

substituirte Benzole veröffentlicht. Körner beschreibt hierin bereits das oben erwähnte Dinitrobenzol, welches er durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Nitrobenzol neben dem gewöhnlichen erhielt und in ähnlicher Weise reinigte. Körner's Beobachtung stimmt mit der unsrigen völlig überein. Der Schmelzpunkt des Orthodinitrobenzols wird zu  $117.9^{\circ}$ , der des Orthonitranilins zu  $71.50^{\circ}$  angegeben. Körner sagt dann noch, dass sich das besprochene Dinitroderivat nur schwer und nur bei Anwesenheit von viel Alkohol und Anwendung von Wärme in das Nitranilin überführen liesse, erwähnt aber eines schwefelhaltigen Körpers nicht; möglicherweise ist also der letztere nur ein Zwischenprodukt, welches bei weiterer Behandlung mit  $H_2S$  in Nitranilin übergeht.

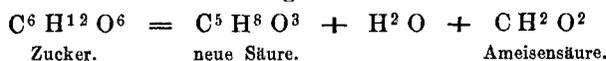
Die umfangreiche, mit Aufwand von viel Material und Mühe ausgeführte Arbeit Körner's wird voraussichtlich noch zu manchen Discussionen Veranlassung geben, denen ich hier nicht vorgreifen will. Nur dem Gefühl des Bedauerns möchte ich hier noch Ausdruck geben, dass Körner nicht rückhaltlos die jetzt in Deutschland zur Geltung gelangte Nomenclatur angenommen hat, sondern Ortho, Meta und Para in ganz anderer Weise gebraucht. Gelingt es nicht, hierüber eine allgemeine Verständigung zu erzielen, so wird schliesslich nichts anderes übrig bleiben, als zu der gefährlichen Nomenclatur durch Zahlen (1. 2, 1. 3 u. s. w.) seine Zuflucht zu nehmen.

Th. Z.

**397. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure.**

(Eingegangen am 15. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> haben wir die ersten Resultate einer Untersuchung der aus Rohrzucker mit Schwefelsäure entstehenden Produkte veröffentlicht. Wir waren zu einer Säure von der Formel  $C^5 H^8 O^3$  gelangt und stellten die Gleichung:



auf, nach welcher die neue Säure aus Zucker durch Verlust von Wasser und Ameisensäure entsteht.

Wir können die mitgetheilten Resultate jetzt völlig bestätigen. Es entsteht die bezeichnete Säure mit Leichtigkeit, und zwar aus dem zuerst durch Invertirung des Rohrzuckers gebildeten Links-Fruchtzucker; sie krystallisirt in schönen Blättern, ist destillirbar, und ihre Salze sind grösstentheils schön krystallisirt.

Was den in unserer früheren Notiz berührten Zusammenhang mit der

<sup>1)</sup> Diese Berichte VI, S. 390; Journal f. Landw. 1873, S. 373.

Glucinsäure betrifft, sind wir zu dem Resultat gekommen, dass sie mit der im sogenannten sauren glucinsauren Kalk Mulder's<sup>1)</sup> vorkommenden Säure identisch ist, dagegen ganz verschieden von der im Mulder'schen basisch glucinsaurem Kalk, so wie in den von Peligot<sup>2)</sup> und H. Reichardt<sup>3)</sup> studirten Stoffen enthaltenen ist. Da nun die letzteren die früher entdeckten Substanzen sind, so bleibt der Name Glucinsäure den mit Basen aus Zucker entstehenden Produkten, und wir belegen unsere Säure, weil sie (s. u.) aus linksdrehendem Zucker entsteht, mit dem analog gebildeten Namen Levulinsäure.

Das von uns jetzt angewandte Verhältniss der Materialien ist:

400 Gr. weisser Candis-Zucker  
 400 Gr. concentrirte Schwefelsäure  
 4300 Gr. Wasser.

Diese Mischung wird eine Woche lang in einem mit langem geradem Rohr versehenen Kolben im kochenden Salpeterbade zum gelinden Sieden erhitzt, wobei sie sich bald bräunt und dunkle Materien absetzt. Nach acht Tagen filtrirt man und erwärmt mit Kreide und Bleiglätte bis zur Sättigung, filtrirt, und behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff. Zum dünnen Syrup eingedampft wird sie mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol vermischt, wodurch Gyps und mehr oder weniger dunkle, krystallinische Flocken gefällt werden, und verdunstet die abdestillirte Lösung, worauf sie nach einigen Tagen zu einer mit braunem Syrup getränkten Krystallmasse von Calciumlevulat erstarrt; durch Absaugen, Waschen mit Alkohol und Krystallisiren aus Wasser wird das Salz rein erhalten, und dient zur Darstellung der freien Säure und anderer Salze.

