

betrachtet er namentlich die Melitose\*), die Mycose\*\*), die Trehalose und die Melezitose. Er hebt hervor, dafs bei der Untersuchung von Pflanzenstoffen jetzt darauf besondere Rücksicht zu nehmen ist, dafs die Reactionen des Rohrzuckers noch von anderen Zuckerarten getheilt werden.

---

### Ueber s. g. gemischte Acetone; nach C. Friedel.

---

Chancel hatte bezüglich der Acetone zuerst die Ansicht entwickelt, dafs sie den Kohlenstoff in Form von zwei näheren Bestandtheilen enthalten. Gerhardt hatte dann die Acetone als Verbindungen sauerstoffhaltiger und sauerstoff-

---

\*) *Melitose* nannte Berthelot (Compt. rend. XLI, 392) die in der s. g. australischen Manna (welche von verschiedenen Eucalyptus-Arten ausgesondert wird) enthaltene Zuckerart, die in der Kälte krystallisirt  $C_{12}H_{14}O_{14}$ , bei  $100^{\circ}$  getrocknet  $C_{12}H_{12}O_{12}$  ist, bei  $130^{\circ}$  unter gelber Färbung noch mehr Wasser verliert. Die Melitose wird durch Bierhefe bei gelinder Wärme zur Gährung gebracht, unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol; doch entsteht hierbei nur halb so viel Kohlensäure, als die Gleichung  $C_{12}H_{12}O_{12} = 2 C_4H_6O_2 + 4 CO_2$  erwarten liefse, und die vergohrene Flüssigkeit enthält eine, die Hälfte des Gewichts der angewendeten Melitose betragende, als *Eucalyn* bezeichnete Substanz, bei  $100^{\circ}$  getrocknet  $C_{12}H_{12}O_{12}$ , die sich gegen viele Reagentien wie Glucose verhält aber (auch nicht nach der Behandlung mit Schwefelsäure) nicht gährungsfähig ist. Berthelot betrachtete die Melitose als eine Verbindung von zwei isomeren Körpern nach gleichen Aequivalenten, deren einer gährungsfähig ist, der andere (das *Eucalyn*) aber nicht.

\*\*) Vgl. diese Annalen CVI, 15.

freier Radicale, das Aceton der Essigsäure z. B. als Acetyl-Methylür  $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}$  betrachtet. Dafür, daß jedes Aceton zwei Atomgruppen als nähere Bestandtheile enthalte, sprach namentlich Williamson's \*) Beobachtung, daß bei der trockenen Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente von essigsauerm und valeriansauerm Alkali nicht blofs die Acetone der Essigsäure und der Valeriansäure, sondern auch in reichlicher Menge ein bei  $120^\circ$  siedendes Aceton  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}$  gebildet wird. Es war diese Verbindung das erste s. g. gemischte Aceton; über solche Verbindungen hat C. Friedel weitere Mittheilungen gemacht.

In einer ersten Mittheilung \*\*) hatte derselbe veröffentlicht, daß ein solches s. g. gemischtes Aceton auch bei der Destillation eines innigen Gemenges gleicher Aequivalente von essigsauerm und benzoësaurem Kalk sich bildet; das Product, welches auch etwas Aceton, Benzol und eine über  $300^\circ$  siedende, dem Benzophenon ähnliche zähe gelbe Flüssigkeit enthält, giebt bei fractionirter Destillation das als *Benzoyl-Methylür* bezeichnete gemischte Aceton  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_3 \end{matrix}$  als eine bei  $198^\circ$  siedende \*\*\*) , fast farblose, dem Bittermandelöl ähnlich riechende, bei  $14^\circ$  zu großen Krystallblät-

\*) Diese Annalen LXXXI, 86 f.

\*\*) Compt. rend. XLV, 1013.

\*\*\*) Die Differenz der Siedepunkte des aus essigsauerm und benzoësaurem Alkali und des aus essigsauerm und valeriansauerm Alkali entstehenden gemischten Acetons ( $198 - 120 = 78^\circ$ ) ist genau so groß, wie die bei der Vergleichung vieler von der Benzoëssäure und von der Valeriansäure sich ableitender entsprechender Verbindungen, und auch bei der Vergleichung entsprechender Benzyl- und Amylverbindungen, gefundene; vgl. diese Annalen XCVI, 15 und 334.

tern erstarrende Flüssigkeit, deren spec. Gewicht = 1,032 bei 15° und deren Dampfdichte = 4,27 gefunden wurde (letztere berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 4,15). — *Butyryl-Methylür*  $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{matrix} C_8H_7O_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}$  erhält man leicht bei der Destillation eines Gemenges von buttersaurem und essigsurem Kalk. Der Versuch, unter Anwendung von Palmitinsäure ein gemischtes Aceton hervorzubringen, gab ein weniger gutes Resultat; im Destillate fanden sich Palmiton und ein fester Kohlenwasserstoff.

