

164. A. Emmerling und G. Loges: Ueber die Bildung von Acetol aus Zucker.

(Eingegangen am 2. April.)

Vor mehreren Jahren haben wir in einer vorläufigen Mittheilung¹⁾ die Entstehung einer flüchtigen, Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirenden Substanz bei der Einwirkung von Kali auf Traubenzucker beschrieben, welche wir nach ihren Eigenschaften geneigt waren, für identisch mit Acetol zu halten. Die damals nur flüchtig vorgenommenen Oxydationsversuche hatten jedoch Zweifel an der Identität mit Acetol aufkommen lassen, indem wir doppelt soviel Essigsäure erhielten, als das Acetol theoretisch liefern konnte. Da jedoch Acetol nicht das einzige Produkt der Reaktion ist, so konnte diese Differenz auch auf der Gegenwart gewisser Verunreinigungen beruhen, und es war daher wünschenswerth, die Versuche mit einem reinen Präparat der flüchtigen Substanz zu wiederholen.

Versuche mit Traubenzucker.

Entwässerter, reiner Traubenzucker wird in einer Retorte geschmolzen und festes Kalihydrat in kleinen Antheilen eingetragen. Unter heftiger Reaktion und Entwicklung empyreumatisch riechender Dämpfe destillirt eine Flüssigkeit über, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt. Auf 100 Theile Traubenzucker dürfen nicht mehr als 50 Theile Kalihydrat eingetragen werden.

Aus dem Destillat lässt sich durch Fraktioniren eine brennbare, bei ca. 80° siedende Flüssigkeit scheiden, über welche wir uns nähere Mittheilungen vorbehalten.

Aus dem wässerigen Rückstand, welcher die reducirende Substanz und eine Säure enthält, lässt sich durch Fraktioniren die erstere nicht trennen. Da unsere Versuche, den Körper zu isoliren, auf ebenso grosse Schwierigkeiten trafen, wie beim Acetol (vgl. die Mittheilung von Rich. Wagner und des Einen von uns, Ann. Chem. Pharm., Bd. 204, p. 27), und die Entwässerung daher noch nicht geglückt ist, so suchten wir auf einem indirekten Wege zu prüfen, ob der Körper Acetol sei, indem wir das Verhalten einer reinen, wässerigen Lösung mit der des Acetols verglichen.

Die wässerigen Lösungen reagiren fast immer sauer, und besonders enthalten die Destillationsrückstände stets viel Säure, von welcher ein Theil schon bei der ursprünglichen Reaktion, ein Theil wahrscheinlich durch Umwandlung der flüchtigen, reducirenden Substanz gebildet wird.

¹⁾ Pflüger's Archiv XXIV, 184; vgl. auch diese Berichte XIV, 1005.

Als wir die Flüssigkeit mit Baryt neutralisirten und im Vacuum bei ca. 50° destillirten, erhielten wir ein Destillat, welches nur noch sehr schwach sauer reagirte. Abgewogene Mengen dieser Flüssigkeit wurden der Oxydation mit einem Chromsäuregemenge unterworfen und die Oxydationsprodukte, Kohlensäure und Essigsäure, nach der beim Acetol befolgten Methode (vgl. Ann. Chem. Pharm., Bd. 204, 45) ermittelt.

a) 20.667 g Lösung lieferten 0.04229 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.09206 g Kohlenstoff als Essigsäure (gewogen als Baryumsalz); Verhältniss = 1 : 2.17.

b) 23.682 g Flüssigkeit lieferten 0.04780 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.1051 g Kohlenstoff als Essigsäure; Verhältniss = 1 : 2.19.

Mittel beider Versuche . . . 1 : 2.18.

Für Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 1 : 2.

Acetol verlangt theoretisch . . . 1 : 2.

Dass die bei der Oxydation gebildete Säure Essigsäure war, ergibt folgende Baryumbestimmung in den gewonnenen Barytsalzen:

	Gefunden	Berechnet für essigsäures Baryum
Ba	53.01	53.71 pCt.

Wurde es hierdurch wahrscheinlich, dass die flüchtige Verbindung mit Acetol identisch sei, so gestattete die Ermittlung des Reduktionsvermögens gegen Fehling'sche Lösung eine weitere Prüfung dieser Annahme.

Aus dem bei den obigen Versuchen in den Oxydationsprodukten wieder erhaltenen Kohlenstoff liess sich berechnen, dass 100 g der Flüssigkeit 1.333 g Acetol enthielten.

Andererseits ergaben zwei Reduktionsversuche, dass 100 g derselben Flüssigkeit reducirten:

a) 2.94, b) 3.062, im Mittel 3.00 Kupferoxyd.

Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen für

1 g Acetol 2.25 g Kupferoxyd.

Für 1 g Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 2.02 »

1 g Acetol erfordert theoretisch¹⁾ 2.14 »

Wenn man noch hinzu nimmt, dass ausser diesen quantitativen Verhältnissen auch Geruch und Geschmack, Leichterzörbarkeit durch Entwässerungsmittel und Alkalien mit dem Acetol aus Aceton übereinstimmen, so kann man an der Identität beider Verbindungen kaum noch zweifeln.

¹⁾ Nach der Gleichung von Breuer und Zincke, diese Berichte XIII, 640.

Versuche mit Rohrzucker.