Wir erhielten die Levulinsäure früher zuerst als Zinksalz, indem wir die Rohflüssigkeit mit Baryum- oder Calciumcarbonat sättigten, eindampften und aus der mit Alkohol von Formiat einigermaßen befreiten Lösung die mit Schwefelsäure wieder freigemachte Säure durch Ausschütteln mit Aether gewannen, sie im Wasserbade längere Zeit erwärmten und mit Zinkoxyd sättigten.

Die freie Levulinsäure  $C^5 H^8 O^3$ , aus dem Zink- oder Silbersalze mit Schwefelwasserstoff, oder aus dem Calciumsalze mit Oxalsäure erhalten, mischt sich mit Wasser und ist bei niederer Temperatur fest. Ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb 11 Grad; sie destillirt fast unzersetzt bei 250—260 Grad und ist optisch indifferent.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C <sup>5</sup> 51.73	51.27	51.86
H <sup>8</sup> 6.90	7.16	6.88.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. 21, 230.

<sup>2)</sup> Ann. chim. phys. (2) 67, 154.

<sup>3)</sup> Jenaische Zeitschr. f. Medicin u. Naturw. 1870, 307.

Ein Tropfen Brom bewirkt keine Erwärmung, wohl aber Gelbfärbung, welche erst nach längerer Zeit verschwindet. Auf Fehling'sche Lösung äufsert sie keine Einwirkung, mit Salzsäure mischt sie sich ruhig, mit fünfprocentiger Schwefelsäure wird sie bei tagelangem Kochen wenig zersetzt und nach dem Filtriren von einigen braunen Flocken, Absättigen mit Baryumcarbonat, Ueberführen in das Silbersalz und Zersetzen des Letzteren mit Schwefelwasserstoff, fast unverändert wieder erhalten mit 50.36 pCt. C und 6.88 pCt. H.

Zinksalz  $(C^5 H^7 O^3)^2 Zn$  bildet silberglänzende Blättchen, welche leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol löslich sind.

Berechnet.		Gefunden.				
C	40.67	40.25	—	41.95	—	—
H	4.75	4.99	—	4.72	—	—
Zn	22.04	—	22.14	—	22.59	22.49 22.54
O	32.54	—	—	—	—	—

Calciumsalz  $(C^5 H^7 O^3)^2 Ca + 2H^2 O$  bildet centimeterlange, seidenglänzende, bei gegen  $100^0$  schmelzende Nadeln. Es ist in Wasser sehr löslich, das Crystallwasser entweicht zum Theil bei  $100^0$ , völlig aber erst bei  $140^0$ .

Berechnet für wasserhalt. Salz.		Gefunden.	
C	39.21	38.87	—
H	5.88	6.16	—
Ca	13.07	13.56	13.26
O	41.83	—	—
$H^2 O$	11.76	11.74	—

Kaliumsalz  $C^5 H^7 O^3 K$ . Aus dem Silbersalz mit kohlen saurem Kalium erhalten und über Schwefelsäure verdunstet, bildet es feine, zu Warzen gruppirte Nadeln, welche sehr zerfliesslich sind.

Berechnet.	Gefunden.
K 25.22	24.97.

Silbersalz  $C^5 H^7 O^3 Ag$ . Es fällt als krystallinischer Niederschlag aus beim Vermischen eines anderen Salzes der Levulinsäure mit concentrirter Silbernitratlösung, erhitzt man jetzt die Lösung zum Kochen, eventuell unter Wasserzusatz, so erhält man es nach dem Filtriren in schönen Blättchen; Mutterlauge und Waschwasser geben nach dem Eindampfen im Wasserbade weitere Mengen Salz. Es ist in 150 Theilen Wasser löslich und bildet Täfelchen, deren Winkel  $a$  im Durchschnitt = 99.1 Gr.,  $b$  und  $c$  = 131.5 Gr. gefunden wurden.

Berechnet.		Gefunden.		
$C^5$	26.91	27.21	—	—
$H^7$	3.14	3.22	—	—
Ag	48.43	48.51	48.56	48.30.

