

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen entsprechen der angegebenen Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	47.9	48.0 pCt.
H	5.8	5.6 >
N	33.9	33.6 >

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser; sehr schwer in Alkohol. Aus Wasser krystallisirt er in prismatischen Nadeln. Er besitzt zugleich die Eigenschaften einer Säure und einer Base; in Säuren wie Alkalien löst er sich mit gleicher Leichtigkeit. Mit Salzsäure liefert er ein schön krystallisiertes Chlorhydrat.

Die Untersuchung der Einwirkung von Acetessigäther auf substituirte Sulfoharnstoffe, Biuret, Cyanamid, Urethane und Allophansäureäther, sowie das genauere Studium der Eigenschaften der erhaltenen Condensationsproducte ist gleichfalls in Angriff genommen.

Leipzig. Physikalisch-Chemisches Institut. 4. Februar 1886.

### 53. Heinrich Kiliani: Ueber das Cyanhydrin der Lävulose.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Inhalt meiner früheren Mittheilung über den gleichen Gegenstand<sup>1)</sup> kann jetzt nach verschiedenen Richtungen hin ergänzt werden.

Betreffs der Darstellung des Cyanhydrins habe ich es bei späteren Versuchen vortheilhaft gefunden, die auf dem Saugtrichter gesammelte Krystallmasse nach Entfernung der Hauptmenge der Mutterlauge nochmals in einen Kolben zu bringen, in diesem mit absolutem Alkohol tüchtig zu schütteln und schliesslich wiederholt dem Absaugen bezw. Auswaschen zu unterwerfen. Auf diese Weise kann man auch grössere Massen von Cyanhydrin völlig von der Mutterlauge befreien und dann direct im Vacuum trocknen. Ein Abpressen der Krystalle ist nicht zu empfehlen, weil dieselben regelmässig noch geringe Mengen von freier Blausäure enthalten, wodurch das im Presspapier vorhandene Eisen in Berlinerblau verwandelt wird, welches dem Präparate hart-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3066.

näckig anhaftet, so dass die trockne Masse eine schwach bläuliche, ihre wässrige Lösung aber eine grüne Farbe zeigt. Aus einer solchen Lösung scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure der Farbstoff nach und nach in Flocken ab.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen krystallisirt bei ca. 14 tägigem Stehen derselben in verschlossenen Flaschen noch eine sehr beträchtliche Quantität des Cyanhydrins in gelblich gefärbten, weichen Wäzchen aus; diese zweite Krystallisation kann aber durch Absaugen nicht vollständig von der Mutterlauge getrennt werden, da eben wegen der weichen Consistenz die Filtration sehr langsam von Statten geht, so dass die obersten Partien aus der Luft Wasser anziehen und schmierig werden. Man streicht deshalb am zweckmässigsten die von dem grössten Theil der Mutterlauge befreite Masse auf rasch einsaugende Thonplatten und erhält so das Cyanhydrin als zwar gelblich gefärbte, für die weitere Verarbeitung aber doch meist genügend reine Krusten.

Ich habe auch versucht, das Lävulosecyanhydrin direct aus Invertzucker zu gewinnen, um die Anwendung des theuren Inulins umgehen zu können, jedoch ohne Erfolg. Aus einem Gemisch von syrupösem Invertzucker und der äquivalenten Menge Blausäure krystallisirt zwar nach Zusatz eines Körnchens Lävulosecyanhydrin eine ziemliche Menge des letzteren aus; allein man kann die Substanz nicht fassen, schon nach wenigen Stunden ist sie in der Regel wieder verschwunden, d. h. in Syrup verwandelt worden.

Das aus Wasser umkrystallisirte Cyanhydrin bildet nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer »tafelförmig entwickelte Combinationen des monoklinen Systems, welche dadurch gut charakterisirt sind, dass auf den grössten Flächen derselben, im convergenten polarisirten Lichte, das Interferenzbild einer optischen Axe excentrisch, aber in symmetrischer Lage zur Erscheinung gebracht werden kann. Eine Messung der Krystalle war nicht möglich.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz wurde früher durch ein Versehen als zwischen 100 und 105° liegend angegeben; es soll heissen 110—115°.

