler und Reagenaglas werden mit Wasser befeuchtet; letzteres trägt Marken bei 6,10, 16,2 und 25 ccm. Man erhitzt nun den Kolben und hält die Flüssigkeit 10 Minuten lang in ganz schwachem Sieden; dabei sollen nicht mehr als 1 bis 2 ccm überdestillieren. Von Zeit zu Zeit schwenkt man den Kolben etwas um, damit allfällige durch das meist eintretende Schäumen am Rand heraufgestiegene Teilchen wieder heruntergeschwemmt werden. Zum Schluß läßt man abkühlen, gibt in einem Guß 25 ccm Wasser hinzu, setzt den Pfropfen mit dem Verbindungsrohr sogleich wieder auf und destilliert 25 ccm ab. Das Destillat wird in einen frischen Kolben gebracht, mit ca. 1 ccm Wasser nachgespült, mit Natronlauge (1 + 2) unter Zusatz eines Stückchens Lackmuspapier alkalisch gemacht und wieder durch den inzwischen ausgespülten Kühler in dasselbe Reagenaglas destilliert, bis ca. 16,2 ccm übergegangen sind. Bei sehr geringen Methoxygehalten folgen noch 1 bis 2 Anreicherungsdestillationen, wobei man bei der ersten 10, bei der zweiten 6 ccm übergehen läßt. Das Enddestillat wird gewogen und colorimetrisch geprüft, wie bei der Bestimmung des Pektin-Methylalkohols angegeben worden ist.

Durch Subtraktion des Pektin-Methylalkohols vom Gesamt-methylalkohol erhält man den Methylalkohol des Lignins. Will man beide Bindungsarten des Methylalkohols in derselben Probe

bestimmen, was bei sehr geringen Ligningehalten zu empfehlen ist, so wird der nach Bestimmung des Pektins erhaltene Destillationsrückstand abgeseugt, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und der Schwefelsäuredestillation unterworfen.

### 1. Das Verhalten des Pektin-Methylalkohole im Organismus.

Nachdem nun festgestellt ist, daß Pektin erhebliche Mengen Methylalkohol in veresterter, äußerst leicht abspaltbarer Form enthält, wissen wir, daß wir diesen in größerer Dosis unweifelhaft giftigen Körper täglich mit manchen unserer Speisen, mit den grünen Gemüsen, den Rüben- und Kohlarten, sowie mit allen Früchten einnehmen. Daß dadurch kaum irgendwelche Gesundheitstörungen auftreten dürften, lehrt die Erfahrung.

Die Frage nach dem Verbleibe des Methylalkohols im Organismus legt uns folgende Möglichkeiten nahe. Entweder verläßt der Methylalkohol in den Fäkalien mit dem unverdauten Pektin oder mit einem seiner Spaltungstücke den Darm, oder aber er wird im Magen oder Darm abgespalten und entweder im Organismus verbrannt oder mit dem Harn ausgeschieden.

Um die erste Möglichkeit zu prüfen, wurden zwei Meerschweinchen zwei Tage lang ausschließlich mit Rüben gefüttert. Ihre Fäkalien wurden kurze Zeit mit verdünnter Natronlauge behandelt, mit Schwefelsäure angesäuert, destilliert, das Destillat in bekannter Weise gereinigt und auf 3 ccm konzentriert und auf Methylalkohol geprüft. Es ließ sich kein solcher nachweisen. Somit wird der Methylalkohol, der in Form von Pektin eingenommen wird, nicht mit den Fäkalien ausgeschieden.

Es ist übrigens schon von voraberein wahrscheinlich, daß der Methylalkohol des Pektins im Organismus abgespalten wird, obschon Pektin nach der Literatur für unverdaulich angesehen wird. Für die Beköst ergibt sich dies durch die Anwesenheit der Pektase, für die gekochte Nahrung ist eine Spaltung angesichts der Alkaliempfindlichkeit des Pektins durch die Alkalien des Darmes gegeben.

Um die Möglichkeit des Vorkommens von Methylalkohol im Harn zu prüfen, wurde einen Tag lang nur von pektin-

reicher Nahrung, und zwar ausschließlich von Äpfeln, gelebt und der während dieses Tages und der darauffolgenden Nacht ausgeschiedene Harn gesammelt und untersucht. Es wurden 30 Äpfel (die bekannte Bernersorte „Surgrauoch“) im Gewicht von 1685 g verzehrt. Der Trockensubstanzgehalt der Äpfel betrug 12,3%; also wurden 240,8 g Trockensubstanz und 1420 g Wasser aufgenommen. Die frischen Früchte enthielten 52,1 mg Methylalkohol in 100 g; somit wurden im ganzen 460 mg Methylalkohol aufgenommen. Die Menge des ausgeschiedenen Harns betrug 1718 g. Man fand nach mehrfacher Destillation, zuerst unter Zusatz von Tannin, dann von Schwefelsäure und schließlich von Silbernitrat und Natronlauge 5,6 mg Methylalkohol.

