

ginnt eine reichliche Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin. Nach weiteren 5 Minuten ist die Zersetzung beendet. Die stark gekühlte und dann filtrirte Lösung wird mit der 5 fachen Menge Wasser verdünnt und mit Bleiweiss neutralisirt. Die abermals filtrirte Lösung enthält das Rhamnoson, welche in derselben Weise wie das Glucoson isolirt werden kann. Die Ausbeute beträgt auch hier etwa 50 pCt. der Theorie. Mit essigsauerm Phenylhydrazin regenerirt die Verbindung sehr leicht das als Ausgangsmaterial verwandte Rhamnosazon.

Durch die vorliegenden Versuche ist das schwierige Problem, aus den leicht isolirbaren Osazonen die Zucker zu regeneriren, in brauchbarer Weise gelöst. Welche Vortheile die Methode für das Studium der Zuckergruppe bietet, ist aus der nachfolgenden Abhandlung über die synthetische Acrose zu ersehen.

Bei dieser Arbeit habe ich mich der werthvollen Hülfe des Hrn. Dr. F. Ach erfreut, wofür ich demselben auch hier besten Dank sage.

## 20. Emil Fischer und Julius Tafel: Synthetische Versuche in der Zuckergruppe. III.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Sowohl aus Acroleinbromid wie aus Glycerose<sup>1)</sup> erhielten wir<sup>1)</sup> durch die Wirkung von Baryt resp. Alkalien zwei Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$ , welche in Form ihrer Osazone isolirt wurden. Von diesen wurde nur das  $\alpha$ -Acrosazon näher untersucht. Durch Reduction desselben mit Zinkstaub und Essigsäure gelang es uns, eine Base zu gewinnen, welche, mit salpetriger Säure behandelt, ein stickstoffreies, nicht krystallisirendes Product lieferte. Da dasselbe die gewöhnlichen Reactionen der Zuckerarten zeigte und beim Erhitzen mit essigsauerm Phenylhydrazin das  $\alpha$ -Acrosazon regenerirte, so zögerten wir nicht, dasselbe als  $\alpha$ -Acrose zu bezeichnen. Leider ist aber die Ausbeute an diesem Zucker so gering und die Operation selbst so schwierig, dass wir auch mit Opferung von 200 g Acrosazon nicht genügende Mengen erhielten, um denselben zu reinigen und näher zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 1093 und 3384.

Wir haben deshalb diesen Weg verlassen. Ungleich bessere Resultate gab die in der vorstehenden Mittheilung beschriebene Methode für die Umwandlung der Osazonen in die Zuckerarten.

Aus dem  $\alpha$ -Acrosazon lässt sich durch Spaltung mit Salzsäure mit Leichtigkeit eine Verbindung gewinnen, welche dem Glucoson entspricht und welche wir deshalb  $\alpha$ -Acrososon nennen. Dieselbe zeigt alle Reactionen des Glucosons: Mit Phenylhydrazin regenerirt sie Acrosazon; mit *o*-Toluyldiamin verbindet sie sich ausserordentlich leicht zu einem in Wasser schwer löslichen, krystallinischen Producte; mit Wasser erhitzt, liefert sie Furfurol, und mit Salzsäure erwärmt, neben Huminsubstanzen Lävulinsäure. Durch Zinkstaub und Essigsäure wird sie endlich zu einem Zucker reducirt, welcher mit Bierhefe ebenso leicht gährt, wie die natürlichen Zuckerarten.

