

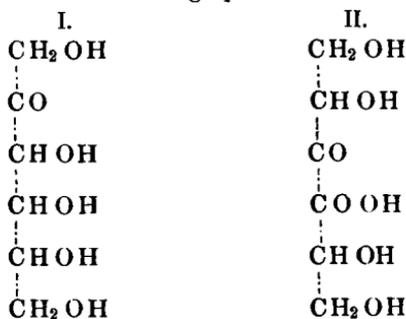
durch den anderen Schenkel der dem sich entwickelnden Gase entgegenwirkende Druck auch auf die Schwefelsäure ausgeübt und dadurch paralytisch wird.

Zuweilen bemerkt man bei Beginn der Entwicklung an den oberen Wänden des Tropftrichters das Auftreten breiter Ringe von eisblumenartigen Krystallen der Nitroschwefelsäure, die aber bald wieder verschwinden.

Als zweckmässige Dimensionen für Vorlesungsapparate empfiehlt sich eine Woulff'sche Flasche von 2 L Inhalt und ein 500 ccm fassender Tropftrichter mit langem Rohransatz. Bei mässig starkem Gange der Entwicklung liefert ein Apparat von dieser Grösse einen Liter Stickoxydgas in etwa 5 Minuten.

**599. Heinrich Kiliani: Ueber das Cyanhydrin der Lävulose.**  
(Eingegangen am 23. Novbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

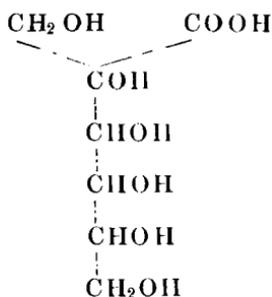
Während bei der Oxydation der Dextrose durch verdünnte Salpetersäure oder durch Halogene sehr leicht und in grosser Menge Verbindungen entstehen, deren Molekül noch 6 Kohlenstoffatome mit einander verkettet enthält, liefert die Lävulose unter gleichen Bedingungen Körper mit niedrigerem Kohlenstoffgehalte (Glycolsäure und inactive Weinsäure). Die Oxydation veranlasst also hier sofort eine Spaltung des Moleküls, eine Thatsache, welche darauf hindeutet, dass die Lävulose ein Keton ist.<sup>1)</sup> Berücksichtigt man ferner die Thatsache, dass die Lävulose durch nascirenden Wasserstoff in Mannit verwandelt wird<sup>2)</sup>, also eine normale Kohlenstoffkette enthält, so kommt man zu dem Schlusse, dass der Lävulose eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zugesprochen werden muss:



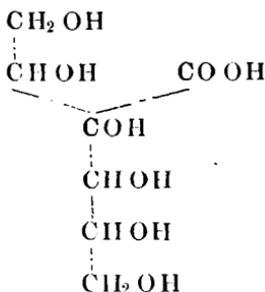
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 205, 190.

<sup>2)</sup> Krusemann, diese Berichte IX, 1465.

Man durfte nun hoffen, die Richtigkeit der einen oder der anderen Formel sicher beweisen zu können, wenn es gelingen würde, an das Ketonradical der Lävulose Blausäure anzulagern und das gebildete Cyanhydrin in die entsprechende Carbonsäure umzuwandeln. Denn die aus der obigen Verbindung I entstehende Carbonsäure



musste bei möglichst weit getriebener Reduction durch concentrirte Jodwasserstoffsäure Methylbutylelessigsäure, die aus II gebildete Carbonsäure



dagegen unter gleichen Bedingungen Aethylpropylelessigsäure liefern. Von den beiden Heptylsäuren, deren Gewinnung und Identificirung demnach das Endziel dieser Untersuchung bildet, ist die erstere, die Methylbutylelessigsäure, von Hecht eingehend untersucht und beschrieben worden<sup>1)</sup>, während die zweite, die bisher nicht bekannte Aethylpropylelessigsäure, auf dem Wege der Acetessigestersynthese ohne Schwierigkeit dargestellt sein musste.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, habe ich die Einwirkung von Blausäure auf Lävulose untersucht. Indem ich in den folgenden Blättern die bisher erhaltenen Resultate mittheile, bemerke ich zugleich, dass ich auch bereits das Verhalten von Dextrose und Galac-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 209, 309.

tose zu Cyanwasserstoffsäure zu studiren begonnen habe, und dass wenigstens für die erstere Zuckerart die Bildung eines Cyanhydrins sicher constatirt ist.<sup>1)</sup>