Man könnte nun im Zweifel sein, ob die Reaktion wirklich durch Methylalkohol verursacht wird oder ob nicht vielleicht ein anderer im Harn vorkommender Körper eine ähnliche Farbenreaktion gibt, obschon unser Destillat durch die Behandlung mit Schwefelsäure und mit Natronlauge und Silbernitrat bereits eine weitgehende Reinigung erfahren hat.

Bei den kleinen zur Verfügung stehenden Materialmengen schien mir eine Identitätsprüfung am erfolgreichsten, die sich auf folgende Überlegung gründet. Enthält unser Harndestillat wirklich Methylalkohol, so muß er darin in gleicher Weise überdestillieren, wie in einer wässrigen Methylalkohollösung gleichen Gehalts.

18 ccm unseres letzten Destillats (= 3,86 mg Methylalkohol) wurden in ein Kölbchen von 200 ccm Inhalt gebracht, mit 2 ccm Wasser versetzt und unter Zusatz von Taustücken destilliert. Man fing drei Fraktionen von je 3 ccm auf. Genau in gleicher Weise wurde mit einer Lösung von 3,86 mg Methylalkohol in 20 ccm Wasser verfahren. Mit den einzelnen Fraktionen führte man die Reaktionen nach Denigés aus und verglich die Farbstärken miteinander. Man erhielt folgendes Werte:

	Destillat aus Harn	Methyl- alkohollösung
1. Fraktion . .	2,32 mg	2,32 mg
2. " . .	0,48 "	0,52 "
3. " . .	0,17 "	0,15 "

Die geringen Differenzen zwischen den Werten der 2. und 3. Fraktion liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Der Körper aus Harn destilliert in gleicher Weise mit Wasser über wie Methylalkohol. Die Färbung nach Denigès ist auch im Tone bei gleichen Gehalten genau identisch. Es liegt also wirklich Methylalkohol vor.

Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit der Methylalkoholausscheidung von der Art der Ernährung zu untersuchen. Um möglichst einfache Verhältnisse zu schaffen, wurde während der ganzen Versuchsdauer auf den Genuß von Fleisch und, soweit nichts anderes bemerkt ist, auch auf den von Alkohol verzichtet. Dagegen wurde gelegentlich Fleischbrühe in Suppen und Gemüse nicht verschmäht. An animalischer Kost wurde auch Milch und etwas Käse in die Kost einbezogen. An gewissen Tagen wurde nur pektinfreie Nahrung, an anderen Tagen daneben auch pektinhaltige, an einigen Tagen ausschließlich pektinhaltige Kost eingenommen. Als pektinfrei wurden betrachtet die stärkehaltigen Nahrungsmittel, Getreide, also vor allem Brot, Gerste, Hirse, Mais, Reis, Kartoffeln, nachdem festgestellt worden war, daß einige Gramm dieser Speisen bei der Behandlung mit Natronlauge keine nachweisbare Menge Methylalkohol abgeben. Auch Kuhmilch ist praktisch methylalkoholfrei, obgleich die Käse eine pektinreiche Nahrung einnehmen. In 1 l Milch fand man nur 0,88 mg Methylalkohol. Als pektinreiche Nahrung wurden verwendet weiße, gelbe und rote Rüben, Weißkohl, Rotkohl, Blumenkohl, Rosenkohl und Früchte, besonders Äpfel.

Zur Untersuchung des Harns wurde in der Regel der Tagesharn und der Nachtharn besonders aufgefangen. Der Tagesharn wurde von morgens nach dem Frühstück bis abends 6 Uhr, der Nachtharn von abends 8 Uhr bis am nächsten Morgen mit Einfluß der ersten Morgenentleerung gesammelt.

Bei der Anreicherung des Methylalkohols wäre es etwas unständlich gewesen, stets 80 und 90% abzudestillieren, da die Harnmengen verhältnismäßig groß und die Methylalkoholgehalte sehr gering waren. Man destillierte daher geringere Mengen ab und bestimmte durch besondere Versuche, wieviel des gesamten Methylalkohols erhalten, welche Korrekturen somit angebracht werden mußte.

Man löste zu diesem Zwecke 1 mg Methylalkohol in 1000 ccm Wasser, destillierte davon 200 g, davon 40, davon 16, davon 8,5 und davon schließlich 3 ccm ab. In diesem letzten Destillat fand man 0,847 mg Methylalkohol. Nach unserer Tabelle III, S. 66, würden sich unter Zugrundelegung der bei der Destillation von 60 mg Methylalkohol mit 100 ccm Wasser gefundenen Verhältnisse 0,831 mg berechnen. Die Übereinstimmung ist recht gut.