#### $\alpha$ -Akrososon.

1 Theil fein zerriebenes  $\alpha$ -Akrosazon wird mit 20 Theilen concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) rasch auf  $45^{\circ}$  erwärmt, wobei es sich zu einer klaren, dunkelrothen Flüssigkeit löst. Man hält 1 Minute auf dieser Temperatur, wobei schon die Krystallisation von salzsaurem Phenylhydrazin beginnt und kühlt dann rasch auf etwa  $25^{\circ}$  ab. Nach 5—10 Minuten ist die Zersetzung beendet, was man leicht daran erkennen kann, dass eine Probe der Flüssigkeit sich in viel Wasser bis auf einige dunkle Flocken klar löst. Die zur völligen Abscheidung des salzsauren Phenylhydrazins stark gekühlte Flüssigkeit wird jetzt auf der Saugpumpe über Glaswolle filtrirt, das Filtrat mit der 7fachen Menge Wasser verdünnt und mit angeschlemmtem Bleiweiss neutralisirt. Die rothgelb gefärbte Mutterlauge enthält das Acrososon, und zwar nach der Bestimmung mit Phenylhydrazin 50 pCt. der theoretischen Menge. Die Isolirung desselben geschieht gerade so, wie diejenige des Glucosons. Die Lösung wird zunächst mit Thierkohle behandelt, dann filtrirt, stark abgekühlt und nun tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln mit kaltem Barytwasser bis zur schwachen alkalischen Reaction versetzt. Dabei fällt das Acrososon vollständig in Verbindung mit Blei neben überschüssigem Bleihydroxyd als fast farbloser, amorpher Niederschlag. Derselbe wird auf Faltenfiltern, später auf der Saugpumpe filtrirt, ausgewaschen, dann mit nicht zu viel Wasser angeschlemmt und in der Kälte mit überschüssiger Schwefelsäure zersetzt. Enthält die Lösung jetzt Chlor, was bei richtiger Fällung mit Baryt nicht der Fall ist, so muss dasselbe durch vorsichtigen Zusatz von Silbercarbonat entfernt werden. Die Flüssigkeit wird ohne vorhergehende Filtration mit reinem Bariumcarbonat neutralisirt, dann durch Schütteln mit reiner Thierkohle völlig entfärbt, filtrirt und im Vacuum aus dem Wasserbade abdestillirt. Dabei fällt nochmals kohlenaurer Baryt aus und die abermals filtrirte Flüssigkeit

enthält jetzt ausser Acrosone nur noch geringe Mengen von unorganischer Substanz. Diese Lösung kann direct für die meisten Versuche benutzt werden. Wird dieselbe im Vacuum völlig eingedampft, so bleibt ein Syrup, welcher sich in heissem, absolutem Alkohol bis auf geringe Mengen von Asche löst. Beim Verdampfen hinterlässt die alkoholische Flüssigkeit das Acrosone als fast farblosen Syrup, welcher in der Kälte zu einer harten, amorphen Masse erstarrt.

Das Acrosone giebt selbst in sehr verdünnter, wässriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin schon in der Kälte einen Niederschlag von Acrosazon; rasch und vollständig vollzieht sich die Bildung desselben bei 10 Minuten langem Erhitzen auf dem Wasserbade. Man kann auf diesem Wege das Acrosone leicht quantitativ bestimmen.

Von Alkalien wird das Acrosone bereits in der Kälte rasch verändert.

Erwärmt man seine wässrige Lösung mit *o*-Toluyldiamin nur bis zum Sieden, so fällt beim Erkalten eine in feinen, biegsamen Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Dieselbe krystallisirt sehr leicht aus heissem Wasser, löst sich in verdünnten Mineralsäuren, färbt sich gegen 180° braun und schmilzt vollständig bis 185° unter fortschreitender Zersetzung. Die Aehnlichkeit der Substanz mit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Verbindung des Glucosons und des *o*-Toluyldiamins ist ebenso gross, wie diejenige zwischen Acrosazon und Glucosazon.

#### Furfurol aus $\alpha$ -Acrosone.

Wird die verdünnte wässrige Lösung des Acrosons im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 140° erhitzt, so scheiden sich reichliche Mengen von Huminsubstanzen ab und durch Destillation erhält man aus dem Filtrate eine farblose Lösung von Furfurol, welches durch essigsaueres Anilin und durch Phenylhydrazin nachgewiesen wurde.

#### Lävulinsäure aus Acrosone.

Beim sechsstündigen Erhitzen mit 18 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird das Acrosone völlig zerstört und liefert dabei neben Huminsubstanzen Lävulinsäure, welche in der bekannten Weise als Silbersalz isolirt wurde. Die Menge derselben ist allerdings sehr gering, aber sie entspricht ungefähr der Ausbeute aus Glucosone und beträgt etwa  $2\frac{1}{2}$  pCt. des angewandten Acrosons. Das Silbersalz zeigte den Silbergehalt des Lävulats (gef. Ag 48.2, ber. 48.4 pCt.).

#### Reduction des $\alpha$ -Acrosons.

Erwärmt man die verdünnte, wässrige Lösung des Acrosons mit Zinkstaub und Essigsäure auf dem Wasserbade, so wird dasselbe im Laufe von etwa einer Stunde völlig reducirt. Das Ende der Reaction

