

scheinlich nur N, oder vielleicht theilweise CO, herrührend von der Wirkung des Sauerstoffs auf Kaliumpyrogallat (zur eudiometrischen Untersuchung war die Gasmenge zu klein) sein. Dieses Residuum konnte vielleicht schon von unvollkommener Austreibung der atmosphärischer Luft aus dem sehr complicirten Apparate herrühren; es gelang mir aber schon von vorher ein, ein Sauerstoffgas darzustellen, welches mit gewöhnlichem Wasser abgesperrt (und an Quecksilber war bei den vielen Litern, welcher jeder Versuch erforderte, nicht zu denken) vollkommen von Kalium-Pyrogallat absorbiert worden wäre. In Folge dessen fielen freilich diese Versuche nicht so exact beweisend aus, als wenn überhaupt gar kein Gas-Residuum nach Absorption durch Natronlauge und Pyrogallat gefunden worden wäre. Aber die Annahme, dass das Gas-Residuum Stickstoff sei, welcher von Reduction der salpetrigen Säure herrühre, ist ganz ausgeschlossen; wenn schon bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff die Reduction der salpetrigen Säure durch SO_2 immer wesentlich oder ganz unter Bildung von N_2O stattfindet, wie es alle früheren Beobachter, und ich selbst in meinen früheren Versuchen, gefunden hatten, so streitet es doch wider alle Vernunft, anzunehmen, dass bei Anwesenheit von viel freiem Sauerstoff sich zwar fast oder gar kein N_2O gebildet habe, aber die Reduction der N_2O_2 gleich bis zu N gegangen sei. Es stimmt also das Resultat dieser Versuche mit Einwirkung der Gase ganz zu denjenigen mit Nitrose, nämlich dass die schweflige Säure bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff aus salpetriger Säure kein Stickoxydul und a fortiori keinen Stickstoff bildet. Dass eine solche Reduction bei noch höherer Temperatur, als bei der von mir beschriebenen, eintrete, ist freilich möglich, kommt aber nicht in Betracht, da in der Schwefelsäurefabrikation die Gasmischung eine so hohe Temperatur unter normalen Umständen nie erreichen kann.

Bei der Ausführung der beschriebenen Untersuchung bin ich von Hrn. Th. Reinhart in dankenswerther Weise unterstützt worden.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechnikums.

367. A. Freiherr v. Grote und B. Tollens: Einiges über Levulinsäure.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Seit lange ist es unsere Absicht, die Untersuchung über Levulinsäure, deren erste Resultate wir vor einigen Jahren mitgetheilt haben¹⁾, durch neue Versuche zu vervollständigen, besonders die Constitution

¹⁾ Diese Berichte VI, 309. — Annalen der Chemie 175, S. 181.

der Levulinsäure aufzuklären, und dann die Resultate in ausführlicher Abhandlung niederzulegen. Ursachen mancherlei Art. sowie andere Untersuchungen haben uns bis jetzt gehindert, dies Ziel zu erreichen, wir theilen jedoch trotzdem die bisher gemachten neuen Beobachtungen kurz mit, weil im letzten Hefte von Liebig's Annalen Conrad ¹⁾ die Meinung ausspricht, die Levulinsäure sei wahrscheinlich identisch mit der von ihm sowie früher von Nöldecke ²⁾ erhaltenen Säure $C_5H_8O_3$ oder β -Acetylpropionsäure, und weil die jetzt erhaltenen Daten vielleicht Hülfe bei der Identitätsprüfung leisten werden.