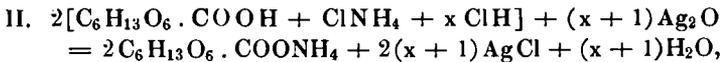
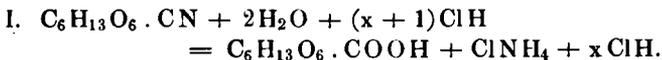
Auch das Drehungsvermögen versuchte ich zu bestimmen, vermochte aber bei einer 5procentigen Lösung in 1 dm langer Schicht nur eine ganz schwache, quantitativ nicht mit Sicherheit bestimmbare Drehung nach rechts zu constatiren.

Völlig negative Resultate ergaben die Versuche, welche darauf abzielten, das Cyanhydrin durch nascirenden Wasserstoff in ein Amin bzw. durch Wasserstoffhyperoxyd in ein Amid zu verwandeln.

Metalloxydhydrate spalten aus dem Lävulosecyanhydrin schon bei gewöhnlicher Temperatur Blausäure ab. So liefert z. B. dessen frisch bereitete wässrige Lösung auf Zusatz von Eisenoxydoxydulsalz, Kalilauge und Salzsäure momentan einen Niederschlag von Berliner-

blau; alkalische Kupferlösung wird durch das Cyanhydrin ebenso wie durch Lävulose reducirt und aufgeschlämmtes Silberoxyd veranlasst alsbald die Abscheidung von Cyansilber.

Die oben erwähnte Abspaltung von Blausäure und Rückbildung von Lävulose scheint aber auch, allerdings nur in sehr geringem Maasse, bei der Umwandlung des Cyanhydrins in Lävulosecarbon-säure unter dem Einflusse der rauchenden Salzsäure stattzufinden. Ich schliesse dies aus der Thatsache, dass das nach früheren Angaben bereitete Gemisch von Säure und Ammonsalz immer Fehling's Lösung schwach reducirt. Dieses Gemenge enthält übrigens noch eine dritte Substanz und zwar in erheblicher Menge — das Lacton der Lävulosecarbonsäure. Löst man nämlich den anfänglich ausgeschiedenen Salmiak, statt ihn mittelst Absaugen zu entfernen, durch Zusatz von Wasser wieder auf und fügt dann Silberoxyd hinzu, bis die saure Reaction gerade verschwunden ist, so enthält die abfiltrirte Lösung noch sehr viel Chlor; wäre nun ausschliesslich die freie Carbonsäure vorhanden, so müsste nach den Gleichungen:



die Flüssigkeit in dem Momente neutral werden, in welchem sämtliches Chlor als Chlorsilber abgeschieden ist. Verwandelt sich dagegen ein Theil der Carbonsäure sofort nach ihrer Entstehung unter Wasserverlust in Lacton, so enthält die Lösung auf je 1 Molekül organischer Säure mehr als 1 Molekül Salmiak und beim Zusatz des Silberoxyds wird neutrale Reaction eintreten, ehe noch sämtliches Chlor in Chlorsilber übergeführt wurde, was thatsächlich der Fall ist. Selbst dann, wenn man nach meiner früheren Vorschrift den anfangs auskrystallisirten Salmiak entfernt und hierauf die Flüssigkeit durch Silberoxyd neutralisirt, bleibt noch etwas Chlor gelöst, welches durch directe weitere Zugabe von Silberoxyd nicht entfernbar ist, weil sonst gleichzeitig Ammoniak frei wird. Filtrirt man aber in diesem Falle die neutrale Lösung vom Chlorsilber ab und dampft sie auf etwa die Hälfte des Volumens ein, so wird sie wieder stark sauer und nun kann der Rest des Chlors leicht durch Silberoxyd beseitigt werden. Um aus dem so erhaltenen Gemenge von Säure, Lacton und Ammonsalz, welches, wie oben erwähnt, wahrscheinlich auch Spuren von Lävulose enthält, das Kalksalz in möglichst reinem Zustande zu gewinnen, habe ich die concentrirte Lösung mit reinem, gepulvertem Calciumoxyd in geringem Ueberschusse vermischt und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, bis letztere kein Ammoniak mehr aufnahm, wobei sich in der Lösung einzelne Gallertklumpen (basisches