In einer späteren Versuchsreihe (siehe Tabelle II) wurden kleinere Mengen Harn destilliert, nämlich das bei jeder Entleerung gesammelte Quantum besonders. Um auch diesen Fällen Rechnung zu tragen, wurden je 100 und 200 ccm Wasser mit verschiedenen Methylalkoholmengen in der folgenden Weise destilliert.

Man löste 0,2, 0,4 und 1 mg Methylalkohol in je 100 ccm Wasser und destillierte davon aus einem 400 ccm-Kolben 20, davon 7,5 und davon 3 ccm ab und führte im letzten Destillat die Bestimmung aus.

Andererseits wurden die gleichen Mengen Methylalkohol in 200 ccm Wasser gelöst und davon 40, davon 16, davon 8,5 und davon schließlich 3 ccm abdestilliert.

Man fand folgende Methylalkoholmengen:

Gelöst in 100 ccm	gefunden	berechnet
0,2 mg	0,162 mg	0,154 mg
0,4 "	0,316 "	0,308 "
1,0 "	0,842 "	0,774 "
Gelöst in 200 ccm	gefunden	berechnet
0,2 mg	0,168 mg	0,162 mg
0,4 "	0,322 "	0,307 "
1,0 "	0,843 "	0,754 "

Die gefundenen Werte sind etwas kleiner als die berechneten. Sie geben uns die Unterlage für die Berechnung der wirklichen Methylalkoholgehalte aus den in den Enddestillaten gefundenen.

In der Tabelle XVI und der Kurventafel IV sind unsere Resultate kurz zusammengestellt. Der Ausdruck „pektinfreie Nahrung“ bedeutet, daß die Nahrung ausschließlich aus den oben erwähnten stärkehaltigen Speisen nebst täglich  $\frac{1}{2}$  l Milch oder dieselbe Menge Joghurt und gelegentlich etwas Käse be-

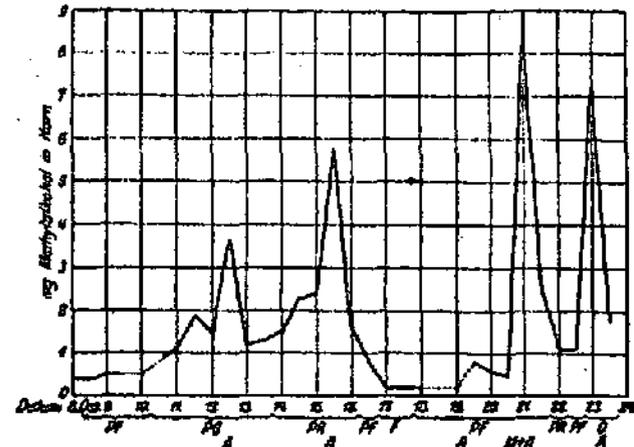
Tabelle XVI.

Datum	Tage- oder Nachtharn	Nahrung	Harnmenge g	mg Methylalkohol	
				gefunden	berechnet
4. Dec.	Tage- u. Nachtharn	Ausschließlich Apfel, 1635 g enthaltend 960 mg Methylalkohol	1713	5,6	0,7
7. "	Tagesharn	Pektinhaltige Nahrung	704	1,10	1,7
8. "	"	Pektinfreie Nahrung	687	0,8	0,4
8. bis 9. "	Nachtharn	"	809	0,8	0,4
9. " 10. "	Tage- u. Nachtharn	"	1470	0,70	1,0
10. " 11. "	Nachtharn	Gekochte, pektinhaltige Nahrung	700	0,65	0,8
11. "	Tagesharn	"	890	0,73	1,1
11. " 12. "	Nachtharn	"	750	1,30	1,9
12. "	Tagesharn	"	767	0,86	1,8
12. " 13. "	Nachtharn	" abends 6 Uhr 0,3 l Bier getrunken	1439	1,41	3,7
13. "	Tagesharn	Gekochte, pektinhaltige Nahrung	656	0,78	1,3
13. " 14. "	Nachtharn	"	822	0,87	1,3
14. "	Tagesharn	Pektinhalt. Nahrung, Obst roh gegessen	885	0,93	1,5
14. " 15. "	Nachtharn	"	714	1,5	2,6
15. "	Tagesharn	mittags 0,4 l Rotwein getrunken	877	1,44	3,4
15. " 16. "	Nachtharn	Pektinhalt. Nahrung, abends 0,3 l Rotwein getrunken	1176	0,75	5,8
16. "	Tagesharn	Pektinhalt. Nahrung, Obst roh gegessen	856	1,03	1,8
16. " 17. "	Nachtharn	Pektinfreie Nahrung	876	0,58	0,8
17. "	Tagesharn	Gefastet	590	0,18	0,2
17. " 18. "	Nachtharn	abends 150 ccm Wasser getr.	822	0,14	0,2
18. "	Tagesharn	Pektinfreie Nahrung	524	0,15	0,2
18. " 19. "	Nachtharn	" mittags 0,3 l Rotwein getrunken	404	—	—
19. "	Tagesharn	Pektinfreie Nahrung	780	—	—
19. " 20. "	Nachtharn	"	680	0,56	0,8
20. "	Tagesharn	"	1085	0,44	0,8
20. " 21. "	Nachtharn	"	690	0,58	0,5
21. "	Tagesharn	mittags 60 ccm Obstweineiswein getrunken	1102	5,33	8,0
21. " 22. "	Nachtharn	Pektinfreie Nahrung	580	1,74	3,6
22. "	Tagesharn	Pektinhaltige Nahrung	817	0,21	1,1
22. " 23. "	Nachtharn	Pektinfreie Nahrung	583	—	1,1
23. "	Tagesharn	0,075 l Johannisbrot, 100 g Konditorei, 1435 g Apfel, enthaltend 800 mg Methylalkohol	1804	—	7,1
23. " 24. "	Nachtharn	Abends nichts gegessen	460	—	1,7

