

Durch Oxydation der Base mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entsteht eine in Wasser unlösliche Säure, deren Untersuchung im Gange ist.

Wir lassen es dahingestellt, ob und in welchen Beziehungen diese Basis zu dem von Hrn. Einhorn entdeckten Aldehyd steht, den wir nicht zu untersuchen beabsichtigen.

657. E. Börnstein und Al. Herzfeld: Ueber Oxydation der Lävulose.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Börnstein.)

Mit der Lävulose sind ebenso wie mit den anderen Zuckerarten bereits vielfach und nach verschiedenen Methoden Versuche angestellt worden, durch Oxydation eine Zerlegung dieser Kohlenhydrate zu erzielen, aus deren Ergebniss ein Rückschluss auf die Constitution der angewandten Verbindungen sich würde ziehen lassen. Nachdem schon vor längerer Zeit Hornemann¹⁾ die Lävulose durch Salpetersäure in Traubensäure übergeführt, wurde sie später von Hlasiwetz und Habermann²⁾ durch Chlor und Silberoxyd in Glycolsäure, von Kiliani³⁾ — ebenso wie das Inulin, aus dem sie dargestellt worden — wiederum durch Salpetersäure in Ameisensäure, Oxalsäure, Traubensäure, Glycolsäure, und durch Brom in Verbindung mit Silberoxyd, resp. durch Silberoxyd allein nur in Glycolsäure zerlegt. Eine folgende Untersuchung durch Habermann und Hönig⁴⁾, die das in der Fehling'schen Lösung wirksame Kupferoxyd sowohl in alkalischer, wie auch in neutraler Lösung anwandten, ergab eine Oxydation der Lävulose zu Ameisensäure, Glycolsäure und noch einer dritten, höher constituirten einbasischen Oxyssäure, für deren Zusammensetzung die Analysen des von ihnen als unkrystallinisch beschriebenen Kalksalzes zwischen der Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, und der dieser zunächst stehenden sogenannten Erythroglucinsäure, $C_4H_8O_5$, eine sichere Entscheidung nicht zuliessen.

¹⁾ Journ. f. pract. Chemie 89, 300.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 130.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 175.

⁴⁾ Monatshefte f. Chem. III, 651.

Ausgehend von der Anschauung, dass bei allen diesen vorausgegangenen Versuchen der Hauptsache nach zu tiefgreifende Zersetzungen vor sich gegangen seien, und es möglich sein müsste, durch ein glatter wirkendes Reagens das Molekül der Lävulose nur an einem — dem durch engere Bindung des einen Sauerstoffatoms an Kohlenstoff leichter angreifbar gemachten — Punkte zu zerlegen und so zu einem Spaltungsproducte zu gelangen, welches, höher als die Glycolsäure constituiert, sich rein darstellen lassen würde, fanden wir in der Anwendung des rothen Quecksilberoxyds in Verbindung mit Barythydrat eine Methode, die dieser Forderung entsprach. Unsere Versuchsergebnisse damit sind folgende:

Eine wässrige Lösung des aus Inulin dargestellten Lävulosesyrups wurde mit Quecksilberoxyd versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt; die Körper wirkten so auch bei Siedehitze nicht aufeinander, sobald aber auch nur eine kleine Menge reinen Barythydrats in die Flüssigkeit gebracht wurde, schlug die rothe Farbe des Quecksilberoxyds sofort in die schwarze des Oxyduls um. So wurde mit abwechselndem Zusatze von Quecksilberoxyd und Barythydrat fortgefahren und von ersterem immer neue Mengen eingerührt, sobald die vorhandenen reducirt waren, von letzterem nur so viel, wie die Aufrechterhaltung der alkalischen Reaction gerade erforderte. Nach Gewicht ist dazu ungefähr das 10—12fache an Quecksilberoxyd nöthig, wie an krystallisirtem Barythydrat, während der Verdünnungsgrad sich als irrelevant erwies und einfach von Zeit zu Zeit das verdampfende Wasser zu ersetzen ist. Die Oxydation ist beendet, wenn eine Probe der Lösung, die man abfiltrirte, mit Schwefelsäure vom Baryt befreite und wieder alkalisch machte, beim Kochen mit Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul mehr abscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so filtrirt man von den ungelösten Massen von Quecksilberoxydul, die Baryumcarbonat und auch vielleicht etwas Baryumoxalat enthalten, ab, fällt mit Kohlensäure den Barytüberschuss aus, filtrirt, dampft zur Abscheidung des gelöst gebliebenen Baryumcarbonats ein und verdünnt dann neuerdings auf ein bestimmtes Volumen. In einem aliquoten Theile davon wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure der Baryumgehalt bestimmt, aus der ganzen Flüssigkeitsmenge mit titrirter Schwefelsäure alles Baryum genau ausgefällt und dann die filtrirte saure Lösung unter zeitweiligem Ersatze des fortgehenden Wassers destillirt, so lange das Destillat noch sauer reagirt. Als dieses mit Baryumcarbonat neutralisirt und eingeengt wurde, schied sich aus der Lösung alsbald ein in farblosen Säulchen krystallisirendes, wasserfreies Baryumsalz ab, dessen Metallgehalt von 60.02 pCt. Baryum es als ameisen-saures Baryum (mit theoretisch 60.35 pCt. Baryum) erkennen liess.