Es ist das charakteristischste von den von uns dargestellten Salzen der Levulinsäure, und es bietet zugleich seine Darstellung Garantie gegen die Beimengung von Spuren Ameisensäure.

Ammoniumsalz und Baryumsalz haben wir nicht analysirt. Ersteres bildet Nadelchen, letzteres ein Gummi.

Die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende von Malaguti<sup>1)</sup> und Mulder<sup>2)</sup> schon gefundene Ameisensäure haben wir auf folgende Weise ebenfalls nachgewiesen: der durch Alkohol aus dem durch Abdampfen der abgesättigten Rohflüssigkeit erhaltenen Syrup gefällte flockig krystallinische Niederschlag löst sich zum Theil in Wasser und giebt bei dem Verdunsten schöne Krystalle von ameisen-saurem Calcium, welche folgende Zahlen lieferten:

	Berechnet.	Gefunden.			
Ca	30.77	30.97	31.01	31.05	30.78

und ebenfalls gab die Rohflüssigkeit ein Destillat, aus welchem mit Baryumcarbonat ein Salz mit 59.86 pCt. Baryum erhalten wurden, statt der von Baryumformiat verlangten 60.35 pCt. Da wir stets Ameisensäure, und dies auch beim genauesten Befolgen der Mulder'schen Vorschriften zur Glucinsäure Darstellung erhielten, so schliessen wir, dass Mulder in seinem mit Alkohol erhaltenen „apoglucinsäuren Kalk“ ebenfalls Ameisensäure gehabt hat<sup>3)</sup>.

Leider sind Ameisensäure und Levulinsäure nicht die einzigen Produkte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker, denn zugleich eustehen die oben angeführten braunen Substanzen, welche zuerst in der Flüssigkeit gelöst bleiben, nachher sich jedoch ausscheiden. Ferner blieb eine bedeutende Quantität Syrup nach dem Auskrystallisiren des levulinsäuren Calciums oder nach dem Ausschütteln mit Aether und Entfernen des Schwefelsäureüberschusses mit Baryumcarbonat zurück, und erstarrte nach einiger Zeit zu einer Masse, welche von Traubenzucker nicht zu unterscheiden war, stark rechts drehte und Fehling'sche Lösung reducirte. Die bedeutende Menge dieses wiedererhaltenen Traubenzuckers liess als wahrscheinlich erscheinen, dass nicht diese Zuckerart, sondern die gleichzeitig mit ihr aus Rohrzucker entstehende Levulose unsere neue Säure geliefert habe; doch ist dies erst durch den directen Versuch zur Gewissheit geworden: 50 Gr. Traubenzucker lieferten mit 50 Gr. Schwefelsäure und 1000 Gr. Wasser bei

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 17, 52.

<sup>2)</sup> Journ. f. pract. Chem. 21, 219.

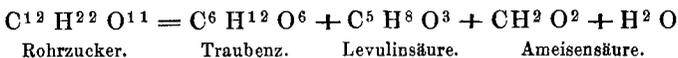
<sup>3)</sup> Ameisensäure entsteht auch bei Luftabschluss, denn beim Erhitzen im zugeschmolzenen Kolben gaben 11 Gr. Zucker, 11 Gr. Schwefelsäure und 220 Gr. Wasser durch nachheriges Abdestilliren der von Schwefelsäure befreiten Lösung und Sättigen des Destillats mit Baryumcarbonat 0.72 Gr. fast reines ameisen-saures Baryum, wodurch ein Einwand, den man aus Malaguti's Abhandlung gegen obige Gleichung machen könnte, entkräftet und Mulder's entgegengesetzte Angabe bestätigt wird.

viertägigem Erhitzen neben sehr geringer Huminbildung sehr viel leicht festwerdenden Syrup, aus welchem auf die gewöhnliche Weise zwar eine sehr geringe Menge eines gelbgefärbten Aetherausuges gewonnen wurde, welche jedoch mit Silbernitrat kein Levulat, sondern nur amorphe Flocken gab und unbedeutende Reduction zeigte, so dass sich zwar huminartige Materie gebildet hat, jedoch Levulinsäure und Ameisensäure nicht in irgend erheblicher Menge aus Traubenzucker entstanden sind, ob jedoch sehr geringe Spuren sich gebildet haben, wollen wir bis jetzt nicht entscheiden.