Die Darstellung der Levulinsäure hat der Eine von uns vereinfacht ³⁾, indem er sowohl Säure als Wasser dem Zucker gegenüber vermindert hat:

1000 Gr. Kandiszucker,
1000 - Wasser,
100 - rohe englische Schwefelsäure

gaben nach 4tägigem Erhitzen im Salzbad durch starke Huminabscheidung einen schwarzen Brei. Die hieraus durch Abpressen erhaltene braune, klar filtrirte Flüssigkeit ⁴⁾ wurde ohne vorheriges Entfernen der Schwefelsäure, Abdampfen u. s. w. 10—12 Mal mit Aether ausgeschüttelt, der abgenommene Aether abdestillirt und der Rückstand eine Stunde in einer Schale im Wasserbade erhitzt. Der so erhaltene gelbe Syrup (83 Gr.) gab beim Destilliren bei 42 Ctm. Luftdruck neben etwas bei 88° übergehender Ameisensäure und hauptsächlich bei 218—225° destillirender Levulinsäure (circa 60 Gr.) einen nicht unbedeutenden braunen Rückstand. Die rohe Levulinsäure wurde durch noch mehrere Destillationen, wobei sie bei 235—255° unter gewöhnlichem Luftdruck übergang (jedoch wohl durch theilweise Zersetzung stets braune Rückstände liess), so weit gereinigt, dass sie z. Th. von selbst, z. Th. in einer Kältemischung erstarrte und bei nicht zu hoher Zimmertemperatur festblieb ²⁾. Durch Absaugen und Pressen, zuerst bei Winterkälte, nachher bei höherer Temperatur, gelang es dann, den Schmelzpunkt zu erhöhen. Das Schmelzen der nicht völlig gereinigten Säure ging nicht plötzlich vor sich, sondern die Krystalle erweichten allmählig, und erst nach wiederholtem Schmelzen, Abpressen und stetem Probenehmen gelang es, dies soweit zu vermindern, dass der Schmelzpunkt der verschiedensten Proben sich auf 32.5—33° (einmal 33.5°) erhöhte und erst bei 30° Spuren

¹⁾ Annalen der Chemie 188, S. 223.

²⁾ Ebendasselbst 149, S. 224.

³⁾ Notizen hierüber sowie über die freie Levulinsäure und ihren Ester hat der Eine von uns schon der chemischen Gesellschaft am 10. April 1876 vorgetragen, sowie er die Gelegenheit eines Referates zu schriftlicher Niederlegung der Resultate benutzt hat (s. Agric.-chem. Centralblatt von R. Biedermann 10. Bd., S. 67 Anm.).

⁴⁾ Eine Probe derselben polarisirte nach dem Entfärben mit Bleiessig nicht unbedeutend rechts.

von Feuchtwerden sich zeigten. Bei diesen Punkten blieb der Schmelzpunkt trotz neuen Schmelzens und Pressens stehen. Es liegt der Schmelzpunkt deshalb bei gegen 33.5° , er wird jedoch durch Spuren Feuchtigkeit, welche bei der Zerfliesslichkeit der Säure sogar beim Operiren in zugeschmolzenen Röhren nicht zu vermeiden sind, meist um eine Kleinigkeit herabgedrückt sein.

Die Krystalle der Säure zeigten sich unter dem Mikroskop als Rhomben von 41.5° und 142.5° .¹⁾

Levulinsäure-Aethylester $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_5$ haben wir aus roher, durch Ausschütteln mit Aether und Verdampfen im Wasserbade gewonnener Levulinsäure durch Mischen mit absolutem Alkohol, Einleiten von Salzsäuregas, (da sich wenig Ester abschied) Ausschütteln mit Aether und zahlreiche Destillationen gewonnen. Nach einigen Destillationen schien der Siedepunkt ziemlich constant bei 196° zu liegen, einige Elementaranalysen gaben jedoch stets zu hohen Kohlenstoffgehalt, und erst nach noch einigen Fractionirungen, wobei der Siedepunkt fast der ganzen Menge $200-201^{\circ}$ (nicht corr.) bei 756 Mm. Druck war, zeigten sich richtige Zahlen (Analyse I, während II die beste der mit dem bei 196° übergegangenen Ester ausgeführten Analysen ist).

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
C_7	58.33	58.41	58.81
H_{12}	8.33	8.55	8.04
O_3	33.33	—	—

Die Dampfdichte ergab sich im Anilindampf in dem Hofmannschen, neuerdings von Hofmann noch etwas verbesserten Apparate einmal zu 72.38, ein anderes Mal zu 69.25, während sich 72 für die Formel $C_5H_7O_3 \cdot C_2H_5$ berechnet.