Kalksalz<sup>2)</sup>) bildeten; schliesslich wurde durch Oxalsäure genau neutralisirt, filtrirt und die Lösung im Vacuum völlig verdunstet. Ich gewann so ein gelb gefärbtes, amorphes, in Wasser sehr leicht lösliches Kalksalz, welches bei 95° sehr leicht constantes Gewicht annahm. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0.2644 g lieferten unter ausserordentlich starkem Aufblähen 0.0308 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$	Gefunden
CaO 11.43	11.65 pCt.

Durch Zersetzung dieses Salzes mittelst Oxalsäure erhielt ich ein nicht krystallisirbares Gemenge von Säure und Lacton, aus welchem ich noch das Blei-, Zink-, Cadmium- und Magnesiumsalz darstellte. Diese sind sämmtlich in Wasser leicht löslich; ihre Lösungen trockneten auch bei langsamer Verdunstung zu amorphen, gummiartigen Massen ein.

Behufs sicherer Identificirung der durch Reduction der Lävulosecarbonsäure gewonnenen Heptylsäure stellte ich zunächst nochmals deren Calcium-, dann auch das Strontiumsalz dar. Während die frühere Analyse des Kalksalzes einen Wassergehalt von 25.5 pCt. ergeben hatte, fand ich bei der neuerdings ausgeführten Bestimmung 24.6 pCt. Der Verlust von 6 Molekülen Wasser würde eine Gewichtsabnahme von 26.6 pCt., jener von 5 Molekülen eine solche von 23.2 pCt. bedingen. Da nun das Salz an der Luft ausserordentlich rasch verwittert, halte ich es für das Wahrscheinlichste, dass der wasserhaltigen Substanz die Formel  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca + 6H_2O$  zukommt. Die kaltgesättigte Lösung des Salzes trübt sich beim Erwärmen.

Das Strontiumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mittelst Strontianhydrat und Verdunstenlassen der Lösung im Vacuum bis zum Beginne der Krystallisation in Form von büschelförmig vereinigten, weichen, ziemlich langen Nadeln erhalten. Auch dieses Salz verwittert rasch an der Luft, im Vacuum entweicht das Krystallwasser innerhalb weniger Stunden vollständig.

I. 0.1622 g möglichst rasch trocken gepresstes Salz verloren im Vacuum 0.0316 g oder 19.48 pCt. Wasser. Berechnet für  $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 5H_2O$  20.67 pCt., für  $(C_7H_{13}O_2)_2Sr + 4H_2O$  17.2 pCt. Die erstere Formel wird also wahrscheinlich die richtigere sein.

II. 0.1306 g im Vacuum getrocknetes Salz lieferten 0.0692 g Strontiumsulfat.

Ber. für $(C_7H_{13}O_2)_2Sr$	Gefunden
Sr 25.28	25.19 pCt.

Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Salzen enthielt das Kalksalz der von Hecht<sup>1)</sup>) dargestellten Isoheptylsäure (Methylbutyl-

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

essigsäure) nur  $1\frac{1}{2}$ , das Strontiumsalz nur 2 Moleküle Wasser, so dass zunächst eine Identität dieser beiden Säuren unmöglich erschien.