Levulose haben wir nicht auf diese Weise behandelt, dagegen Inulin, welches bekanntlich mit Säuren leicht in Levulose übergeht: 11 Gr. Inulin aus Dahlien gaben auf analoge Weise mit fünfprocentiger Schwefelsäure gekocht, Abscheidung von viel Huminsubstanz, und nach dem Filtriren, Absättigen mit Kalk und Abdampfen erhielten wir einen braunen Syrup, aus dem Alkohol eine grosse Menge Krystalle abschied, welche aus Gyps und ameisensaurem Calcium bestanden. Das von dem Alkoholniederschlag abfiltrirte krystallisirte sehr leicht nach dem Verdunsten ähnlich dem Calciumlevulat und gab mit Silbernitrat Krystalle von levulinsäurem Silber ( $a = 99.5^0 < b$  und  $c = 132.1^0$ ).

Berechnet.	Gefunden.
Ag 48.43 pCt.	48.63 48.89.

Es hat sich also ergeben, dass aus 11 Gr. Inulin nicht unbedeutende Mengen Levulat erhalten wurden, aus 50 Gr. Traubenzucker<sup>1)</sup> dagegen nichts, und hieraus folgt, dass von den beiden Zuckerarten, in welche Rohrzucker beim Erwärmen mit Schwefelsäure zerfällt, es der Linksfruchtzucker ist, welcher Anlass zur Bildung von Levulinsäure, Ameisensäure (und Huminsubstanz) giebt, und somit ist die früher gegebene Erklärung bestätigt und folgende Gleichung der Ausdruck derselben:



Da Levulinsäure wenig empfindlich gegen weitere Einwirkung von Säuren ist, wird die Huminsubstanz einer besonderen Reaction ihre Entstehung verdanken.

<sup>1)</sup> 200 Gr. Stärke lieferten mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf gleiche Weise behandelt, ebenfalls etwas Ameisensäure und, wie es scheint, Levulinsäure. Es ist dies bemerkenswerth und bietet vielleicht Aussicht zu näherer Erforschung der gemengten Natur der Stärke. Etwaige Furcht, dass die Methode der Stärkebestimmung, welche sich auf Ueberführung in Traubenzucker mittelst Erhitzens mit Schwefelsäure auf 100 — 110° gründet, durch Bildung von Levulinsäure u. s. w. unrichtig werden könne, wird wegen der geringen Menge der entstehenden Produkte, als nicht begründet zurückgewiesen werden können.

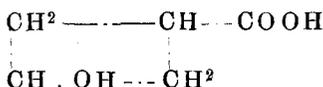
Nachdem die Levulinsäure abgeschieden und ihre Natur und Bildung näher studirt war, lag am nächsten zu entscheiden, wie sie sich (s. o.) zu der von Mulder mit Schwefelsäure erhaltenen Glucinsäure verhält. Mulder hat auf dieselbe Weise wie wir, durch Absättigen der Rohflüssigkeit mit Kreide und Abdampfen ein in Nadeln krystallisirtes Kalksalz, den sogenannten sauren glucinsäuren Kalk erhalten, von dem er jedoch keine Analyse angiebt. Aus der (zuckerhaltigen) Mutterlauge erhielt er weiter durch Absättigen mit Kalkhydrat und Fällen mit Weingeist neutralen glucinsäuren Kalk, der durch Behandeln mit Kohlensäure wieder in jenes übergehen soll. Das neutrale Salz ist, wie auch das Blei- und Silbersalz und die freie Säure, amorph und gummiartig.

Es ist klar, dass Mulder's saurer glucinsäurer Kalk mit unserem levulinsäuren Calcium identisch ist, nähere Untersuchung der übrigen von ihm beschriebenen Stoffe hat jedoch ergeben, dass dieselben in gar keiner Beziehung zu dem obigen Kalksalze stehen, und dass der sogenannte neutrale glucinsäure Kalk sein Dasein nur der Einwirkung des angewandten Kalkes auf den noch vorhandenen Traubenzucker verdankt, denn wir erhielten, als wir genau nach Mulder's Vorschrift die Mutterlauge von levulinsäurem (saurem glucinsäurem Mulder's) Calcium mit Kalkhydrat in sehr gelinder Wärme behandelt hatten, in der That Niederschläge mit Alkohol, welche Mulder's Beschreibung entsprachen, aber es gelang uns auf keine Weise, aus denselben ein krystallisirtes Salz zu gewinnen, und andererseits konnten wir aus unserem reinen levulinsäuren Calcium mit Kalk und Alkohol nicht das amorphe basische Salz, sondern nur wieder unser Levulat bekommen. Ferner hätte in der alkoholischen Lösung, welche vom sogenannten basisch glucinsäuren Calcium getrennt war, keine Levulinsäure mehr sein sollen, wenn sie, wie mit Mulder's Säure geschieht, als basisches Salz ausgefällt worden wäre; doch dem entgegen erhielten wir, als so der Zucker entfernt war, mit besonderer Leichtigkeit Krystalle von Calciumlevulat mit 13.39 pCt. Calcium und hieraus ein Silbersalz mit 48.65 pCt. Silber.

