

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.

Die Destillation des Zuckers haben wir nach der Vorschrift von Gottlieb in grösserem Maassstabe ausgeführt. Hundert Kilo Zucker wurden mit 300 Kilo gebranntem Kalk gemischt, in 25 Portionen aus einer eisernen Retorte destillirt und die flüchtigen Producte in einer Reihe von sehr gut gekühlten Flaschen verdichtet. Neben einer wässrigen Lösung, welche viel Aceton enthielt, resultirten dabei 3.6 Kilo eines dunklen Oels. Wir nennen dasselbe später der Kürze halber Zuckeröl. Dasselbe wurde zunächst mit einem Le Bel'schen Apparate fractionirt. Dabei destillirten 1.16 Kilo von 30—115°, und 1.78 Kilo von 115—280°. Als Rückstand blieb ein dunkles Harz. Aus der zweiten Fraction wurde durch wiederholte Destillation der unter 115° siedende Theil abgeschieden und mit der ersten Fraction vereinigt. Diese von 30—115° siedende Menge des Zuckeröls diente für die nachfolgende Untersuchung. Sie wurde zunächst zur völligen Entfernung des Acetons und der gelben Farbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, und nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat in zwei Theile zerlegt: Fraction A von 30—65°. Fraction B von 65—115°.

#### Fraction A.

Ihr Gewicht betrug 117 g. Mit 50 g Phenylhydrazin gemischt, trübte sie sich bald durch Abscheidung von Wasser. Nach zweistündigem Stehen war noch unverändertes Phenylhydrazin vorhanden, wovon man sich leicht durch Schütteln einer Probe mit Wasser überzeugen kann. Das letztere löst die unveränderte Base und reducirt dann Fehling'sche Lösung. Durch diese Behandlung werden sämtliche Aldehyde und Ketone in die schwer flüchtigen Phenylhydrazone verwandelt. Die Mischung wurde jetzt aus dem Wasserbade destillirt, wobei die vom Hydrazin nicht veränderten Producte als farbloses leicht bewegliches Oel übergingen. Der Rückstand bestand zum grossen Theil aus Propylaldehydphenylhydrazon, wie später gezeigt wird. Das Destillat wurde zunächst mit Natrium behandelt, darüber destillirt und schliesslich fractionirt.

Die Fraction von 25—45° betrug etwa ein Zehntel der gesammten Flüssigkeit und war ein Gemisch, welches wir nicht zerlegen konnten. Sie enthält wahrscheinlich Furfuran, denn sie giebt folgende Reactionen:

Von Natrium wird sie nicht verändert. Mit concentrirter Salzsäure geschüttelt bräunt sie sich.

Mit concentrirter Schwefelsäure liefert sie unter Erwärmen eine dunkle amorphe Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Waschen mit Natronlauge rothgelb wird.

Die Fraction 45—65° bildet den Haupttheil der Masse; sie ist ebenfalls ein Gemenge und enthält höchst wahrscheinlich Monomethylfurfuran.



Für das letztere fanden wir den Schmelzpunkt 118—120°.

Aus den beiden Fractionen A und B wurden, wie oben angegeben, die Aldehyde und Ketone durch Behandlung mit Phenylhydrazin entfernt. Die daraus entstehenden Hydrazone blieben bei der späteren Destillation als schwere Oele zurück. Dieses Oel wurde zunächst zur Entfernung von überschüssigem Phenylhydrazin mit verdünnter Essigsäure gewaschen, dann mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vacuum destillirt. Unter dem Drucke von 50 mm ging fast die gesammte Menge von 173—175° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) über. Das Product ist zum grössten Theil Propylaldehydphenylhydrazon. Durch Schmelzen mit Chlorzink wurde dasselbe in Skatol verwandelt, welches nach der Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt 94—95° zeigte.<sup>1)</sup>

Die Menge des Hydrazons betrug über 300 g, woraus sich 117 g ursprünglichen Propylaldehyds berechnen. Die Menge desselben war jedenfalls grösser, weil beim Waschen des rohen Oels mit Wasser neben Aceton auch Propylaldehyd vom Wasser gelöst wird.

Die Auffindung des Propylaldehyds in dem sogenannten Metaceton erklärt die analytischen Resultate von Fremy und Benedikt. Dieselben untersuchten ein Gemisch des Aldehyds, des Dimethylfurfurans und der kohlenwasserstoffähnlichen Beimengungen und erhielten so durch Zufall die Zahlen, aus welchen sie die Formel  $C_6H_{10}O$  ableiteten.