erkennt man durch eine Probe mit Phenylhydrazin, welche eben zum Sieden erhitzt und abgekühlt kein Osazon mehr abscheiden darf. Die filtrirte Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Vacuum auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen, von einer kleinen Menge unorganischer Salze abfiltrirt und die stark concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether versetzt. Dabei fällt der Zucker, welchen wir vorderhand ebenfalls *Acrose* nennen, in farblosen Flocken aus, welche bald zu einem Syrup zerfließen. Dieses Product zeigt nun die grösste Aehnlichkeit mit den natürlichen Zuckerarten. Es schmeckt süß, reducirt die Fehling'sche Lösung und liefert beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade nach 10—15 Minuten eine reichliche Krystallisation von  $\alpha$ -Acrosazon. In wässriger Lösung mit Bierhefe versetzt, entwickelt es bei Zimmertemperatur schon nach einer halben Stunde reichliche Mengen von Kohlensäure; die Entwicklung derselben dauert stundenlang fort. Der Vorgang erscheint gerade so wie bei Dextrose und Lävulose. Ob dabei Alkohol gebildet wird, haben wir allerdings bei der geringen uns zur Verfügung stehenden Menge noch nicht nachgewiesen.

Durch Natriumamalgam wird die *Acrose* leicht reducirt; dabei entsteht eine Verbindung von der Formel  $C_6H_{14}O_6$  (ber. C 39.6, H 7.7 pCt.; gef. C 39.7, H 8.0 pCt.), welche aus Alkohol in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Platten krystallisirt und grosse Aehnlichkeit mit dem Mannit hat. Unser Präparat zeigte z. B. denselben Schmelzpunkt  $164-165^\circ$ , ist in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol recht schwer löslich, schmeckt süß und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Wir halten die Substanz, welche wir *Acrit* nennen, vorläufig für die optisch inactive Form des Mannits.

Diese Versuche wurden mit  $\alpha$ -Acrosazon verschiedenen Ursprungs, theils aus *Acrolein*, theils aus Glycerin angestellt und ergaben immer das gleiche Resultat, wodurch die früher von uns behauptete Identität der beiden Osazone bestätigt wird.

Die  $\alpha$ -*Acrose* ist die erste synthetische Zuckerart der Hexanreihe, welche mit Hefe gährte. Sie liefert ferner, wie die Untersuchung des *Acrosons* lehrt, alle die charakteristischen Reactionen der natürlichen Zuckerarten Dextrose, Lävulose und Galactose. Sie unterscheidet sich von denselben nur durch die optische Inactivität.

Durch diese Beobachtungen wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass die  $\alpha$ -*Acrose*, gerade so wie die vorher erwähnten natürlichen Zuckerarten, eine normale Kohlenstoffkette enthält, und dass dieselbe in der That, wie wir es früher <sup>1)</sup> bereits dargestellt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2568.

haben, durch Zusammentritt von zwei Molekülen Glycerinaldehyd entsteht.

Damit wäre der erste erfolgreiche Schritt für die Synthese der wichtigeren Zuckerarten gethan. Mit den Versuchen, aus inactiver Acrose durch Pilzgährung einen optisch activen Zucker zu bereiten, sind wir bereits beschäftigt.

Schliesslich sagen wir Hrn. Dr. F. Ach für die Hülfe bei dieser Arbeit unseren besten Dank.

## 21. Emil Fischer und W. J. Laycock: Ueber das Metaceton.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 15. Januar.)

Durch Destillation von Zucker mit Calciumoxyd erhielt Fremy eine bei  $84^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche er Metaceton nannte und welche die Formel  $C_6H_{10}O$  haben soll. Dasselbe Product ist später von Gottlieb<sup>1)</sup> und Benedikt<sup>2)</sup> untersucht worden. Ersterer erhielt daraus durch Behandlung mit Alkali oder durch Oxydation mit Chromsäure die damals noch unbekannte Propionsäure, welche er Metacetonsäure nannte. Letzterer bestätigte durch eine neue Analyse und durch eine Dampfdichtebestimmung die von Fremy aufgestellte Formel. Nach diesen sehr bestimmten Angaben konnte man kaum daran zweifeln, dass das Metaceton eine einheitliche Verbindung  $C_6H_{10}O$  sei.

Um die Constitution derselben, über welche bisher nur Vermuthungen vorliegen, aufzuklären, schien uns das Phenylhydrazin ein geeignetes Mittel zu sein. In der That führte uns die Anwendung der Base sehr bald zum Ziele. Aber es ergab sich das unerwartete Resultat: dass die Verbindung  $C_6H_{10}O$  gar nicht existirt, sondern ein Gemenge von Propylaldehyd, Dimethylfurfuran, und einem dritten kohlenwasserstoffähnlichen Producte ist. Ausser diesen entsteht aber bei der Zersetzung des Zuckers durch Kalk noch eine grössere Anzahl von theils niedriger, theils höher siedenden Körpern, unter welchen wir ebenfalls Homologe des Furfurans beobachtet haben.

1) Ann. Chem. Pharm. 52, 127.

2) Ann. Chem. Pharm. 162, 303.