### Darstellung des Lävulosecyanhydrins.

Die zu den Versuchen benutzte Lävulose wurde aus Inulin in folgender Weise dargestellt:

50 g Inulin wurden in einem Kolben mit 150 g Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5) übergossen und 8 Stunden im kochenden Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde die Schwefelsäure genau durch Barytwasser gefällt, das Filtrat zu dünnem Syrup verdampft, dieser mit dem 5—6 fachen Volumen 92 procentigen Alkohols vermischt und die so erhaltene trübe Lösung in einem verschlossenen Kolben 24 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Es hatte sich dann ein voluminöser, brauner Bodensatz gebildet, von welchem die alkoholische Lösung durch Filtriren getrennt wurde. Der beim Verdampfen der alkoholischen Lösung verbleibende rothe Syrup wurde schliesslich noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Umrühren desselben nur mehr wenige Blasen von Alkoholdampf aufstiegen.

Fügt man nun zu einer abgewogenen Menge dieses in der Wärme leicht, in der Kälte dagegen schwer flüssigen Syrups die berechnete Menge einer mässig concentrirten Blausäure<sup>2)</sup>, verschliesst dann den Kolben luftdicht und schüttelt um, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, nach wenigen Minuten aber eine völlig homogene Mischung. Diese lässt man bei Zimmertemperatur ruhig stehen. Nach circa 24 Stunden zeigen sich in derselben die ersten Krystallwarzen, deren Menge dann rasch zunimmt, so dass nach weiteren 24 Stunden in der Regel der ganze Kolbeninhalt in eine weiche Krystallmasse, bestehend aus seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln von mehreren Centimetern Länge, verwandelt erscheint. Man lässt hierauf die Mischung noch stehen, bis der Krystallkuchen von den Gefässwänden

<sup>1)</sup> Nach Schützenberger (Bull. soc. chim. 1881, II, 144) entsteht beim Erhitzen von Invertzucker mit Blausäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° das Ammonsalz einer »Glucosecarbonsäure«  $C_7H_{14}O_8$ . Die so gewonnene amorphe Substanz wird aber jedenfalls ein Gemenge von mindestens 2 verschiedenen Körpern gewesen sein.

<sup>2)</sup> Ich benutzte zu meinen Versuchen direct das Destillat, welches ich erhielt, als 500 g krystallisirtes Blutlaugensalz mit einem Gemenge von 350 g engl. Schwefelsäure und 700 g Wasser erhitzt wurden, bis sich im Kühler keine ölig abfliessenden Streifen mehr zeigten. 1 ccm des Destillates enthielt in einem Falle 0.4648 g, in einem zweiten 0.4263 g Blausäure.

sich loszulösen beginnt d. h. bis zwischen Kuchen und Glas Luftblasen sichtbar werden. Sobald diese Erscheinung eintritt, was meist am 3. oder 4. Tage nach erfolgter Mischung der Fall ist, übergießt man die Masse mit dem 4—5fachen Volumen absoluten Alkohols, zertheilt den Kuchen möglichst mit einem Glasstabe und schüttelt kräftig um, bis alle Klumpen, die sich anfangs gebildet haben, völlig zertheilt sind und die ungelöst bleibenden Krystalle rein weiss erscheinen. Die letzteren können durch Absaugen und darauf folgendes Nachwaschen mit absolutem Alkohol leicht von der gelben, alkoholischen Lösung befreit werden. Sie bestehen bei genauem Einhalten obiger Vorschrift aus dem reinen Cyanhydrin der Lävulose: <sup>1)</sup>

0.2842 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten bei 15° C. und 710 mm Druck 17 ccm oder 0.01857 g Stickstoff.

Ber. für $C_7H_{13}O_6N$	Gefunden
N 6.76	6.54 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen erweicht die Substanz allmählich zwischen 100 und 105° unter starker Gelb- oder Braunfärbung. In Wasser ist dieselbe sehr leicht, in absolutem Alkohol und in Aether dagegen gar nicht löslich. Verdunstet man die wässrige Lösung möglichst rasch im Vacuum über Schwefelsäure, so scheidet sich das Cyanhydrin wieder in Form von kleinen, farblosen Nadeln oder Prismen ab. Die Analyse einer derartig umkrystallisirten Substanz ergab folgendes Resultat:

0.1889 g lieferten 0.2824 g Kohlensäure und 0.1128 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{13}O_6N$	Gefunden
C 40.58	40.76 pCt.
H 6.28	6.61 »

Lässt man dagegen die Lösung freiwillig verdunsten oder dampft man dieselbe direct ein, so erhält man in der Regel keine Krystallisation mehr; das Cyanhydrin ist in eine amorphe Verbindung umgewandelt worden, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Der gleiche Process findet offenbar statt, wenn man das Rohproduct zu lange stehen lässt, d. h. nicht im richtigen Momente verarbeitet. Es ist mir wiederholt vorgekommen, dass der ganze Krystallkuchen über Nacht verschwunden und an seine Stelle ein dunkelrother, selbstverständlich nicht mehr brauchbarer Syrup getreten war.

