

42. M. Hönig: Ueber die Einwirkung von Brom und Wasser auf Lävulose.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

Mit Rücksicht auf die im letzten Hefte (No. 18, 1885) dieser Berichte erschienene Abhandlung von E. Börnstein und A. Herzfeld »Ueber Oxydation der Lävulose« erlaube ich mir die Mittheilung zu machen, dass ich schon vor längerer Zeit das Studium der Einwirkung von Brom auf wässrige Lösungen von Lävulose neuerdings aufgenommen habe, leider aber durch mannichfache Berufsgeschäfte anderer Art verhindert war, diese Arbeit bis zur Stunde zu einem vollständigen Abschlusse zu bringen. Um mir die weitere Verfolgung dieses Themas ermöglichen zu können, sei es mir gestattet, in Kürze die bisher gefundenen Resultate mitzutheilen.

Angeregt wurden meine Versuche durch die Beobachtung von Kiliani¹⁾, dass Lävulose beim Behandeln mit Silberoxyd dieselben Oxydationsproducte liefert, die seiner Zeit von Hlasiwetz und Habermann²⁾ bei der Einwirkung von Chlor, Wasser und Silberoxyd erhalten wurden. Es liegt daher die Annahme sehr nahe, dass bei der letzt erwähnten Reaction nur das Silberoxyd die Bildung der beobachteten Endproducte bedingt, während durch die alleinige Einwirkung des Halogens und Wassers sich ein anderes oder andere primäre Producte — möglicherweise eine der Gluconsäure ähnliche Verbindung — bildet.

Um diese Frage zu entscheiden, habe ich Brom sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 100° auf wässrige Lösungen von Lävulose zur Einwirkung gebracht und zunächst beobachtet, dass die Reaction in beiden Fällen etwas verschieden verläuft; bei höherer Temperatur scheint die entstehende Bromwasserstoffsäure auf das primäre Product unter Bildung lactonartiger Körper einzuwirken.

Die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wurde unter folgenden Versuchsbedingungen ausgeführt: Je 50 g aus Inulin gewonnener Lävulose, 300 ccm Wasser und 50 g Brom wurden in gut verschlossenen Gefässen zusammengebracht und unter fleissigem Umschütteln so lange in Berührung gelassen, bis die Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr abnahm. Die hierfür beanspruchten Zeiträume sind, wie schon Kiliani beobachtet hat, ziemlich grosse — ungefähr 2—3 Wochen — und man kann sie etwas abkürzen, ohne das Resultat zu beeinflussen, wenn man bei Temperaturen von 30—40° C.

¹⁾ Ueber Inulin. Gekrönte Preisschrift 1880.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 120.

arbeitet. Die auf diese Art gewonnene Lösung wurde anfänglich in der Weise weiter verarbeitet, dass zunächst mit Hülfe eines Luftstromes unter gleichzeitigem schwachen Erwärmen das überschüssige Brom entfernt, die Flüssigkeit sodann mit kohlensaurem Baryt abgessätigt, filtrirt und das Filtrat nach dem Einengen mit einem sehr grossen Ueberschuss von 80procentigem Alkohol gefällt wurde. Behufs weiterer Reinigung wurde die Fällung in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol in mehreren Fractionen neuerdings gefällt. Mehrere auf diese Art gewonnene, vollkommen amorph aussehende Barytsalze gaben nach dem Trocknen bei 100° im Vacuum folgende Baryumgehalte: 32.39, 32.86, 33.13, 33.53 pCt. Die Elementaranalyse ergab bei einem sorgfältig gereinigten Producte: Kohlenstoff 23.44 pCt., Wasserstoff 3.65 pCt.

Diese Zahlen scheinen thatsächlich die Annahme von Börnstein und Herzfeld zu bestätigen, dass bei der Oxydation von Brom in wässrigen Lösungen der Lävulose der Hauptmenge nach dasselbe Product entsteht, wie sie bei der Behandlung von Quecksilberoxyd in alkalischer Lösung beobachtet haben, nämlich: Trioxybuttersäure. Das Barytsalz der letzteren verlangt nämlich 23.58 pCt. Kohlenstoff, 3.43 pCt. Wasserstoff und 33.66 pCt. Baryum.

Nichtsdestoweniger möchte ich diese Frage noch solange unentschieden lassen, bis durch die Analyse der freien Säure und mehrerer ihrer Salze zahlreicheres Belegmaterial gewonnen ist.

Da die Ausbeute nach der oben beschriebenen Darstellungsmethode eine wenig gute zu nennen ist, so habe ich später versucht, die Reactionsflüssigkeit in folgender Weise zu verarbeiten: Die vom überschüssigen Brom befreite Lösung wurde mit Kaliumcarbonat übersättigt und hierauf mit Aether ausgeschüttelt; dabei gingen sehr geringe Mengen eines Körpers, dessen Natur bisher nicht festgestellt werden konnte, in Lösung. Die Flüssigkeit wurde sodann mit einer der verwandten Menge kohlen-sauren Alkalis äquivalenten Quantität Schwefelsäure angesäuert und so lange mit Aether ausgeschüttelt, als noch etwas in Lösung ging. Die eingedunstete ätherische Flüssigkeit scheidet zunächst immer Krystalle von Oxalsäure aus, und die von denselben befreite Masse konnte bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. Ebenso wenig gelang es mir bisher, ein gut krystallisirendes Salz darzustellen, und ich kam daher auch noch nicht in die Lage, über etwas grössere Quantitäten reiner, freier Säure verfügen zu können.

Bemerken will ich noch, dass ich die Bildung von Ameisensäure und Glycolsäure in irgendwie nennenswerthen Mengen nicht beobachten konnte.

Brünn, 25. Januar 1886. Laboratorium des Prof. Habermann.