

2.º Materias soluveis das mãos, se se espremer depois da ultima agitação.—O pó póde ser desembaraçado das ultimas partes de liquido, apertando-o no panno por meio d'uma espatula contra as paredes do funil.

3.º Materias soluveis do panno que é empregado depois da ultima agitação.—Os pannos só devem ser lavados com agua pura, sem emprego de sabão d'especie alguma; em ultimo lugar, antes da seccagem, não se deve lavar senão com agua distillada.

4.º A insolubilidade incompleta do kaolino empregado.—Erros muito importantes foram nos ultimos tempos attribuidos a esta causa.

5.º A presença de pó no residuo da capsula.—A evaporação deve ser feita ao abrigo do pó, e, depois de evaporação completa, a capsula deve ser introduzido tão depressa quanto possivel na estufa.

6.º O emprego d'um pó de pelle que, depois da sua preparação, ficou abandonada mais do que algumas horas.

---

## I. Sobre um novo composto contido nos productos alimenticios — II. Investigações sobre o maltol

PELO

Dr. Arnold Backe

(Vevey, SUISSE)

### I

No mez de junho ultimo a alfandega do Rio de Janeiro assignalava a presença do acido salicylico n'uma farinha lactea, que certamente estava isenta d'ella. Investigando a causa d'este erro, mostrei que se fórma no cozimento das differentes especies de pães ou biscoitos um corpo que dá reacções muito visinhas das do acido salicylico (1). Este estudo, que interessa altamente a in-

---

(1) *Annales des falsifications*, novembro de 1909; esta *Revista*, t. v, 1910, p. 94-95.

investigação das fraudes, foi continuado no Rio de Janeiro com a collaboração do DR. HENNINGER.

As principaes differenças entre o acido salicylico e o novo corpo são as seguintes: a coloração que dá o perchloreto de ferro com o acido salicylico é violete pura; com o novo corpo é vermelha se se empregar só muito pouco reagente, e só se torna violete se se ajuntar mais.

Com o acido salicylico a reacção só se dá em liquido neutro, no caso do novo corpo produz-se mesmo n'um meio fortemente acido. A reacção de JORISSEN, muito sensivel para o acido salicylico, é negativa com o novo corpo; a reacção de ZIPPER é diferente; emfim, o novo corpo é destruido por um cozimento prolongado com uma solução de soda que não altera o acido salicylico.

Não se encontra, pois, difficuldade alguma séria para fazer a distincção certa das duas substancias; é preciso, além d'isso, reconhecer que os casos em que se póde commetter uma confusão semelhante eram até aqui muito raros; o maltol, assignalado por BRANDT na cerveja, era uma excepção. Nós acabamos de fazer conhecer uma outra bem mais importante, pois que se observa n'um grande numero de productos alimenticios.

Reconheci a presença d'este composto em diferentes especies de biscoitos fabricados por simples cozimento de farinha de trigo em pasta, depois sobre a crôsta do pão. Varios chimicos do Rio, que em seguida ás minhas communicções, se occuparam d'esta questão, acharam-na em seguida no café e no cacão torrado, etc.

Para descobrir este corpo, pode-se extrahi-lo pelo chloroformio ou ether, depois fazer a reacção do perchloreto sobre o extracto; mas, como elle só existe em quantidades minimas, é mais seguro distillar a substancia n'uma corrente de vapor d'agua, depois de a ter acidulado pelo acido sulfurico ou acido phosphorico; exhaure-se em seguida o distillado pelo ether ou chloroformio. Em todo o caso, só fallaremos no que segue, da reacção pelo perchloreto de ferro.

A farinha de trigo aquecida sem agua á temperatura de 120°, 130°, 140° e 150°, não dá nada. A mesma, amassada, depois aquecida 2 horas a 120°: muito fraca reacção. A 130°: fraca

reacção. A 140°: bastante forte reacção. A 150°: reacção muito forte. Ora é a temperatura de 150° que a crôsta do pão ordinario se torna atrigueirada.

Para esclarecer o papel que a agua póde desempenhar aqui, aquecemos a farinha secca a 150°; depois transformamo-la em massa, e cozemo-la durante 2 horas a 150°, como no ensaio precedente: traços de reacção sômente, devida sem duvida ao facto da farinha aquecida a secco conter ainda uma pequena quantidade de agua hygrometrica. Isto mostra que se trata d'uma acção diastastica; tratamos então a farinha esterilizada por uma infusão de malte. A massa, conservada durante 2 horas a 150°, deu uma reacção muito forte. A solução de malte, secca só com uma materia inerte, depois torrada, não dava absolutamente nada. O mesmo estudo foi continuado com o amido e diferentes assucares.

Amido secco, aquecido a 150°: nada. Amido em massa, aquecido a 150°: nada. Amido tratado pelo extracto de malte, e aquecido a 150°: reacção muito forte. Amido tratado por uma solução de diastase (de MERCK), depois aquecido a 150°: nada.