Zu meiner grossen Ueberraschung zeigten aber auch die entsprechenden Salze der Aethyl-*n*-propylessigsäure, über welche in der folgenden Abhandlung berichtet werden soll, ganz andere Zusammensetzung und andere Eigenschaften. Demnach hätte die von mir erhaltene (keinenfalls normale) Heptylsäure weder Methylbutyl-, noch Aethylpropylessigsäure sein können, ein Resultat, welches nach den in meiner früheren Mittheilung gemachten theoretischen Auseinandersetzungen nur dann verständlich gewesen wäre, wenn die Lävulose keine normale Kohlenstoffkette besitzen würde. Nachdem ich mich aber durch eigenen Versuch überzeugt hatte, dass dieser Zucker durch Natriumamalgam in stets ganz schwach sauer gehaltener Lösung wirklich mit grösster Leichtigkeit zu Mannit reducirt wird, an dem Vorhandensein einer normalen Kette also nicht zu zweifeln ist, schien mir zur Aufklärung der obigen Widersprüche vor Allem die Beantwortung der folgenden Frage nöthig zu sein: »Ist es nicht etwa doch möglich, auch aus der Säure von Hecht ein Calcium- bzw. Strontiumsalz mit höherem Wassergehalte darzustellen, und wenn dies nicht gelingt, wie verhalten sich die Salze derjenigen Methyl-*n*-butylessigsäure, welche aus Acetessigeste darstellbar sein muss?«

Alle Versuche, aus der Säure von Hecht unter den gleichen Bedingungen wie aus meiner Säure ein einheitlich krystallisiertes Kalk- oder Strontiumsalz darzustellen, blieben jedoch vergeblich. Es bildete sich jedesmal auch bei möglichst langsamer Verdunstung auf der Oberfläche wie am Boden eine amorphe Haut, an welcher sich dann allmählich Krystallwärtchen ansetzten, die aber mit den aus dem Reduktionsprodukte der Lävulosecarbonsäure gewonnenen Verbindungen nicht die geringste Aehnlichkeit zeigten. Dabei möchte ich allerdings ausdrücklich hervorheben, dass Hr. Prof. Hecht schon bei Uebersendung der Probe bemerkt hatte, dass ihm ein völlig reines Präparat nicht mehr zur Verfügung stehe.

So blieb mir denn nichts anderes übrig, als auch die Methyl-*n*-butylessigsäure auf dem Wege der Acetessigestersynthese darzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe wurde mir sehr erleichtert durch die Freundlichkeit der Herren E. Buchner und M. Kahn, welche mir den als Ausgangsmaterial nöthigen *n*-Butylalkohol gütigst überliessen. Die Bereitung und Isolirung der Methylbutylessigsäure erfolgte analog derjenigen der Aethyl-*n*-propylessigsäure. Bei der fraktionirten Destillation des Rohproduktes ging die Hauptmenge bei  $210^{\circ}$  (corr. für 760 mm) über; die Analyse dieser Fraktion bewies die Reinheit der erhaltenen Säure:

0.207 g lieferten 0.4899 g Kohlensäure und 0.2064 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gefunden
C	64.62	64.54 pCt.
H	10.77	11.06 „

Das Calcium- und Strontiumsals dieser Säure verhalten sich nun ganz genau wie die betreffenden Salze der Heptylsäure aus Lävulosecarbonsäure.

Das Kalksals krystallisirt leicht in ziemlich langen, weichen Nadeln; sollte in Folge zufälliger allzurasher Verdunstung die Bildung einer amorphen Haut erfolgen, so genügt es, dieselbe durch Zusatz von möglichst wenig Wasser wieder aufzulösen, um in kürzester Frist die Ausscheidung der charakteristischen Nadeln zu erhalten. Analyse und Löslichkeitsbestimmung führten zu folgenden Resultaten:

I. 0.1322 g trocken gepresstes Sals verloren im Vacuum sehr rasch 0.034 g oder 25.72 pCt. Wasser. Bei dem heptylsauren Kalk aus Lävulosecarbonsäure wurden gefunden 25.5 bzw. 24.6 pCt. Wasser.

II. 0.0976 g im Vacuum getrocknetes Sals ergaben 0.0184 g oder 18.85 pCt. Calciumoxyd. Berechnet für  $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$  18.79 pCt.