stand. Die Bezeichnung „pektinhaltige Nahrung“ bedeutet, daß daneben noch zum Frühstück Konditorei, mittags Gemüse (meist Kohl- oder Rübenarten) und Apfel, abends Apfel ge-

Nachw. u. Best. v. Methylalkohol, sein Vork. in Nahrungsmitteln usw. 109

nossen wurden. Die dabei verzehrte Menge Gemüse machte in der Regel ungefähr 260 g, das Obst mittags und abends je ungefähr 250 bis 300 g aus.



Methylalkoholausscheidung bei wechselnder Kost.

- PF = Pektinfreie Nahrung.
- PG = Gekochte, pektinhaltige Nahrung.
- PE = Pektinhaltige Nahrung; Obst roh gegessen.
- F = Gefastet.
- O = Nahrung nur Obst gegessen.
- A = Alkohol in irgend einer Form eingenommen.

Kurztafel IV.

Einen Anhaltspunkt über den Methylalkoholgehalt dieser Nahrungsmittel bieten folgende Zahlen<sup>1)</sup>: In je 100 g frischer Substanz wurde gefunden bei

- Rüben . . . . . 305 mg Methylalkohol
- Blumenkohl . . . . . 68 " "
- Äpfel . . . . . 50 " "

Man unterscheidet ferner zwischen vollständig gekochter

<sup>1)</sup> Vgl. auch Tabelle VII, S. 73.

pektinhaltiger Nahrung und solcher, bei welcher die Äpfel in rohem Zustande verzehrt wurden.

Bis zum 9. Versuchstag wurde vollständig alkoholfrei gelebt. Als dann ein zufällig getrunkenes Glas Bier eine deutlich erkennbare Wirkung auf die Methylalkoholausscheidung ausübte, wurden noch einige Tage mit Alkoholgenuß eingeschaltet.

Der Tag mit anschließlicher Apfelkost (4. Dez.) konnte in der Kurve nicht gut aufgeführt werden, weil keine Trennung in Tages- und Nachtharn vorgenommen werden war. Man beginnt mit pektinfreier Kost (8. Dez.). Die Werte halten sich bei 0,4 mg. Mit dem Einsetzen der gekochten pektinhaltigen Kost steigt der Gehalt auf 1,1 bis 1,9 mg im Maximum. Bei gleichzeitiger Einnahme von Bier schnell die Kurve auf 3,7 hinauf, um nachher wieder auf das normale Maß zu sinken. Rohes Obst (14. bis 16. Dez.) scheint gegenüber gekochtem eine Erhöhung zu verursachen; man findet z. B. im Nachtharn vom 14. Dezember 0,8 mg Methylalkohol. Aus meinen Notizen geht aber hervor, daß damals zum Nachtessen 400 g Äpfel, also mehr als gewöhnlich, gegessen wurden. Die Erhöhung kann also darauf zurückgeführt werden. Nach Genuß von Wein am 16. steigt die Kurve steil an auf 5,8 mg. Erst im Nachtharn macht sich dieses Ansteigen deutlich bemerkbar. Der Fasttag vom 17. Dezember läßt den Methylalkoholgehalt auf 0,3 mg sinken; auch während des darauffolgenden Tages bleibt bei pektinfreier Nahrung diese Depression bestehen. Die beiden folgenden Zahlen fehlen leider, da mit dem Harnen ein Unfall passiert ist. Die eine Zahl betrifft den Nachtharn vom 18. bei pektinfreier Kost, die andere den Tagesharn vom 19., ebenfalls bei pektinfreier Kost, aber bei gleichzeitigen Genuß von Wein zum Mittagessen. Aus den Zahlen vom 18. sehen wir, daß Genuß von Wein mittags erst im Nachtharn ein Ansteigen des Methylalkoholgehalts zur Folge hat. Wir sehen dann auch in unserem Nachtharn vom 19. bis 20. Dezember eine kleine Erhöhung: man findet 0,8 gegenüber 0,2 mg Methylalkohol, also immer nicht die Mengen, die bei pektinhaltiger Kost mit gleichzeitigen Weingenuß auftreten.

