

schwierig Benzoin in geringer Menge und erst nach Verlauf eines verhältnissmässig langen Zeitraumes. Fast die ganze Menge des Aldehyds geht in Benzoësäure über.

Nicht dasselbe gilt für Acrolein. In eine Flasche gebracht, deren Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, und welche kohlen-saures Kali enthält, wird es nach Verlauf von 14 Tagen fest. Diese Masse zeigt alle Eigenschaften des Disacryls. Es ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Säure, Schwefelkohlenstoff und den fetten Oelen; es löst sich nur schwierig in geschmolzenem Aetzkali.

Die einfache Bildungsweise, bei Ausschluss der Luft, wird den Beweis führen, dass das Disacryl (was auch Redtenbacher darüber sagen mag) nichts als eine polymere Modification des Acroleins, und dieses selbst ein Aldehyd ist.

Löwen, 23. März 1875.

118. Friedrich Bente: Ueber anderweitige Darstellung von Levulinsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. März.)

Es ist kürzlich¹⁾ von B. Tollens und A. Freiherrn v. Grote eine Arbeit veröffentlicht über die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Levulinsäure. Auf Veranlassung des Herrn Tollens habe ich, da die aus Zucker erhaltene Säuremenge eine verhältnissmässig geringe ist, mich bemüht, ein anderes, sich eventuell zu ihrer Darstellung besser eignendes Rohmaterial aufzufinden und zu diesem Zwecke das Verhalten dreier Körper zu Schwefelsäure studirt, nämlich des Filtrirpapiers, des geschliffenen Tannenholzes und des Caragheenmooses.

Die Voraussetzung, Levulinsäure zu erhalten, hat sich in allen drei Fällen bestätigt, wenn auch die Erwartung, grössere Mengen derselben zu erhalten, nicht in Erfüllung ging. Die geringste Ausbeute lieferte das Taunenholz, die grösste das Caragheenmoos, und zwar entsprach die des letzteren ungefähr der Menge, welche man aus Rohrzucker erhält. Allein bei dem höheren Preise des Caragheenmooses empfiehlt sich dieses doch nicht zur Darstellung der Säure, wenn nicht weitere Untersuchungen günstigere Resultate ergeben.

Die Art und Weise ihrer Darstellung ist fast dieselbe, wie die von Tollens und v. Grote befolgte, indem eine 5 procentige Säure zur Anwendung kam, mit welcher die oben genannten Körper 8 Tage lang im Salpeterbade gekocht wurden. Zu bemerken ist, dass die-

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 175, S. 181 ff.

selben zuvor in dem gleichen Gewicht Pergamentpapiersäure (4 Gewichtstheile Schwefelsäure auf 1 Gewichtstheil Wasser) zu lösen versucht wurden, was bei dem Holze nicht völlig, bei dem Filtrirpapier und Caragheenmoos dagegen sehr gut gelang, indem es mir möglich war, sogar 350 Grm. des letzteren in 250 Grm. der qu. Säure zu lösen. Die erhaltenen Lösungen wurden dann mit soviel destillirtem Wasser verdünnt, dass die Säure die genannte Stärke besass.

Nach dem Entfernen der Schwefelsäure durch gepulverten Marmor wurde die filtrirte, stark eingedampfte, nun syrpförmige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Ausschütteln mit Aether neben Ameisensäure die Levulinsäure erhalten, aus welcher letzterer nach völligem Verdampfen der Ameisensäure auf dem Wasserbade durch Sättigen mit Zinkoxyd das Zinksalz dargestellt wurde. Da dieses aber nicht das am besten charakterisirte Salz der Säure ist, so stellte ich durch Versetzen der gesättigten Lösung desselben mit concentrirter salpetersaurer Silberlösung das Silbersalz dar, welches nicht nur bei der Analyse die für das levulinsäure Silber erforderlichen Silberprocente ergab, sondern dessen Winkelgrößen auch genau mit denen des aus Zucker dargestellten levulinsäuren Silbers übereinstimmten. Auch das Zinksalz der aus Filtrirpapier bereiteten Säure ergab bei der Zinkbestimmung gut auf das levulinsäure Salz stimmende Zahlen.

Neben dieser Säure erhielt ich in allen Fällen, wie oben bemerkt, Ameisensäure, welche durch die gewöhnliche Reaction mit salpetersaurem Silber erkannt wurde.