Levulinsaures Calcium, welches wir früher hergestellt haben, und dessen Wassergehalt wir nicht ganz constant gefunden hatten, hat der Eine von uns noch einmal dargestellt und untersucht und die Formel $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$ der lufttrockenen Salze bestätigt, denn es ergab dasselbe einmal 13.42 pCt. Ca, ein anderes Mal 13.03 pCt. Ca statt der geforderten 13.07 pCt. Ca, und es ist die Ursache der zuweilen schwankenden früheren Resultate der Umstand, dass das aus Wasser krystallisirte lufttrockene Salz über Schwefelsäure, sowie bei 100° nur langsam und unregelmässig Wasser verliert, denn nach Monaten waren von den 11.76 pCt. Wasser desselben z. B. einmal 3.56 pCt. weggegangen, nach 3tägigem Verweilen bei 100° (wobei es schmilzt) 9.90 pCt., und erst nach längerem Verweilen bei $130-140^{\circ}$ war der Verlust auf 12.17 pCt. gestiegen.

¹⁾ Die Ursache der etwas grösser als 180° ausgefallenen Winkelsumme liegt in einer geringen Abrundung der Ecken der zerfliesslichen Säure.

Von Herrn Hemmingson sind ferner das Kupfersalz und das Natriumsalz hergestellt. Ersteres bildet schöne dunkelgrüne Nadeln, welche ein blaugrünes Pulver geben, das Natriumsalz dagegen bildet warzenähulich gruppirte Nadeln und besitzt ein blumenkohlachtiges Ansehen, etwa wie milchsaures Calcium oder auch levulinsäures Kalium. Beide Salze sind noch nicht analysirt.

Hinsichtlich der Constitution der Levulinsäure können wir noch nichts genaueres mittheilen. Ein vorläufiger Versuch, sie mit Jodwasserstoff und Phosphor zu erhitzen, hat uns eine wie Baldriansäure riechende Masse ergeben.

Wir glauben, dass die mitgetheilten Daten wohl genügen werden, die Levulinsäure ziemlich genau zu charakterisiren. Viele Eigenschaften derselben: der Schmelzpunkt 33° , der Siedepunkt zwischen 235 und 255° , ihre Zerfliesslichkeit, die Schwerlöslichkeit des Silbersalzes, seine Eigenschaft, in Blättchen zu krystallisiren, die Winkelgrösse seiner Krystalle, die Leichtlöslichkeit der übrigen Levulate, die Zusammensetzung des Calciumsalzes ($C_6 H_7 O_3$) $Ca + 2H_2 O$, die Formen des Zink- und Kupfersalzes, der Siedepunkt des Aethylesters 200 — 201° , sind bestimmt genug.

Ein grosser Theil dieser Eigenschaften ist von Nöldecke oder von Conrad an der β -Acetopropionsäure wiedergefunden. Conrad findet für den Schmelzpunkt der zerfliesslichen Säure 31° , für den Siedepunkt derselben 239° , für den Siedepunkt des Aethylester 203 bis 205° . Beide finden, dass die Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes¹⁾ sehr leicht löslich sind. Als Differenz könnte man den Wassergehalt der Calciumsalze hervorheben, denn das Nöldecke'sche Salz scheint wasserfrei gewesen zu sein; ferner beschreiben Nöldecke wie Conrad das Calciumsalz als Blättchen, während wir es in Nadeln erhalten haben. Ob diese Verschiedenheiten auf verschieden weit getriebener Reinigung der beiden Säuren beruhen und die Säuren selbst identisch sind, oder ob sie sich schliesslich als verschieden erweisen, muss die Untersuchung der Zersetzungsprodukte derselben lehren, und wir möchten uns in dieser Hinsicht das Studium der Levulinsäure reserviren.

Es ist klar, dass die Levulinsäure Anhaltspunkte zur Erkennung der Structur der Levulose bieten wird. Bestätigt sich ihre Identität mit β -Acetopropionsäure, so ist in der Levulose eine Gruppe von wenigstens 5 normal mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen.

