

**85. Alexander Herzfeld und Heinrich Winter: Ueber Lävulose.**

(Vorgetragen in der Sitzung vom 25. Januar von Hrn. Herzfeld.)

Vor Kurzem ist von Börnstein und dem einen von uns dargethan worden, dass bei der Oxydation der Lävulose mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser der Hauptmenge nach normale Trioxybuttersäure gebildet wird. Am Schlusse der Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass auch bei der Oxydation mittelst Brom aus der Lävulose eine hochatomige Säure erhalten worden sei, deren Identität mit Trioxybuttersäure indessen festzustellen war. Wir haben inzwischen die betreffenden Untersuchungen zum Abschluss gebracht und konnten auf Grund derselben in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vom 25. Januar dieses Jahres die Mittheilung machen, dass in der That auch bei dieser Reaction die Trioxybuttersäure gebildet wird. Das neueste Heft der Berichte der chemischen Gesellschaft enthält nun eine Abhandlung von Höning, welcher gleichfalls die Oxydation der Lävulose in der gedachten Weise vorgenommen hat und welcher unser Resultat, die Entstehung der Trioxybuttersäure, bestätigt. Auf Grund der gedachten Mittheilung vom 25. Januar gebührt uns die Priorität der Entdeckung der Trioxybuttersäure auch unter den Einwirkungsproducten des Broms auf die Lävulose.

Im Folgenden geben wir einen kurzen Ueberblick über die betreffenden Versuche, über deren Details Hr. Winter später ausführlich berichten wird.

Zu einer Lösung von Lävulose wurde in kleinen Portionen Brom zugesetzt und damit so lange fortgefahren, als noch eine Absorption desselben statt hatte; es vergingen darüber mehrere Wochen. Die bromirte Lösung wurde darauf in derselben Weise wie bei der Darstellung der Gluconsäure zur Entfernung des Broms successive mit Bleiglätte und Silberoxyd behandelt und das Filtrat eingedampft. Dieses Filtrat, welches ein Gemenge freier Säuren darstellte, wurde zunächst wiederholentlich mit Wasser eingedampft, um die gebildete Ameisensäure zu verflüchtigen und darauf mit Aether ausgeschüttelt, um die Glycolsäure zu entfernen, kurz es wurde genau in derselben Weise damit verfahren, wie seinerzeit mit den Oxydationsproducten der Lävulose mittelst Quecksilberoxyds und Barytwasser, nur dass von der Untersuchung der so entfernten Producte, die ja schon von Kiliani ausgeführt worden ist, Abstand genommen wurde. Nach häufigem Ausschütteln mit Aether blieb eine stark saure Flüssigkeit zurück, deren Menge zu der Gesamtmenge der Oxydationsproducte jedoch verschwindend klein war. Fehling'sche Lösung wurde durch dieselbe stark reducirt, ein Zeichen, dass noch viel Lävulose zugegen war.

Um diese zu entfernen, wurde die freie Säure mittelst kohlen-sauren Kalks in das Kalksalz übergeführt, letzteres aus der wässrigen Lösung mit starkem Alkohol gefällt und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis alle Lävulose entfernt war und dann nach häufigem Lösen mit Wasser und vorsichtigem Fällen mit Alkohol ein weisses Salz erhalten, welches ganz das Aussehen des trioxybuttersauren Kalks zeigte. Wie schlecht die Ausbeute war, erhellt daraus, dass aus der ganzen Operation nur Substanz für wenige Analysen gewonnen wurde.

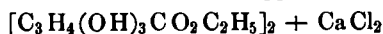
Dieselben ergaben, dass in der That trioxybuttersaurer Kalk vorlag. Es wurden 12.78 und 12.25 pCt. Calcium erhalten, während sich für trioxybuttersauren Kalk 12.90 pCt. berechnen.

Beim Trocknen, welches vorsichtig zunächst einige Stunden bei 60°, dann bei 110° ausgeführt wurde, verlor die Substanz, welche schon längere Zeit an der Luft gelegen hatte, nur noch 2 Moleküle Krystallwasser, während Herzfeld und Börnstein in dem frisch dargestellten Salz 4H<sub>2</sub>O gefunden haben. Wird das Trocknen in so vorsichtiger Weise vorgenommen, wie eben angegeben, so bläht sich die Substanz nicht zu hohlen Tropfen auf.

Der Umstand, dass Trioxybuttersäure in so geringer Menge bei der Oxydation der Lävulose mit Brom und Silberoxyd erhalten worden ist, ist Schuld daran, dass dieses wichtige Spaltungsproduct dabei bis jetzt übersehen worden ist.

Bezüglich der Eigenschaften der freien Trioxybuttersäure holen wir nach, dass dieselbe rechtsdrehend ist,  $\alpha_{(D)}$  ist noch nicht bestimmt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension des Kalksalzes in absolutem Alkohol fällt die Doppelverbindung



als weisser Niederschlag.