Papier und Holz lieferten ausser den genannten Säuren Traubenzucker, das Caragheenmoos dagegen einen bis jetzt nicht krystallisirenden, süssschmeckenden Syrup, der das polarisirte Licht schwach links dreht, und dessen Untersuchung mich noch beschäftigt.

Ich muss nun noch einen Versuch erwähnen, das levulinsäure Silber auf andere als die oben erwähnte Weise darzustellen. Ich zersetzte nämlich die Mutterlauge des aus Caragheenmoos erhaltenen Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und sättigte die so erhaltene freie Säure nach dem Verdampfen des letzteren mit Silberoxyd unter längerem Erwärmen auf dem Wasserbade und schliesslichem Aufkochen. Allein ich erhielt so nicht das gewünschte, an seiner Krystallform so leicht kenntliche, sondern ein anderes in kleinen, gelblichen Warzen krystallisirendes, in Wasser schwer, in concentrirter neutraler $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ Lösung leicht lösliches Salz, welches, wie die Elementaranalyse und Silberbestimmung zeigte, ein mit dem levulinsäuren Silber isomeres Salz zu sein scheint.

Da die Vermuthung nahe lag, dass der erhaltene Körper durch Oxydation aus der Levulinsäure entstanden sein möchte, so versuchte ich aus reiner Levulinsäure, welche Herr Tollens mir gütigst

überliess, durch Sättigen mit Silberoxyd dieselbe Verbindung zu erhalten, aber — vergeblich. Ich erhielt statt dessen reines levulin-saures Silber.

Aus dem oben erwähnten mit Silberoxyd aus Caragheenmoos erhaltenen Salze habe ich durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden, dieselbe mit Zinkoxyd gesättigt und ein gut krystallisirendes Salz erhalten, welches nach mehrtägigem Stehen an der Luft einen sehr stark hervortretenden Geruch nach Nüssen zeigt, was an eine Beobachtung von Tollens¹⁾ und v. Grote erinnert, welche beim Sättigen roher Levulinsäure mit Zinkoxyd denselben Geruch bemerkten. Nach dem Zersetzen dieses Zinksalzes mit Schwefelwasserstoff und Sättigen der isolirten Säure mit Silberoxyd erhielt ich wieder das warzenförmige Silbersalz — ein Beweis, dass die Krystallform nicht durch verunreinigende, fremde Dinge bedingt ist.

Weiter angestellte Versuche ergaben nun, dass dieses warzenförmige Silbersalz nicht nur aus Caragheenmoos erhalten werden kann, sondern dass das Zinksalz der Säure auch in der Mutterlauge des levulin-sauren Zinks enthalten ist, welches man aus Holz und Papier erhält. Und zwar gelang es, nicht allein das Silbersalz durch Sättigen der freien Säure mit Silberoxyd darzustellen, sondern auch durch Versetzen einer sehr stark concentrirten Probe jener Mutterlauge mit concentrirter salpetersaurer Silberlösung. Die Krystalle des Salzes sind mit Hülfe des Mikroskopes leicht zu erkennen, da die Form derselben eine sehr charakteristische ist. Sie bestehen aus eirunden oder kreisförmigen Warzen, deren Umkreis ganz mit spitzen Nadeln besetzt ist. Die Eigenschaften dieser erhaltenen Verbindung gedenke ich noch weiter zu studiren und werde demnächst darüber berichten.

Beim Schluss meiner Mittheilung erhalte ich die soeben erschienene Arbeit von A. Stutzer²⁾ über „die Rohfaser der Gramineen“. Derselbe sagt hierin: er habe durch Kochen von Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure (1:5) keine Levulinsäure erhalten. Allein der Beweis für die Abwesenheit derselben scheint mir noch nicht sicher erbracht zu sein, indem Stutzer zur Entfernung der Schwefelsäure Chlorbarium angewendet hat, somit freie Salzsäure in der Lösung enthalten war, deren Menge er durch directen Zusatz dieser Säure noch vergrösserte, und diese die Levulinsäure beim Eindampfen eventuell zerstört haben kann, da dieselbe nach einer mündlichen Mittheilung von Tollens durch concentrirte Salzsäure in höherer Temperatur verharzt wird.

Es dürfte sich deshalb empfehlen, den Versuch mit Anwendung von kohlen-saurem Baryt noch einmal zu wiederholen.

Agricultur-chemisches Laborat. in Göttingen, Ende März 1875.

¹⁾ Annalen der Chemie Bd. 175, S. 185.

²⁾ Inaugural-Dissertation 1875.