Dafs die Acetone als Verbindungen eines Säureradicals mit einem Alkoholradical eben so auf den Typus Wasserstoff zu beziehen sind, wie die Aldehyde als Verbindungen eines Säureradicals mit Wasserstoff, fand Friedel namentlich auch durch die Vergleichung der Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Acetone und die Aldehyde bestätigt. Das Phosphorsuperchlorid ersetzt bei der Einwirkung auf Aldehyde 2 At. Sauerstoff durch 2 At. Chlor; mit Bittermandelöl  $C_{14}H_6O_2$  giebt es z. B. Chlorobenzol  $C_{14}H_6Cl_2$ , mit Aldehyd  $C_4H_4O_2$ , wie Friedel nach Versuchen von Wurtz mittheilte, eine bei 58° siedende Verbindung  $C_4H_4Cl_2$ . Eben so wirkt das Phosphorsuperchlorid auf Aceton ein. Bei allmählichem Zusatz von gewöhnlichem Aceton  $C_6H_6O_2$  zu Phosphorsuperchlorid tritt lebhaftere Einwirkung ein, die zuerst durch Abkühlen zu mäfsigen, später durch gelindes Erwärmen zu unterstützen ist. Es entweicht Chlorwasserstoff und die rückständige Flüssigkeit enthält neben Phosphoroxychlorid zwei Substanzen, welche nach dem Waschen mit Wasser durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Die eine siedet bei 70° und ist  $C_6H_6Cl_2$ , isomer mit Chlorpropylen; die andere, welche ein Zersetzungsproduct der ersteren zu sein scheint, siedet gegen 30° und hat die Zusammensetzung  $C_6H_5Cl$ .

Als eine neue Bildungsweise gemischter Acetone be-

zeichnet Friedel in einer späteren Mittheilung\*) die Zersetzung eines Salzes einer fetten Säure bei der trockenen Destillation, wo aufer dem der Säure  $C_nH_nO_4$  eigentlich entsprechenden Aceton  $C_nH_{n-1}O_2$  und Aldehyd  $C_nH_{n-1}O_2$  auch Acetone entstehen, welche ein niedrigeres Alkoholradical enthalten\*\*). Wird die bei der trockenen Destillation des buttersauren Kalks übergegangene Flüssigkeit oft wiederholter fractionirter Destillation unterworfen, so erhält man gegen  $145^0$  siedendes Butyron, gegen  $128^0$  siedendes Butyryl-Aethylür, gegen  $111^0$  siedendes Butyryl-Methylür, und Butyral, welches bei  $95^0$  ins Sieden kommt. Das *Butyryl-Aethylür* entsteht hierbei in namentlich erheblicher, der des Butyrons fast gleichkommender Menge; es ist eine farblose, beifsend schmeckende, dem Butyron ähnlich aromatisch riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2$  (gefunden 71,93 u. 72,08 pC. C, 12,08 u. 12,15 pC.  $C_4H_5$  H; berechnet 72,0 pC. C und 12,0 pC. H), dem spec. Gewicht 0,833 bei  $0^0$ , der Dampfdichte 3,58 (berechnet 3,43). In viel geringerer Menge wurde das *Butyryl-Methylür* erhalten, als eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O_2 = C_8H_7O_2$  (gefunden 69,64 pC. C, 11,92 pC. H; berechnet 69,70 pC. C, 11,62 pC. H), dem spec. Gewicht 0,827 bei  $0^0$ , der Dampfdichte 3,13 (berechnet 2,97). Butyral wurde nur in sehr geringer Menge erhalten.

---

\*) Compt. rend. XLVII, 552.

\*\*) Städeler hatte schon früher angegeben (J. pr. Chem. LXXII, 241), dafs bei der trockenen Destillation von ricinölsaurem Natron mit Natronhydrat u. a. auch Oenanthyl-Methylür  $C_{14}H_{13}O_2$  gebildet wird, identisch nach allen Eigenschaften mit dem durch trockene Destillation eines Gemenges gleicher Aequivalente essigsäuren und önanthylsauren Alkali's erhaltenen.