Hr. Bruhns hat den Körper sowie seine Acetylverbindung dargestellt und wird darüber demnächst berichten.

Specifische Drehung der Lävulose. Die specifische Drehung der krystallisirten Lävulose ist von dem einen<sup>1)</sup> von uns bereits bestimmt worden. Irrthümlicher Weise wurde angenommen, dass der damals gefundene Werth mit dem aus dem Drehungsvermögen des Invertzuckers und der Glucose berechneten übereinstimme. Erst später wurde gefunden, dass der beobachtete Werth für  $\alpha_{(D)}$  ( $= -69.24$ ;  $p = 9$ ) gegenüber dem berechneten  $\alpha_{(D)} = -90.18$  viel zu niedrig sei.

Es entstand nun die Frage, wie die Differenz, welche zwischen dem beobachteten und berechneten Werth liegt, zu erklären sei. Es lag erstens die Möglichkeit vor, dass die älteren Beobachtungen des

<sup>1)</sup> Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie d. deutschen Reiches 1884, 430.

einen von uns, so sorgfältig sie angestellt sein mochten, mit groben Fehlern behaftet seien. Es war ferner nicht ausgeschlossen, dass in der krystallisirten Lävulose gar keine Lävulose von der Formel  $C_6H_{12}O_6$  mehr vorlag, sondern ein Entwässerungsproduct dieses Körpers von geringerem Drehungsvermögen. War es doch nicht gelungen, die Krystalle direct zu analysiren, noch von den zu den optischen Beobachtungen verwandten Syrupen genaue Wasserbestimmungen auszuführen, sondern stützten sich die ganzen Berechnungen lediglich auf Kohlenstoffbestimmungen durch Elementaranalyse!

Das Drehungsvermögen der Lävulose, welches ja ein äusserst wechselndes ist, könnte durch die Behandlung mit Alkohol beeinflusst sein, es lag aber auch die Möglichkeit offen, dass mehrere Lävulosen existiren, dass z. B. die aus Inulin gewonnene nicht identisch ist mit der aus Rohrzucker erhaltenen. Die linksdrehenden Zucker sind noch so wenig untersucht, vielleicht dass der Abbau des Rohrzuckers zu mehreren intermediären linksdrehenden Producten führen kann, von denen eins der Maltose, das andere der Glucose entspricht, und von denen ersterem ein höheres Drehungsvermögen zukommt. Alle diese Fragen müssen als offene bezeichnet werden und wird ihre Beantwortung nur durch eine mühevollen Experimentaluntersuchung ermöglicht werden, von denen unsere Versuche den bescheidenen Anfang darstellen.

Es wurde zunächst ein Präparat A von krystallisirter Lävulose untersucht, welches früher dargestellt worden war. Die Substanz wurde vom Alkohol befreit, indem die Lösung wiederholentlich mit Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet wurde. Wir unternahmen es von neuem, trotz der früheren negativen Resultate, Trockenbestimmungen mit dem erhaltenen Syrup zu versuchen und erreichten diesmal endlich einen befriedigenden Erfolg. Wir trockneten den Syrup im Trockengläschen zwischen Glaspulver fein vertheilt, indem wir dies Glas in einen luftleer gemachten Kolben brachten, auf dessen Boden sich Phosphorsäureanhydrid befand. Dieser Kolben befand sich in einem Wasserbad, welches auf  $60^{\circ}$  erwärmt wurde. Beim Herausnehmen wurde das Trockengläschen sofort mit einem luftdicht eingeschlossenen Stöpsel verschlossen und gewogen.

Nach einigen Tagen trat Gewichtconstanz ein, auch mehrtägiges weiteres Trocknen bei  $60^{\circ}$  veränderte die Substanz nicht. Die Wasserbestimmung, zusammengehalten mit der Elementaranalyse, führte zu dem Resultat, dass der in der Lösung enthaltenen Lävulose in der That die Formel  $C_6H_{12}O_6$  zukomme, dass also der Zucker selbst und kein Entwässerungsproduct vorlag. Das gleiche Resultat wurde mit den übrigen untersuchten Syrupen erhalten, über die speciellen analytischen Daten wird Herr Winter berichten.

Die spezifische Drehung wurde mit gütiger Erlaubniss des Herrn Geheimrath Landolt mittelst des grossen dem Verein für die Rübenzuckerindustrie des deutschen Reiches gehörigen Laurent'schen Apparates bestimmt.