Im trocknen Zustande scheint das völlig reine Cyanhydrin nach meinen bisherigen Beobachtungen absolut luftbeständig zu sein.

<sup>1)</sup> Ich gewann so aus 50 g Inulin 20 g reines Cyanhydrin.

### Ueberführung des Cyanhydrins in die entsprechende Carbonsäure und Reduction der letzteren.

Uebergiesst man das reine, über Schwefelsäure getrocknete Lävulosecyanhydrin<sup>1)</sup> mit der doppelten Gewichtsmenge rauchender Salzsäure, so löst sich dasselbe langsam auf, die Lösung wird schwach gelb, und nach 1½—2 Stunden beginnt eine Ausscheidung von Salmiakkrystallen, die in ziemlich kurzer Zeit beendet ist. Behufs Gewinnung der gleichzeitig entstandenen Carbonsäure trennte ich die gelbe, syrupsöse Lösung vom Salmiak durch Absaugen und Nachwaschen mit möglichst wenig absolutem Alkohol, wobei in das zur Aufnahme des Syrups bestimmte Gefäss vorher etwas Wasser gegeben wurde, um eine etwaige Esterbildung, welche, wie es scheint, sehr leicht erfolgt, zu verhüten. Hierauf wurde die Lösung der Säure stark mit Wasser verdünnt, das Chlor durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd völlig entfernt und die filtrirte Lösung, welche jetzt neben der freien Carbonsäure auch deren Ammonsalz enthält, eingedampft. Leider haben alle Versuche, die freie Säure oder irgend eines ihrer Salze zum Krystallisiren zu bringen, bisher nur negative Resultate ergeben. Der Grund dafür ist wahrscheinlich in dem Umstande zu suchen, dass es sehr schwer ist, das Ammoniak aus jenem Gemenge völlig auszutreiben, ohne eine theilweise Zersetzung der gegen überschüssiges Alkali äusserst empfindlichen Säure zu veranlassen. Dass jedoch wirklich die gesuchte Säure gebildet wurde, geht unzweifelhaft hervor aus dem Verhalten des syrupsösen Gemenges von Säure und Ammonsalz zu concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Der aus 15 g Lävulosecyanhydrin in der beschriebenen Weise dargestellte Syrup wurde mit 200 g concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und 5 g rothem Phosphor am Rückflusskühler gekocht. Als bald nach Beginn des Kochens zeigte sich im Kühler eine reichliche Menge eines farblosen Oeles. Nach 2½stündigem Kochen wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, durch schweflige Säure entfärbt, filtrirt, mit festem kohlen-sauren Kalium neutralisirt, mit Kochsalz gesättigt und mit Aether geschüttelt. Durch diesen wurden 5 g eines gelb gefärbten, schwach jodhaltigen Oeles extrahirt, welches behufs Entfernung des Jods mit Zink und Salzsäure digerirt, dann abermals mittelst Aether isolirt und mit ausgeglühter Potasche getrocknet wurde. Bei der darauffolgenden Destillation ging das jetzt farblose, neutral reagirende Oel grösstentheils bei 220° (corr. für 760 mm) über. Dasselbe erstarrte nicht in einer Kältemischung; seine Analyse ergab die einem Heptolacton entsprechenden Zahlen:

<sup>1)</sup> Es ist nicht zweckmässig, mehr als 5 g in einer Portion zu verarbeiten.

0.227 g Substanz lieferten 0.5449 g Kohlensäure und 0.1925 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65.62	65.46 pCt.
H	9.37	9.43 »

Sonach verhält sich die aus dem Cyanhydrin gewonnene Carbon-säure ähnlich wie die Gluconsäure<sup>1)</sup>: Sie wird durch Jodwasserstoff-säure zunächst zu dem entsprechenden Lacton reducirt. Der von mir beobachtete Siedepunkt des letzteren, sowie die Unfähigkeit, bei niedriger Temperatur zu erstarren, kommt auch dem von Fittig und Young<sup>2)</sup> dargestellten  $\alpha$ -Aethylvalerolacton zu. Doch ist dies natür-lich noch kein Beweis für die Identität beider Verbindungen; das zweite, für diese Untersuchung in Frage kommende Lacton, das bis jetzt nicht bekannte  $\alpha$ -Methylcaprolacton, kann ja ebenfalls jene beiden Eigenschaften besitzen.