Nun wurde bei pektinfreier Kost ein methylalkoholhaltiger Branntwein eingenommen. Wie weiter oben gezeigt wurde,

kommen gelegentlich Obsttresterbranntweine mit über 4% Methylalkohol, bezogen auf den Äthylalkohol, vor<sup>1)</sup>.

Es war nun interessant, die Wirkung eines so stark methylalkoholhaltigen Getränkes auf den Organismus zu studieren. Da jener Branntwein mit dem höchsten Gehalte aufgebraucht war, verestete ich einen 2% Methylalkohol enthaltenden Obsttresterbranntwein mit der berechneten Menge Methylalkohol von Kahlbaum, um ihn auf 4% zu bringen und stellte ihn auf den Gesamtalkoholgehalt von 50% ein. Davon wurden am 21. Dezember 60 ccm, entsprechend 1,2 ccm oder 947 mg Methylalkohol, während des Mittagessens eingenommen, diesmal bei pektinfreier Kost. Die Folge war, daß der Methylalkoholgehalt im Tagesharn von 0,6 auf 8,8 mg anstieg; im Nachtharn waren immer noch 2,8 mg vorhanden. Durch den Tresterbranntwein, d. h. durch die kombinierte Wirkung von 947 mg Methylalkohol und 30 ccm Äthylalkohol war also die höchste Methylalkoholausscheidung bewirkt worden, 11,3 mg innert 24 Stunden, das macht 1,18% des eingenommenen Methylalkohols aus.

Unser letzter Versuch (23. Dezember) betrifft ähnlich wie der erste die Methylalkoholausscheidung bei nahezu reiner Apfelkost. Auch hier haben wir eine starke Erhöhung des Methylalkoholgehaltes. Am 8. Dezember wurden 880 mg Methylalkohol in Form von Äpfeln eingenommen und 8,7 mg oder 0,91% davon mit dem Harn wieder ausgeschieden. Bei diesem Versuche trat ein kleiner Verlust von vielleicht 1 mg ein, indem bei einer der Destillationen der Verbindungsstopfen zwischen Kolben und Fraktionieraufsatz eine kurze Zeit lang nicht dicht schloß. Am 23. Dezember wurden in den Äpfeln und der Konfitüre zusammen ungefähr 970 mg Methylalkohol eingenommen. Ausgeschieden wurden davon 8,8 mg oder 0,91%, also weniger als bei Genuß von methylalkoholhaltigem Obsttresterbranntwein, bei ungefähr gleicher Dosis Methylalkohol.

Aus unserer ganzen Versuchsreihe geht folgendes hervor.

Bei pektinfreier Kost werden sehr kleine Mengen Methylalkohol im Harn ausgeschieden; an Fasttagen verringern sie sich noch auf ungefähr die Hälfte. Bei mäßig pektinhaltiger Kost steigt der Gehalt auf das Mehrfache an. Es kommt dabei

<sup>1)</sup> Siehe Tabelle I, S. 30.

nicht in Betracht, ob das Pektin in Form von Gemüse oder Obst, ob die Nahrung in rohem, pektasehaltigem, oder in gekochtem Zustande genossen wird. Folglich wird der Methylalkohol aus dem Pektin nicht etwa nur durch die in der Nahrung enthaltene Pektase, sondern auch durch die Verdauungssäfte des tierischen Organismus selbst in Freiheit gesetzt, wobei die Frage unerörtert bleiben mag, ob dabei Enzyme tätig sind oder ob die Alkaleszenz des Darmes allein die Spaltung bewirkt.

Bei ausschließlicher oder nahezu ausschließlicher Obstkost steigt der Methylalkoholgehalt stark über das normale Maß. Genuß von Äthylalkohol läßt bei pektinfreier Kost eine minimale Erhöhung, bei pektinhaltiger Kost eine starke Erhöhung des Methylalkoholgehaltes erkennen. In analoger Weise bewirkt auch die gleichzeitige Einnahme von Methyl- und Äthylalkohol in Form von Obstresterbrenntwein ein starkes Ansteigen des Methylalkoholgehaltes im Harn.

Die kombinierte Wirkung des Methyl- und Äthylalkohols glauben wir folgendermaßen deuten zu müssen. Der Organismus verbrennt bekanntlich den Methylalkohol nur schwer und unvollständig, bedeutend schwerer als den Äthylalkohol. Wird nun neben dem Methylalkohol des Pektins noch Äthylalkohol eingenommen, so erschwert die in erster Linie erfolgende Verbrennung des Äthylalkohols diejenige des Methylalkohols, und es werden etwas größere Mengen des letzteren im Körper mit dem Harn ausgeschieden.