III. 1.214 g der von den Krystallen bei 16.5° C. abfiltrirten<sup>1)</sup> Mutterlauge lieferten 0.018 g Calciumoxyd. Also lösen 100 Theile Wasser von 16.5° C. 8.5 Theile wasserfreies Sals. Bei dem Reductionsprodukte der Lävulosecarbonsäure hatten sich ergeben 7.8 Theile Sals auf 100 Theile Wasser von 17.5° C.

Das Strontiumsals der Methyl-*n*-butyleessigsäure aus Acetessigester krystallisirt in langen, büschelförmig gruppirten, sehr leicht verwitternden Nadeln.

I. 0.1916 g trocken gepresstes Sals verloren im Vacuum sehr rasch 0.0355 g oder 18.53 pCt. Wasser. Das entsprechende Sals aus der Lävulosecarbonsäure hatte 19.48 pCt. Wasser abgegeben.

II. 1.1429 g der von den Krystallen bei 17° C. abfiltrirten Lösung lieferten 0.0617 g Strontiumsulfat, wonach 100 Theile Wasser von 17° 11.3 Theile wasserfreies Sals lösen.

Demnach ist die durch Reduction der Lävulosecarbonsäure gewonnene Heptylsäure unzweifelhaft identisch mit der aus Acetessigester dargestellten Methyl-*n*-butyleessigsäure; infolge dessen ist das bei jener Reduction als Zwischenprodukt auftretende Heptolacton als  $\alpha$ -Methylcaprolacton und die Lävulosecarbonsäure selbst als  $\alpha$ -Methoxyl-

<sup>1)</sup> Ich habe bei sämmtlichen Löslichkeitsbestimmungen die Lösung zunächst in einem tarirten Fläschchen mit eingeriebenen Stöpsel aufgefangen und in diesem gewogen, um jeden Fehler durch Verdunstung zu vermeiden. Dann wurde die Flüssigkeit erst in das zur Metallbestimmung bestimmte Gefäss gespült.

pentoxycaprinsäure aufzufassen; der Lävulose aber muss endgiltig die Constitutionsformel:



zuerkannt werden.

Hiermit stehen völlig im Einklange die Resultate, welche ich früher bei der Oxydation dieser Zuckerart gewonnen hatte, und welche durch die kürzlich erfolgte Publication von Börnstein und Herzfeld<sup>1)</sup> eine sehr erfreuliche Vervollkommnung und Bestätigung fanden.

Ueber das Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln werde ich später Bericht erstatten.

München, im Februar 1866.

#### 54. Heinrich Kiliani: Ueber Aethyl-*n*-propyllessigsäure.

(Eingegangen am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Behufs Gewinnung dieser Säure wurde zunächst Aethylacetessigester nach der Methode von Conrad und Limpach<sup>2)</sup> in Aethyl-*n*-propylacetessigester verwandelt, letzterer durch Zusatz von Wasser bezw. Ausschütteln mit Aether isolirt, durch Natriumsulfat getrocknet und im Fractionskolben erhitzt, bis das Thermometer 145<sup>o</sup> zeigte. Das im Kolben verbliebene Oel wurde von gleichzeitig ausgeschiedenem Jodnatrium abfiltrirt, mit 2 Theilen Kalihydrat,  $\frac{1}{3}$  Theil Wasser und  $\frac{1}{3}$  Theil absolutem Alkohol versetzt und 4 Stunden am Rückflusskühler über freier Flamme erwärmt. Dabei fand anfangs eine äusserst heftige Reaction statt. Schliesslich wurde die Masse mit Wasser vermischt, durch Schütteln mit Aether eine ziemliche Menge von braunem Oel entfernt, die wässrige Lösung mit concentrirter Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel abgehoben, zuerst mittelst Natriumsulfats und endlich durch Phosphorperoxyd entwässert. Die bei der darauffolgenden Destillation erhaltene Hauptfraction 200—218<sup>o</sup> wurde abermals durch Phosphorperoxyd getrocknet. Sie lieferte dann bei abermaliger Destillation in der Hauptsache ein bei 209.2<sup>o</sup> (corr. für 760 mm) übergehendes, farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3353.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 192, 153.