Im Anschluss an die vorstehenden Mittheilungen möchten wir einige Versuche anführen, welche wir bezüglich der Frage der Ent-

¹⁾ Vielleicht wird Conrad auch die Messung der Winkel des Silberlevulates ausführen, welche uns gute Dienste geleistet hat.

stehung der Levulinsäure angestellt haben. In unserer ersten Mittheilung liessen wir die Frage, ob sie sich nur aus Levulose oder auch in Spuren aus Glycose (Dextrose) bilde, unentschieden, denn in einigen Versuchen hatten wir zwar aus Glycose keine Levulinsäure erhalten, in anderen jedoch Spuren derselben, und, um über die Herkunft dieser Spuren aus Gewissheit zu verschaffen, haben wir zuerst Glycose möglichst gereinigt¹⁾ und sie dann mit Schwefelsäure gekocht; so gaben z. B. 50 Gr. Glycose aus Invertzucker, die wohl zur Krystallmessung ($\angle \alpha$ 101.4°, $\angle \beta$ gegen 130°), aber nicht zur Analyse genügende Menge von 0.0357 Gr. Silberlevulat.

Da diese geringe Menge²⁾ allenfalls von etwas noch immer in der Glycose vorhandener Levulose herrühren konnte, haben wir diese auf völlig sichere Weise, nämlich durch dieselbe Reaction, welche zur Levulinsäure führt, zerstört, indem wir den an und für sich schon ziemlich reinen Zucker erst 8 Tage mit Schwefelsäure kochten und die dann im Rückstande enthaltene Glycose nach der Gewinnung in möglichst reinem Zustande der Einwirkung neuer Schwefelsäure aussetzten.

400 Gr. Marquart'scher sog. reiner Traubenzucker,
200 - Schwefelsäure,
4000 - Wasser

lieferten nach 8tägigem Kochen neben nur 2.06 Gr. Huminsubstanz eine braune Flüssigkeit, aus welcher nach der Entfernung der Säure mittelst Bariumcarbonat, durch Eindampfen und Krystallisiren 210 Gr. gelbe Glycose wiedererhalten wurden, welche sich bei weiterem Reinigen auf 38 Gr. verminderten. Diese wurden mit 38 Gr. Schwefelsäure und 600 Gr. Wasser mehrere Tage gekocht und lieferten auf gewöhnliche Weise 0.25 Gr. abgepresstes Zinklevulat, woraus mit Silbernitrat eine zum Messen der Winkel ($\angle \alpha$ 102.4°), jedoch nicht zur Analyse genügende Menge Silberlevulat gewonnen wurde.

Es bestätigt sich also, dass stets, selbst aus dem gewiss von Levulose, Levulinsäure etc. durch Kochen mit Schwefelsäure, Umkrystallisiren u. s. w. befreiten Traubenzucker, Levulinsäure entsteht, dass diese Quantitäten jedoch immer gering und nicht mit den aus Levulose zu gewinnenden zu vergleichen sind.

Göttingen, Agric. chem. Laborat.

¹⁾ Diese Ber. IX, 487.

²⁾ Um das Silberlevulat sicher zu erhalten, muss man die aus dem Zucker mit Schwefelsäure erhaltene braune Flüssigkeit mit Barium- oder Calciumcarbonat von Schwefelsäure befreien, und die eingedampfte Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Schwefelsäure und Entfernen der abgeschiedenen Sulfate mit Aether ausschütteln, die dann erhaltene durch Erhitzen im Wasserbade von Ameisensäure befreite Flüssigkeit erst mit Zinkoxyd sättigen, das Zinksalz durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und Pressen reinigen und dann in concentrirter wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzen, einmal vorsichtig aufkochen und filtriren, worauf sich Silberlevulat in mikroskopisch zu messenden Blättchen abscheidet. Ohne vorhergehende Darstellung des Zinksalzes gelingt es meist nicht, das Silbersalz zu erhalten.