Bei dem Versuch mit Obstkost vom 22. Dezember wurde jede einzelne Harnentleerung für sich aufgefangen und untersucht. Auf diese Weise konnte man sich ein genaueres Bild machen von der Abhängigkeit der Harnmenge und des darin vorhandenen Methylalkohols von der eingenommenen Nahrung. Der Versuch begann am 22. Dezember abends 10<sup>h</sup> und wurde bis zum 24. Dezember morgens um 7<sup>h</sup> 30 fortgeführt. Er umfaßt somit einen ganzen Tag samt den beiden ihn einschließenden Nächten. Die Tabelle XVII, ebenso wie die danach konstruierte Kurventafel V, gibt Aufschluß über die eingenommene Nahrung, die ausgeschiedene Harnmenge und den darin direkt gefundenen und den wirklich vorhandenen Methylalkohol. Über die Art

der Destillation des Harnes und die Berechnung des Methylalkohols wurde bereits weiter oben berichtet.

Tabelle XVII.

a) Am 23. Dezember eingenommene Nahrung.

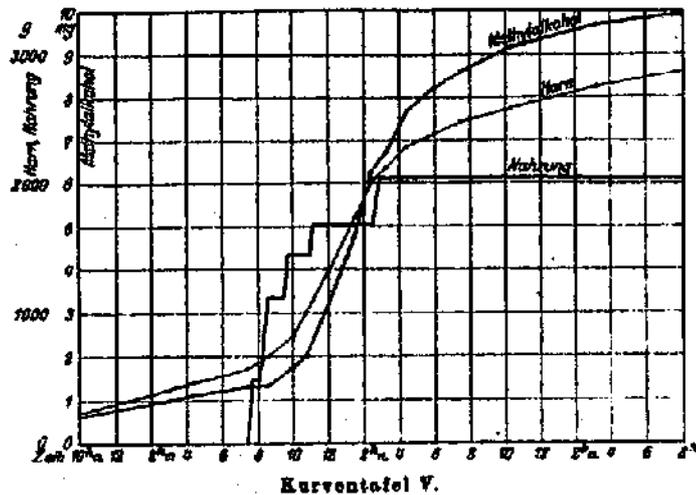
Zeit	Art und Menge der eingenommenen Nahrung	Darin vorhandener Methylalkohol
7 <sup>h</sup> 30 bis 7 <sup>h</sup> 40	ca. 400 g Joghurt	0
8 <sup>h</sup> 05 " 8 <sup>h</sup> 35	ca. 100 g Johannisbeerkonfitüre	ca. 60 mg
9 <sup>h</sup> 30 " 9 <sup>h</sup> 45	616 g Äpfel, 8 St. (Surgrasch)	364 "
11 <sup>h</sup> " 11 <sup>h</sup> 15	338 g " 4 " "	200 "
2 <sup>h</sup> 30 " 2 <sup>h</sup> 50	230 g " 4 " "	136 "
	352 g " 4 " "	208 "
	2040 g, davon 1536 g Äpfel	ca. 970 mg

b) Vom 22. Dezember abends bis zum 24. Dezember morgens ausgeschiedene Harn- und Methylalkoholmenge.

Zeit der Harnentleerung	Harnmenge	mg Methylalkohol	
		gefunden	wirklich vorhanden
22. XII. 10 <sup>h</sup> 20 <sup>a</sup>	258	0,46	0,62
23. XII. 4 <sup>h</sup> 20 <sup>m</sup>	216	0,38	0,50
7 <sup>h</sup> 25	108	0,14	0,17
8 <sup>h</sup> 25	80	0,05	0,05
9 <sup>h</sup> 55	161	0,27	0,34
10 <sup>h</sup> 50	193	0,27	0,34
11 <sup>h</sup> 20	172	0,38	0,46
12 <sup>h</sup> 5 <sup>a</sup>	141	0,55	0,78
1 <sup>h</sup> 30	411	0,97	1,47
2 <sup>h</sup> 25	234	0,99	1,51
3 <sup>h</sup> 15	94	0,37	0,48
4 <sup>h</sup> 20	173	0,65	0,85
6 <sup>h</sup>	98	0,41	0,53
7 <sup>h</sup> 30	100	0,39	0,41
10 <sup>h</sup> 20	80	0,38	0,50
24. XII. 3 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	172	0,42	0,56
7 <sup>h</sup> 30	107	0,29	0,28

In der Kurve sind die Werte für die eingenommene Nahrung und den ausgeschiedenen Harn in einem andern Maßstabe eingezeichnet, als der Methylalkohol.