Este ultimo facto é bem interessante, porque demonstra que não é a diastase ordinaria (amylase) que actua, mas sim uma enzima especial, presente ao mesmo tempo na farinha e no malte. Acrescentemos que, tanto com a farinha como com o amido, nunca se faz nada sem torrefacção, quer se tenha ou não ajuntado malte.

O DR. HENNINGER, do Rio, obteve a reacção com o assucar de canna, distillado em presença d'um acido mineral. Como a levulose actua assim, mas não a glucose, elle acreditava n'uma relação estreita entre o novo corpo e as cetoses; voltarei a este ponto. De facto, nenhum assucar, salvo os dois acima mencionados, dá a reacção depois de distillação em liquido acido. Não acontece a mesma coisa se os caramelisarem; as experiencias seguintes foram feitas aquecendo as materias em vaso fechado com agua a 150°.

Amido: nada. Dextrina, com ou sem agua: reacção fraca ou nulla. Glucose: reacção fraca. Saccharose: reacção forte. Maltose crystallisada de MERCK: reacção forte (nada antes de aquecimento).

É claro que, com certos assucares, a transformação faz-se mais facilmente que com outros, e a diferença entre a glucose e a maltose póde depender do facto d'este ultimo, obtido por meio do malte, conter impurezas que não podem ser eliminadas.

A distillação com um acido (sulfurico ou phosphorico) produz o mesmo effeito que a caramelisação; e este effeito augmenta de intensidade, quando se augmenta a proporção de acido; este methodo, excellente para preparar o novo corpo, não póde, pois servir para o estudo d'um producto alimenticio, pois que o faz apparecer ainda onde elle não existia.

Em resumo: este corpo forma-se pela acção do calor (caramelisação) sobre certos assucares e materias amylaceas, só quando estas materias teem préviamente soffrido a influencia d'uma enzima muito espalhada nos vegetaes (cereaes, cafés, etc.), mas differente da amylase.

Qual é a sua natureza? Poder-se-hia crêr que se trata do composto descoberto por BRANDT no malte torrado, e que foi estudado ulteriormente por KILIANI e BARLEN, sob o nome de *maltol*.

Depois de ter penosamente isolado cêrca de 0,5 gr. no estado sensivelmente puro e crystallizado, podêmos fazer a comparação.

O novo corpo parece-se com o maltol, mas não é identico; as reacções córadas são as mesmas, e, sem duvida, os dois compostos pertencem á mesma familia; ambos sublimam em bellos crystaes e possuem reacção acida; mas as fórmias crystallinas são muito differentes, assim como os pontos de fusão: 159° para o maltol e 95° para o corpo extrahido do pó dos biscoitos; este é além d'isso muito mais volatil que o maltol e não escurece ao ar como este ultimo.

Accrescentarei que por vezes, os crystaes do novo corpo contem alguns que são identicos aos do maltol; os dois compostos podem pois produzir-se simultaneamente.

(28 de fevereiro de 1910).

## II

Na communicação, com data de 28 de fevereiro de 1910, fiz vêr que pela acção combinada d'uma enzima e do calor sobre

o amido, se fórma um corpo analogo, mas não identico ao maltol.

A analyse mostrou que a sua formula é  $C^6H^6O^3$ , como a do maltol já conhecido; por isso lhe chamaremos *isomaltol*.

Apresenta-se em crystaes incolores facilmente soluveis no alcool, no chloroformio, no ether e na benzina, egualmente na agua quente, mas muito menos na agua fria e no ether de petroleo. No estado de pureza (por sublimações e crystallisações repetidas) é muito estavel; o seu ponto de fusão é  $98^{\circ}$  (o do maltol é  $159^{\circ}$ ). Côra de vermelho o tornesol e dissolve-sê no carbonato de sodio, expulsando o acido carbonico; as suas soluções alcalinas são coradas de amarello.

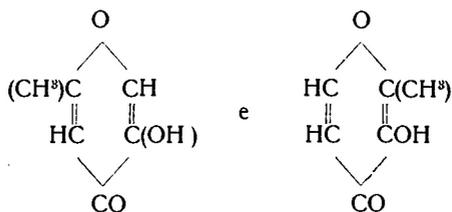
O isomaltol reduz lentamente, a quente, o liquido de FEHLING; é preciso, aliás, uma certa quantidade minima para que a redução se effectue. Reduz a frio os solutos ammoniacaes de prata. Com iodo e potassa caustica dá iodoformio. O seu ether benzoico  $C^6H^5O^3, C^7H^5O$  obtem-se facilmente sob a fórma de crystaes duros, fusiveis a  $99^{\circ}$  (o benzoylmaltol funde a  $116^{\circ}$ ).