Es wurde erhalten

$$\begin{array}{ll} \text{A. } p = 20.071 & t = 20^{\circ} \\ & \alpha_{(D)} = - 71.48 \end{array}$$

früher war erhalten worden für

$$\begin{array}{ll} p = 20.00 & t = 20^{\circ} \\ & \alpha_{(D)} = - 70.59. \end{array}$$

Die beiden Werthe stimmen so gut überein, als man es verlangen kann, ein Beobachtungsfehler von früher lag also nicht vor.

Um ganz sicher zu gehen, wurde jetzt aus neuerdings von Trommsdorff bezogenem Inulin nochmals krystallisirte Lävulose (B) dargestellt; diesmal wurde die Entfernung des Alkohols durch Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad vorgenommen und unter beständigem Umrühren derselbe vollkommen verjagt. Hier wie in den anderen Fällen haben wir uns auf das sorgfältigste davon überzeugt, dass der Syrup auch nicht Spuren von Alkohol mehr enthält.

Für  $\alpha_{(D)}$  ergab sich:

$$\begin{array}{ll} \text{B. } p = 20.197 & t = 20^{\circ} \\ & \alpha_{(D)} = - 71.43 \end{array}$$

ein Werth, der durchaus mit dem vorigen übereinstimmt.

Die durch Krystallisation aus absolutem Alkohol gewonnene Lävulose besitzt demnach die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_6$  und lenkt in wässriger Lösung bei der angegebenen Concentration und Temperatur den polarisirten Lichtstrahl um  $\alpha_{(D)} = - 71.4^{\circ}$  ab.

Herr Winter hat ferner das Drehungsvermögen der krystallisirten Lävulose in absolut alkoholischer Drehung bestimmt. Es gelang damit eine Lösung herzustellen, welche 7.78 pCt. Lävulose enthielt. Der mit derselben gefundene Werth für  $\alpha_{(D)}$  betrug  $- 4.8^{\circ}$ . Es ist also eine bedeutende Depression des Drehungsvermögens eingetreten und damit nachgewiesen, dass die Angabe Horsin-Déons, die Drehung der Lävulose bleibe in alkoholischer Lösung dieselbe wie in wässriger, wenigstens für die absolut alkoholische Lösung nicht richtig ist.

Es wurde ferner Lävulose untersucht, die aus Invertzucker ohne Anwendung von Kalk mittelst absolutem Alkohol dargestellt war. Durch häufiges Lösen in absolutem Alkohol und fractionirte Fällung wurde dieselbe von der Glucose möglichst befreit, trotzdem aber für  $\alpha_{(D)}$  nur die niedrigen Werthe von  $- 45.13$  resp.  $- 40.18$  erhalten. Es folgt daraus, dass es entweder nicht möglich ist mittelst absoluten Alkohols ein Gemenge von Glucose und Lävulose zu trennen oder

dass der Invertzucker eine Zuckerart von so niederer Linksdrehung enthält; für letzteren Umstand spräche die Thatsache, dass die frisch bereitete Lösung der festen Krystallmasse keine Birotation zeigte, wie sie durch einen Gehalt an Glucose hätte hervorgerufen werden müssen.

Herr Winter hat aus nicht krystallisirter sowohl als aus krystallisirter Lävulose nach Péligot's<sup>1)</sup> Angaben ein Kalksalz dargestellt, welches in Nadeln krystallisirt und dem die Formel:  $C_6H_{12}O_6 \cdot CaO \cdot H_2O$ , das ist dieselbe, die Péligot angiebt, zukommt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
CaO	21.56	21.57	22.05 pCt.

Suspendirt man das trockene Kalksalz in absoluten Alkohol und leitet Salzsäure in die abgekühlte Suspension, so löst sich zunächst das Kalksalz und nach einiger Zeit fällt ein weisser Niederschlag, welcher 48.47 pCt. Chlorcalcium enthält und wahrscheinlich einen Aether der Lävulose vorstellt, der noch näher zu untersuchen ist.

Einen charakteristischen Unterschied von der Glucose zeigt die Lävulose in ihrem Verhalten gegen salpetersaures Wismuth. Setzt man dieses Salz in Pulverform zu einem Glucosesyrup, so zersetzt es sich unter Abscheidung von basischem Wismuthnitrat gerade wie beim Zusatz von Wasser, während Lävulosesyrupe bedeutende Mengen davon zu lösen vermögen. Diese erhaltene Lösung von Lävulose-Wismuthnitrat erweist sich als eine ziemlich schwer zu handhabende Flüssigkeit, die sich schon beim Erwärmen auf dem Wasserbad explosionsartig entzündet. Alkohol fällt daraus beim Erhitzen explosives Lävulose-Wismuth, welches wechselnde Mengen Wismuthnitrat angelagert enthält. Mit Chloralkalien wurden keine, dagegen mit Chlorblei eine Doppelverbindung der Lävulose erhalten. Ausführlicheren Bericht über den Fortgang der Arbeit wird demnächst Herr Winter erstatten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 226.