Mit Leichtigkeit erhält man ein stark reducirendes Destillat auch aus Rohrzucker, wenn man denselben in einer Retorte schmilzt und vorsichtig Kalihydrat einträgt. Die Reaction ist eine viel heftigere als beim Traubenzucker; die Masse geräth unter tiefgehender Zersetzung in starkes Schäumen und Aufwallen. Auf 75 g Zucker verwendet man zweckmässig nicht mehr als 15 g Kalihydrat.

Die niedrig siedenden Antheile wurden durch Fraktioniren getrennt, die Hauptmasse des wässerigen Destillats zur Entfernung einer ölartigen Beimengung mit Aether ausgeschüttelt, mit Baryt neutralisirt und im Vacuum bei 50° destillirt. Die zu den folgenden Bestimmungen dienende Flüssigkeit wurde kurz vor den Versuchen nochmals nach Zusatz von wenig Baryt im Vacuum überdestillirt.

Oxydation mit Chromsäuremischung.

a) 12.670 g Lösung lieferten 0.05409 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.1003 g Kohlenstoff als Essigsäure (gewogen als Baryumsalz); Verhältniss = 1 : 1.86.

b) 11.461 g Lösung lieferten 0.04896 g Kohlenstoff als Kohlensäure und 0.09346 g Kohlenstoff als Essigsäure; Verhältniss = 1 : 1.91.
Mittel beider Versuche . . 1 : 1.89.

Für Acetol aus Aceton:

Gefunden (l. c.) 1 : 2.

Acetol verlangt theoretisch . 1 : 2.

Dass die als Baryumsalz gewogene Säure Essigsäure war, lehrt folgende Baryumbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für essigsäures Baryum
Ba	a) 53.30	53.71 pCt.
	b) 53.32	—

Aus der Menge der bei beiden Versuchen gefundenen Oxydationsprodukte wurde berechnet, dass 100 Theile der ursprünglichen Lösung 2.53 g Acetol enthielten. Andererseits reducirten 100 Theile derselben Flüssigkeit:

a) 5.38, b) 5.46, im Mittel 5.42 Kupferoxyd.

Daraus berechnet sich das Reduktionsvermögen für

1 g Acetol aus Rohrzucker . . . 2.14 g Kupferoxyd.

1 g » aus Aceton reducirt . . 2.02 g »

1 g » reducirt theoretisch . . 2.14 g »

Hierdurch wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die aus dem Rohrzucker entstehende Verbindung mit jener aus dem Traubenzucker, und beide identisch sind mit dem Alkohol des Acetons,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, oder Acetols. Es hat sich somit eine schon in der ersten vorläufigen Mittheilung über Acetol (diese Berichte VI, 23) ausgesprochene Vermuthung, dass die Alkohole des Acetous in einer Beziehung zu den Kohlehydraten stehen möchten, bestätigt.

Wenn es auch noch nicht gelang, reines Acetol in Substanz darzustellen, so haben etwaige Zweifel, dass der aus Bromaceton und Silberoxyd gewonnenen Verbindung die angenommene Struktur eines Acetonalkohols zukomme, sehr an Bedeutung verloren, seitdem dieselbe Verbindung auch durch Wechselwirkung zwischen Bromaceton und kohlensaurem Kalium erhalten wurde (Rich. Wagner und Emmerling, Ann. Chem. Pharm., 204, 40).

Inzwischen haben wir die Versuche, wasserfreies Acetol ohne Anwendung der gewöhnlichen Entwässerungsmittel zu erhalten, fortgesetzt, und erhielten im günstigsten Falle eine kleine Menge Flüssigkeit, welche ca. 60 pCt. Acetol enthielt, während wir früher nur bis zu einer 11 procentigen Lösung gelangt waren. Hierüber, sowie über die neben Acetol aus Zucker entstehende Säure und niedrig siedende, brennbare Flüssigkeit, hoffen wir bald Weiteres berichten zu können.

Kiel, agriculturchem. Laborat., den 27. März 1883.

165. G. Lunge und P. Naef: Ueber Chlorkalk und demselben analoge Körper.

(Eingegangen am 28. März.)

Durch die Arbeiten von Lunge und Schaepi¹⁾ scheint es festgestellt zu sein, dass die zuerst von Odling vorgeschlagene Formel für den Chlorkalk: $\text{Cl} \cdots \text{Ca} \cdots \text{OCl}$ weitaus die wahrscheinlichste und mithin die für diesen Körper festzuhaltende sei. Im käuflichen festen Chlorkalk ist jene Verbindung als ein Hydrat enthalten und stets mit einem gewissen Ueberschusse von Aetzkalk gemengt, von dem Lunge und Schaepi nachwiesen, dass er für die Constitution des Chlorkalks nicht wesentlich sei und nicht in dessen Formel hineinbezogen werden dürfe, da es beim Arbeiten in kleinem Maasstabe durch die dann mögliche Sorgfalt gelingt, den freien Kalk bis auf ein Achtel des Ganzen zu vermindern; dieser letzte Rest entgeht der Chlorirung in Folge mechanischer Umhüllung durch die eigentliche bleichende Verbindung, und es ist nicht möglich durch längere Einwirkung von Chlor auch seine Umwandlung in Chlorkalk zu erzwingen, weil alsdann, wie

¹⁾ Dingler's Journal 1880, Bd. 237, S. 63; Chemische Industrie 1881, S. 289; Schaepi's Inauguraldissertation, Zürich 1881.