Das Frühstück am 23. Dezember, bestehend aus Joghurt und Konfitüre, wurde 7<sup>h</sup> 30 bis 7<sup>h</sup> 40 eingenommen. Gleich darauf steigt die Harnkurve an, während die Methylalkoholkurve zunächst noch keine Erhöhung erfahren hat. Im Gegenteil scheint



gerade jetzt der Punkt erreicht zu sein, wo nahezu die letzten Reste des gestern aufgenommenen Methylalkohols ausgeschieden sind, wo der Harn praktisch methylalkoholfrei wird.

Die nächste Nahrungsaufnahme findet 8<sup>h</sup> 5 bis 8<sup>h</sup> 35 statt. Die verzehrten 8 Äpfel bewirken ein ziemlich starkes Ansteigen sowohl der Harn- wie der Methylalkoholkurve, die beide bald darauf ihre maximale Steigung erreichen. Dies trifft aber wieder für den Harn früher ein als für den Methylalkohol. Um 10<sup>h</sup>, also kurz nach der zweiten Aufnahme von Äpfeln, ist der Punkt erreicht, wo der Harn für die nächste Zeit gleichmäßig schnell ansteigt; für den Methylalkohol ist dies von 10<sup>h</sup> 50 an der Fall. Nach der letzten Nahrungsaufnahme 2<sup>h</sup> 30 bis 2<sup>h</sup> 50, beginnt die Harn- sowie die Methylalkoholkurve sich wieder allmählich abzufachen, und zwar tritt diese Tendenz für den Harn früher ein als für den Methylalkohol. Gegen Morgen des 31. Dezember haben beide Kurven wieder ungefähr den Steilheitsgrad, den sie am vorhergehenden Morgen besaßen.

Wir sehen also, daß die Methylalkoholausscheidung ungefähr eine Stunde nach Aufnahme der pektinhaltigen Nahrung einsetzt, ungefähr zwei Stunden lang schwächer, dann stark ansteigt und sich nach der Nahrungsaufnahme allmählich wieder

verringert, um gegen Morgen nahezu aufzuhören. Die Vermehrung der Harnausscheidung beginnt früher als diejenige der Methylalkoholausscheidung und nimmt nach Aufhören der Nahrungszufuhr auch schneller wieder ab.

Aus den vorliegenden Ergebnissen dürften sich auch hygienisch wertvolle Schlüsse ziehen lassen. Es ist gezeigt worden, daß bei mäßiger Einnahme von Pektin nur äußerst geringe Methylalkoholmengen in den Harn gelangen, also nahezu aller Methylalkohol verbrannt wird. Bei Einnahme von Äthylalkohol in Form von Wein oder Bier neben Pektin oder bei gleichzeitiger Einnahme von Äthyl- und Methylalkohol in Form von Tresterbranntwein treten größere Mengen Methylalkohol im Harn auf; die Verbrennung des Methylalkohols wird erschwert, indem dem Organismus gleichzeitig die Verbrennung verhältnismäßig großer Mengen Äthylalkohol zugemutet wird. Dadurch ist wohl auch die Möglichkeit gegeben, daß der Methylalkohol seine schädigende Wirkung in viel eingreifenderer Weise ausüben kann. Während also der Genuß von Obst auch in großen Mengen wohl niemals auch nur zu leichten Methylalkoholvergiftungen führt, so scheint uns die Einnahme von Branntweinen mit verhältnismäßig hohem Gehalt an Methylalkohol, also vor allem von Obsttresterbranntweinen, bedenklich.

Als Verfasser vor einigen Jahren in Obsttresterbranntweinen Methylalkoholmengen von 1,3 bis 4,2%, bezogen auf den Gesamtalkohol, auffand, wandte sich das Eidgenössische Gesundheitsamt an Herrn Dr. F. Stocker, Chefarzt der kantonalen Augenklinik in Luzern, mit der Bitte um Auskunft, ob er in der Zentralschweiz, wo bekanntlich Obsttresterbranntwein in großen Mengen konsumiert wird, Krankheitserscheinungen bzw. Störungen beobachtet habe, die an akute oder chronische Methylalkoholvergiftung durch übermäßigen oder lange andauernden Genuß von Obsttresterbranntwein, sog. „Träsch“, denken ließen. Mit Einwilligung von Herrn Dr. Stocker lasse ich hier seine am 2. März 1913 erfolgte Antwort folgen.