In Hinsicht der Constitution der Levulinsäure können wir bis jetzt wenig positives sagen, doch sind vielleicht einige Speculationen erlaubt, welche der Versuch später prüfen wird. Zuerst ergiebt sich aus ihrer Indifferenz gegen Brom, dass sie wahrscheinlich nicht zu den ungesättigten Verbindungen gehört. Zwei Atome Sauerstoff sind natürlich als Carboxyl vorhanden, das dritte kann als Hydroxyl, oder aber in aceton- oder äthylenoxydartiger Bildung darin enthalten sein.

Einige Fingerzeige könnte die Beziehung zur Brenzschleimsäure (deren Aldehyd, das Furfurol, bekanntlich auch der Einwirkung von Säuren auf Kohlenhydrate sein Dasein verdankt) bieten; sie möchte

eine der von Limpricht<sup>1)</sup> für die Brenzschleimsäure vorgeschlagenen analoge Lagerung besitzen, folglich ihre Structur durch



ausgedrückt werden<sup>2)</sup>. Will man diese etwas ungewöhnliche Lagerung nicht zugestehen, muss man den Sauerstoff ketonartig gebunden annehmen und kommt so zu einer Homologen der Brenztraubensäure, denn eine nicht der aromatischen Reihe angehörige Säure, welche unzersetzt bei 250—260<sup>0</sup> destillirt, kann wohl nicht zugleich Carboxyl und Hydroxyl enthalten, und bei Existenz von aethylenoxydartig gebundenem Sauerstoff müsste sie sich energisch mit Salzsäure verbinden.

Göttingen, Agric.-chem. Laboratorium.

### 398. B. Aronheim: Ueber das Vorkommen von Allylkohol unter den Produkten der trockenen Destillation des Holzes.

(Eingegangen am 17. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

Dem rohen Holzgeist haftet gewöhnlich ein sehr penetranter Geruch nach ungesättigten Verbindungen hartnäckig an, und dieser lässt sich durch eine wiederholte Fractionirung nur mühsam in die letsiedenden Antheile concentriren. Nachdem der Methylalkohol abdestillirt ist, sammelt sich in der nachdestillirenden wässrigen Flüssigkeit diese Verbindung und tritt, wie die Bromadditionsfähigkeit anzeigt, vorzüglich in den Antheilen auf, die ein specif. Gewicht von 76—78<sup>0</sup> Tralles zeigen. Destillirt man dieses Produkt wiederholt über Aetzkalk ab (nachdem man es längere Zeit mit demselben in Berührung gelassen), so erhält man ein bei 88—89<sup>0</sup> siedendes farbloses Liquidum, das man schon am Geruch als Allylkohol erkennt. Dasselbe durfte ich trotz der Abweichung der Siedepunktsangaben anfangs für reinen Allylkohol halten, da es diesen Siedepunkt beim Fractioniren nicht mehr änderte, und seine Derivate mit denen des Allylkohols in allen Eigenschaften übereinstimmten. Es stellte sich jedoch bei den später angestellten Elementaranalysen heraus, dass dieser mit ungefähr einem Molekül Wasser siedende Allylkohol nach völligem Entwässern, was nur sehr schwierig im Grossen gelingt, bei 96—97<sup>0</sup> siedet und also in allen Eigenschaften mit den Angaben von B. Tollens über die Eigenschaften des reinen Allylkohols übereinstimmt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 211.

<sup>2)</sup> Von Limpricht und Delbrück (Ann. d. Chem. u. Pharm. 165, 277) ist ebenfalls eine Säure C<sup>5</sup> H<sup>8</sup> O<sup>3</sup> erhalten worden.