Um die entsprechende Heptylsäure zu gewinnen, erhitze ich 5 g des rohen, jodhaltigen Lactons mit 40 g concentrirter Jodwasser-stoffsäure und 2 g rothem Phosphor  $7\frac{1}{2}$  Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf  $180^\circ$ . Beim Oeffnen der Röhre entwich eine geringe Menge eines mit bläulicher Farbe brennenden Gases; die Jodwasserstoffsäure war farblos geworden, auf derselben befand sich ziemlich viel farb-loses Oel. Bei der Destillation des Röhreninhaltes mit Wasserdampf ging anfangs ein neutral reagirendes, in Wasser untersinkendes Oel von unangenehmem Geruch über, dann kam aber bald und zwar in weit grösserer Menge ein stark sauer reagirendes, auf der Oberfläche schwimmendes Oel. Das Destillat wurde zunächst mit Kalilauge genau neutralisirt und mit Aether geschüttelt, um jenes neutrale Oel und etwa unverändert gebliebenes Lacton zu entfernen, dann mit Salz-säure angesäuert und abermals mit Aether behandelt, um die gesuchte Heptylsäure zu isoliren. Beim Verdunsten des Aethers verblieb ein farbloses Oel, welches zuerst durch Natriumsulfat, schliesslich durch Phosphorpentoxyd entwässert und destillirt wurde. Die Hauptmenge der Säure ging bei  $209.6^\circ$  (corr. für 760 mm) über; dieselbe erstarrt nicht in einer Kältemischung, kann also nicht identisch sein mit der normalen Heptylsäure, woraus sich wieder der Schluss ergibt, dass die Lävulose keinenfalls als Aldehyd des Mannits anzusehen ist. Bis jetzt habe ich nur das Kalksalz der Säure untersuchen können. Zur Darstellung desselben wurde die Säure mit der 30 fachen Menge Wasser und kohlensaurem Kalk versetzt und unter häufigem Um-schütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach 12 Stunden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1300.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 216, 38.

war alles Oel verschwunden und zur vollständigen Neutralisation der Lösung wurde nur noch sehr wenig Kalkwasser verbraucht. Die vom überschüssigen, hohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung liess ich im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz krystallisirt sehr leicht in ziemlich langen Nadeln, welche zu Krusten vereinigt zuerst an den Rändern aus der Flüssigkeit herauswachsen, dann deren Oberfläche bedecken und schliesslich auch innerhalb derselben anschliessen. Das ausgeschiedene Salz wurde möglichst rasch trocken gepresst und analysirt, die Mutterlauge zu einer Löslichkeitsbestimmung benutzt:

I. 0.2052 g Salz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0.0524 g oder 25.5 pCt. Wasser. Berechnet für  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$  26.6 pCt. Wasser, für  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 5H_2O$  23.2 pCt. Wasser.

II. 0.1498 g des im Vacuum getrockneten Salzes lieferten 0.0282 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$	Gefunden
CaO · 18.79	18.82 pCt.

III. 1.4482 g der von den Krystallen abfiltrirten Lösung hinterliessen beim Eindampfen und Glühen des Rückstandes 0.0198 g Calciumoxyd entsprechend 0.1053 g  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$ ; also lösen 100 Theile Wasser von 17.5° C. 7.8 Theile wasserfreies Salz.

Die Resultate stimmen nun nicht überein mit der Beschreibung, welche Hecht von dem Kalksalze der Methylbutylelessigsäure giebt, was darauf hindeuten würde, dass die von mir erhaltene Heptylsäure mit Aethylpropylelessigsäure identisch ist. Ich habe nun bereits von letzterer Säure eine grössere Quantität auf synthetischem Wege dargestellt, ausserdem hatte Hr. Prof. Hecht die Güte, mir eine Probe seiner Methylbutylelessigsäure zur Verfügung zu stellen, so dass ich in der nächsten Zeit im Stande sein werde, die drei auf verschiedenen Wegen gewonnenen Heptylsäuren direct mit einander zu vergleichen, um sicheren Aufschluss über die Constitution der aus dem Cyanhydrin der Lävulose dargestellten Säure und damit auch über die Constitution der Lävulose selbst zu erhalten.

München, im November 1885.