Ferner erklärt sich dadurch die von Gottlieb beobachtete Bildung der Propionsäure (Metacetonsäure). Dieselbe entstand offenbar aus dem Propylaldehyd, welcher durch das Alkali oder durch Oxydation in die Säure verwandelt wurde.

Der über 115° siedende Theil des Zuckeröls ist ebenfalls ein complicirtes Gemenge. Die von 115—150° siedende Fraction lässt sich auch durch Phenylhydrazin scheiden in ein indifferentes über Natrium destillirbares Oel, welches wahrscheinlich die höheren Homologe des Furfurans enthält, und in ein schwer flüchtiges Product, welches aus den Hydrazone von kohlenstoffreichen Ketonen respective

---

<sup>1)</sup> Die Bildung des Skatols scheint uns das sicherste und bequemste Mittel zur Erkennung des Propylaldehyds zu sein. Einige Tropfen des Aldehyds genügen für diese Probe. Man mischt dieselben mit etwa der doppelten Menge Phenylhydrazin, erwärmt gelinde, wäscht dann mit stark verdünnter Essigsäure, filtrirt durch ein nasses Filter und erhitzt das zurückbleibende Oel mit etwa der gleichen Menge Zinkchlorid im Oelbade auf 180°. Sofort macht sich der charakteristische Geruch des Skatols bemerkbar.

Handelt es sich um den Nachweis des Propylaldehyds in Gemengen, so verfährt man wie bei dem obigen Versuche.

Aldehyden besteht. Die letzteren lassen sich ebenso leicht dem ursprünglichen Oele durch Schütteln mit Natriumbisulfit entziehen.

Die Auffindung von Propylaldehyd und Furfurderivaten in dem Zuckeröl legte den Gedanken nahe, dieselben Producte nach der gleichen Methode im Holztheer aufzusuchen. Eine ähnliche Untersuchung hat bereits Atterberg<sup>1)</sup> vor längerer Zeit angestellt.

In dem Vorlauf eines leichten Theeröls aus Fichtenholz fand er zwei Producte, welche er nach dem Verhalten gegen Natrium und concentrirte Mineralsäuren für Furfuran und Monomethylfurfuran (Sylvan) hielt. Den exacten Beweis für diese allerdings sehr wahrscheinliche Ansicht konnte er damals, wo die Arbeiten von Paal noch nicht erschienen waren, nicht geben.

Durch das freundliche Entgegenkommen des Hrn. Dr. Klein, Director der chemischen Fabrik zu Felső Dios in Ungarn, welchem wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, sind wir in den Besitz von verschiedenen Proben Holztheer gelangt. In dem Vorlauf des leichten Theeröls haben wir in der That reichliche Mengen von Propylaldehyd und ferner Furfuranderivate gefunden.

Aus der Fraction 85—100° erhielten wir durch Zersetzung mit verdünnter Salzsäure ein Diketon, welches aller Wahrscheinlichkeit nach das Acetonylacetone ist.

Die Fraction von 100—120° gab bei derselben Behandlung ein Keton, welches nach der Analyse und dem Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindung das nächste Homologe des Acetonylacetons zu sein scheint.

Die Resultate der Arbeit sind zusammengefasst Folgende:

I. Das sogenannte Metaceton ist ein Gemenge von Propylaldehyd Dimethylfurfuran und kohlenwasserstoffartigen Producten.<sup>2)</sup>

II. Das bei der Destillation vom Rohrzucker mit Kalk entstehende Oel ist ein sehr complicirtes Gemenge. Dasselbe enthält ausser Aceton Kohlenwasserstoffe, ferner Propylaldehyd, Dimethylfurfuran und wahrscheinlich dessen niedere und höhere Homologe.

III. Der Holztheer enthält den bisher nicht beobachteten Propylaldehyd, ferner Dimethylfurfuran und wahrscheinlich dessen höhere Homologe.

Wir werden diese Versuche fortsetzen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 879.

<sup>2)</sup> Wir wollen bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam machen, dass vor einiger Zeit E. v. Lippmann (Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie 1887, 388) bereits die Vermuthung ausgesprochen hat, das Metaceton sei ein Derivat des Furfurans, ohne aber die Frage experimentell zu behandeln.