Com o sulfato de cobre o isomaltol dá bellos crystaes verdes do composto  $Cu(C^6H^5O^3)^2 + H^2O$ , solúvel no alcool e quasi insolúvel na agua. Este isomaltol cuprico effloresce facilmente, mesmo na agua quente, tornando-se baço; é muito estavel, ao contrario do maltol cuprico, que é anhydro e regenera o maltol por sublimação (KILIANI e BAZLEN). Não reduz o licor de FEHLING, mas ao lado d'elle forma-se sempre um outro composto cuprico reductor, dotado d'um cheiro aromatico que lembra o caramélo, e reconhecivel sobretudo pela coloração verde intensa dos seus solutos. Este corpo, indeterminado até hoje, apparece ao mesmo tempo que o acido formico, todas as vezes que se oxyda o isomaltol.

Com o diazomethano, o isomaltol dá um derivado methylado  $C^6H^5O^3(CH^3)$ , que crystallisa no ether em crystaes tabulares duros, muito soluveis no alcool, soluveis na agua, fusiveis a  $102^{\circ}$  e sublimaveis em compridas agulhas incolores. O ether correspondente do maltol é oleoso e ferve a  $114^{\circ}$ . (PERATONER e TAMBURELLO).

Por hydrolyse do ether methylico do maltol obtem-se acido formico, acido acetico, e methylacetoether; é o que conduziu

PERATONER e TAMBURELLO a concluir, d'accordo com KILIANI, que o maltol é uma methyloxypyrona. Das duas formulas possíveis.



estes auctores escolheram a segunda, porque o maltol não reage como o acido pyromeconico (com o nitrito d'amylo, por exemplo) nos casos em que se suppõe que o grupo  $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$  se transforma por migração no seu tautomero  $-\text{CH}^2.\text{CO}-$ , o que não poderá ser em presença do grupo  $\text{CH}^3$ .

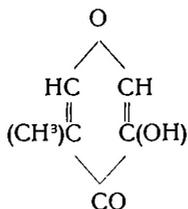
O isomaltol pertence evidentemente á mesma familia que o maltol, mas a hydrolyse do seu ether methylico só dá acido formico, sem acido acetico; as duas formulas precedentes não são, pois, acceitaveis.

Ao contrario do maltol, o isomaltol reage com o nitrato de amylo, dando crystaes amarellas fusiveis a  $138^\circ$ ; a quantidade não foi sufficiente para se poder fazer a analyse. O soluto acetico d'estes crystaes dá com a phenylhydrazina crystaes amarellas, dos quaes uma parte funde a  $152^\circ$  e a outra a  $205-208^\circ$ . O isomaltol em si parece ser decomposto pela phenylhydrazina; faz-se um precipitado amarello que se torna oleoso, mesmo a frio.

Dissemos que por oxydção o isomaltol dá um composto de cheiro caracteristico; observa-se a sua formação na acção do liquido de FEHLING (é por isso que o isomaltol reduz lentamente este reagente), do permanganato e do oxydo de prata. Produz-se tambem na hydrolyse do ether methylico do isomaltol. O permanganato, em soluto acido ou alcalino, a frio dá além d'isso acido formico.

A formalina attaca o isomaltol, em soluto aquoso; o liquido toma o cheiro aromatico de que acabamos de fallar, córa de verde pelo sulfato de cobre, cessa de reagir com o chloreto ferriico, emfim reduz a frio o liquido de FEHLING; o estudo d'esta reacção será continuado.

A dificuldade de obter o isomaltol em quantidades sufficientes não nos permittiu ainda estudar a fundo os seus productos de desdobramento, assim como os seus derivados; comtudo parece que desde já se lhe póde attribuir a formula provavel:



Na preparação do isomaltol, por distillação do pó de biscoito, do assucar, etc., com um acido, obtem-se tambem uma fraca quantidade de maltol, e se, em logar de distillar, se exhaurir o pó de biscoito pelo ether ou chloroformio, recolhe-se sobretudo maltol, somente com muito pouco do seu isomero. Podia-se, por conseguinte, crêr que este provém d'uma transformação do primeiro; não é assim, porque o maltol, como o reconhecemos, resiste absolutamente á acção do acido phosphorico fervente, sem se isomerisar.

Está, pois, bem estabelecido, que o isomaltol se fórma somente pela distillação acida d'um corpo que se produziu sob as mesmas condições que o maltol, porque sem enzyma e sem cozedura prévia as materias amylaceas nada dão.

Em circumstancias favoraveis, pode-se assim por distillação obter 0,07 gr. de isomaltol por kg. de pó de biscoito; pelo contrario, do mesmo peso de farinha não se póde isolar mais que 1 mg. pouco mais ou menos de maltol, e só vestigios de isomaltol, um e outro extractiveis pelo ether.

As misturas de maltol e isomaltol deixam-se facilmente separar por sublimação, sendo este ultimo já volatil á temperatura ordinaria; basta uma fraca quantidade de maltol (de ponto de fusão 159°) para abaixar o ponto de fusão do isomaltol de 98° a 80°-90°.

(4 de julho de 1910).