„Die Zentralschweiz ist allerdings wohl das hauptsächlichste Absatzgebiet für den sog. „Träsch“; ja man könnte wohl sagen, ohne sich der Übertreibung schuldig zu machen, daß der „Träsch“, spez. Birnenträsch, ein eigentliches Volksgetränk ist und schon lange gewesen ist.“

In meiner 35jährigen Augenpraxis habe ich denn auch Jahr für Jahr mehrere Patienten zu behandeln gehabt, die infolge chronischen übermäßigen Träschgenusses an ihren Sehorganen erkrankt waren. Mit Vorliebe kam die retrobulbäre Neuritis, die interstitielle Entzündung der Sehnerven zur Beobachtung, die sich namentlich durch Schädigung des papillomaculären Bündels auszeichnet und wegen des zentralen Ausfalls der Empfindung für Grün und Rot auch Amblyopia macularis centralis genannt wird. Es ist zu betonen, daß nicht, wie man früher von gewissen Seiten annahm, die Anwesenheit von Nikotinvergiftung dazu nötig ist, ich habe viele, viele solche Fälle bei nikotinabstinenden Träschtrinkern gesehen. Neben dieser Sehnervaffektion fand ich auch häufig Retinalblutungen; wie weit letztere nun dem Träsch und nicht der durch den Alkohol erzeugten Arteriosklerose zugeschrieben sind, läßt sich nicht sagen.

Ebensowenig ist es mir möglich, zu sagen, ob diese Augenstörungen eigentlich und spezifisch durch den in Träsch enthaltenen Methylalkohol erzeugt werden, da mir diesbezügliche Untersuchungen fehlen. Sonderbar ist schon, daß alle an Retinitis oder Retrobulbärneuritis obiger Art Erkrankten richtige Träsch- oder, vulgär, Schnapstrinker waren; Most-, Bier- oder Weintrinker kamen nur insoweit in Betracht, als diese eben gewohnt waren, noch einer Dosis Wein, Most oder Bier das „Träsch“ draufzusetzen zum, wie sie sagen „Zerreißen“ („Verrissen“).

Die gleichen Beobachtungen machte ich auch in den letzten 8 $\frac{1}{2}$  Jahren als Chefarzt der kontinentalen Augenklinik, und ich kann das auf Seite 47 des Spitalberichtes von 1911 Gesagte dahin ergänzen, daß alle diese Patienten Träschtrinker waren.

Noch Herrn Dr. Stocker lassen sich also die genannten Erkrankungen der Sehgänge unabweifelt auf den Genuß von Obstträschbranntwein zurückführen, während die methylalkoholfreien alkoholischen Getränke Most, Wein und Bier keine derartigen Störungen hervorzurufen. Allerdings läßt Herr Dr. Stocker die Frage offen, ob die Schädigungen dem Methylalkoholgehalt des Träsch zuschreiben sind. Daß dies tatsächlich der Fall ist, glauben wir durch unsere Untersuchungen über die kombinierte Wirkung von Methyl- und Äthylalkohol wenigstens wahrscheinlich gemacht zu haben.

Immerhin sind unsere Untersuchungen weit davon entfernt, vollständig zu sein. Sie wurden an einer einzigen, nur ab und zu alkoholische Getränke genießenden Versuchsperson bei vegetarischer Kost durchgeführt. Während der ganzen Versuchsperiode wurde eine gleichmäßige Tätigkeit (Laboratoriumstätigkeit) eingehalten; auch Sonntags wurden größere körperliche Leistungen vermieden. Ferner fallen die Versuche alle in eine bestimmte Jahreszeit, in eine Zeit von ungefähr gleichbleibender Witterung (ziemlich feuchtes Wetter, Temperatur meist über 0°). Diese Konstanz der Bedingungen war für unsere vergleichenden Beobachtungen durchaus erwünscht. Daneben wäre es aber sehr interessant, bei verschiedenen Personen, z. B. auch bei gewohnheitsmäßigen Alkoholikern, ferner bei anämischen Personen, bei denen die Oxydationwirkung im Organismus herabgesetzt ist, dann auch bei verschiedener Tätigkeit, also auch bei strenger körperlicher Arbeit, sodann bei verschiedenen Jahreszeiten ähnliche Versuche durchzuführen. Es wäre dabei wünschenswert, Art, Menge und Methylalkoholgehalt der eingenommenen Nahrung fortlaufend genau zu registrieren.

Es ist möglich, daß sich die Bestimmung des Methylalkohols im Harn unter Einhaltung einer bestimmten Ernährung als klinische Reaktion verwerten ließe, indem sie ein Maß für die Oxydationsfähigkeit des Organismus abgeben könnte.

Andererseits sollte aber auch der Frage näher getreten werden, ob nicht aus Rücksicht auf die Volksgesundheit der Konsum methylalkoholischer Getränke zu verbieten sei.

## Inhalt.

	Seite
1. Übersicht . . . . .	45
2. Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols in alkoholischer Lösung . . . . .	47
3. Ein Anreicherungsverfahren für Methylalkohol zum Nachweis kleiner Mengen . . . . .	53
4. Ursprung des Methylalkohols in Trinkbranntweinen . . . . .	56
5. Die Bestimmung des Methylalkohols in pektinhaltigen Nahrungsmitteln . . . . .	60
6. Über das festgebundene Methoxyl (Lignin und Suberin) und seine Bestimmung . . . . .	74
7. Das Verhalten des Fektin-Methylalkohols im Organismus . . . . .	104