Die von der Ameisensäure befreite Lösung wurde sehr häufig mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung der Destillation unter-

worfen; es hinterblieb ein hellbräunlicher, saurer Syrup, der Neigung zur Krystallisation zeigte. Das aus dieser Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat in wässriger Lösung erhaltene Kalksalz krystallisirte aus der mit Knochenkohle entfärbten concentrirten Lösung in Form von weissen Wärzchen, die nochmals umkrystallisirt und mit verdünntem Alkohol gewaschen bei der Analyse die für Wasser- und Calciumgehalt geforderten Zahlen des glycolsauren Kalks, $(C_2H_3O_3)_2Ca + 4H_2O$, gaben.

	Gefunden	Die Formel verlangt
H ₂ O	26.98	27.48 pCt.
Ca	14.90	15.27 »

Der bei weitem grösste Theil der Oxydationsproducte findet sich aber noch rückständig als nicht flüchtig und nicht durch Aether ausziehbar in der sauren Lösung. Durch Neutralisation derselben mit Calciumcarbonat erhält man das Kalksalz der noch allein vorhandenen dritten Säure und kann dasselbe durch wiederholte Behandlung seiner Lösung mit Knochenkohle auch ziemlich leicht entfärbt werden, doch wollte der beim Eindampfen auf dem Wasserbade zurückbleibende gelbliche Syrup selbst bei langem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum nicht in feste Form übergehen. Als man jedoch die stark concentrirte Lösung mit viel absolutem Alkohol vermischte, schied sich eine zunächst noch weiche und gefärbte Masse aus, die durch Uebergiessen und Durcharbeiten mit neuen Mengen Alkohol fest und hart wurde, aber an der Luft auch sofort wieder Wasser anzog und zerfloss. Durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung, wobei die gefärbt ausfallenden ersten Antheile zu entfernen sind, erhält man das Salz schliesslich rein weiss, pulverig und von krystallinischer Structur. Es wurde so mit starkem Alkohol gewaschen, abgesaugt und nach ganz kurzem Verweilen an der Luft sofort zur Analyse abgewogen, da es sich zeigte, dass es nach mehrtägiger Aufbewahrung über Schwefelsäure zwar luftbeständig geworden war, aber auch einen Theil seines Krystallwassers eingebüsst hatte. Beim Erhitzen wird es schon unter 100° wasserfrei und bläht sich dabei zu spröden, hohlen Tröpfen auf, wenig über 100° tritt Zersetzung unter Braunfärbung ein.

Die Analysen gaben 18.05 und 18.63 pCt. Wasser und 10.44, 10.31, 9.59, 9.09 pCt. Calcium, während 18.85 pCt. Wasser und 10.47 pCt. Calcium sich nach der Formel $(C_4H_7O_5)_2Ca + 4H_2O$ berechnen.

Eine Reihe von Kalkbestimmungen in dem entwässerten Salze verschiedener Darstellungen führte zu den Zahlen 11.57, 11.77, 11.79, 12.60, 12.26, 12.51, 13.10, 12.79, 12.14 pCt. Calcium statt der theoretisch geforderten Menge von 12.90 pCt. Calcium für $(C_4H_7O_5)_2Ca$.

Somit ist hier allein eine Trioxybuttersäure und keine Glycerinsäure entstanden, wie auch des weiteren durch die Untersuchung des Baryumsalzes bestätigt wurde, das durch Kochen der von Kalk befreiten Lösung der Säure mit kohlenurem Baryum und Abscheidung nach der beim Kalksalz beschriebenen Methode in ganz ähnlicher Form und mit ähnlichen Eigenschaften wie dieses erhalten wurde. Es zeigte im entwässerten Zustande einen Gehalt von 33.50 pCt. Baryum statt der der Formel $(C_4H_7O_3)_2Ba$ entsprechenden 33.66 pCt. Baryum.

Die freie Säure, durch Eindampfen ihrer wässrigen Lösung auf dem Wasserbade erhalten, bildet einen auch bei langem Aufenthalte über Schwefelsäure nicht erstarrten, dickflüssigen Syrup; um möglichst festzustellen, ob in ihr ein Hydroxyderivat der normalen oder der Isobuttersäure vorliege, wurde sie einem Reductionsversuche mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor unterworfen, wobei neben einer noch nicht sicher erkannten flüchtigen Säure ein lactonartiger Körper auftrat. Da nach Fittig's Studien über diese Körperklasse zu ihrer Bildung das Vorhandensein von 4 in gerader Linie mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen eine nothwendige Bedingung ist, dürfte schon dieser Umstand unsere Säure als die normale Trioxybuttersäure charakterisiren.

Die Lävulose, von der wir ausgegangen, ist somit durch die beschriebene Behandlung in zwei ungleiche Theile zerlegt worden, deren einem eine gerade Kohlenstoffkette von 4 Atomen, deren anderem eine solche von 2 Atomen zu Grunde liegt (während das Auftreten der Ameisensäure durch weitergegangene Zersetzung der Glycolsäure seine einfache Erklärung finden dürfte) und findet diese Zerlegung an der Stelle statt, wo sich das eine enger gebundene Sauerstoffatom befindet, dessen Vorhandensein sowohl aus der Zusammensetzung, als auch dem ganzen Verhalten der Lävulose zu folgern ist und durch die kürzlich von Kiliani¹⁾ ausgeführte Anlagerung von Blausäure an Lävulose von neuem erhärtet wurde. Ist dieselbe somit als ein Keton zu betrachten und ist Popow's²⁾ Oxydationsregel auch als für sie giltig anzunehmen, wonach die charakteristische Kohlenoxydgruppe bei der Säurebildung an das kürzere der beiden Spaltungsstücke geht, so ergibt sich hieraus die Formel $CH_2OH.CO.CHOH.CHOH.CHOH.CH_2OH$ als einzig mit den Beobachtungen im Einklang stehend für die Constitution der Lävulose.

Mit eingehenderer Untersuchung der erhaltenen Trioxybuttersäure, insbesondere auch auf ihre Identität mit der schon durch Oxydation

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3066.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 161, 285.

des Erythrits mit Salpetersäure von Lamparter¹⁾ und mit Platinmohr von Sell²⁾ erhaltenen Erythroglucinsäure, sowie der Ausdehnung der angewandten Oxydationsmethode auf ähnliche Körper sind wir beschäftigt.

Erwähnenswerth dürfte auch noch der Umstand sein, dass wir durch die vorwiegende Bildung der höher constituirten Säure bei obigen Versuchen zu einer erneuten Prüfung der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lävuloselösung geführt wurden, und dabei nach Entfernung der Ameisensäure und Glycolsäure das Vorhandensein ebenfalls einer höheren Säure nachweisen konnten, über deren Identität jedoch genügende Aufschlüsse noch ausstehen.

658. E. Börnstein: Ueber Oxydation des Glycerins in alkalischer Lösung und eine bequeme Methode zur Darstellung reiner Glycerinsäure.

(Eingegangen am 23. December.)

Die oben mitgetheilten Beobachtungen über Zerlegung der Lävulose durch Oxydation liessen es als eine wünschenswerthe Ergänzung erscheinen, zu untersuchen, in welcher Weise das dort angewandte Oxydationsmittel auf Verbindungen einwirken würde, deren gesammter Sauerstoff unzweifelhaft in Form von Hydroxylgruppen vorhanden ist. Dieser Bedingung wird Genüge geleistet durch die mehrwerthigen Alkohole und unter diesen bot sich das Glycerin als von allen am meisten geeignet dar. Als dasselbe daher einem Versuche der Oxydation durch Quecksilberoxyd und Baryhydrat unterworfen wurde, zeigte sich schon insofern sofort ein wesentlicher Unterschied von den bei der Lävulose beobachteten Erscheinungen, als jetzt eine Einwirkung überhaupt nur langsam und schwierig eintrat und auch wieder aufhörte, ohne sich auf die gesammte Menge des vorhandenen Materials zu erstrecken. Dabei entstand als einziges Product die durch einfache Sauerstoffzufuhr vom Glycerin, $C_3H_8O_3$, sich ableitende Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$, die zu Grunde liegende Kohlenstoffkette blieb also intact, wie es auch den in voriger Mittheilung entwickelten Anschauungen entspricht.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 134, 260.

²⁾ Zeitschr. für Chemie 1866, 12.