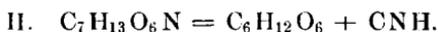
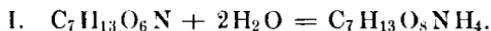


399. Heinrich Kiliani: Ueber das Lacton der Lävulosecarbonsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vor Kurzem geschilderte ¹⁾ aussergewöhnliche Krystallisationsfähigkeit des Lactons der Dextrosecarbonsäure brachte mich zu der Ueberzeugung, dass es gelingen müsse, auch das Lacton der Lävulosecarbonsäure, dessen Existenz ja schon früher nachgewiesen worden war ²⁾, im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Bei den ersten Versuchen, welche ich zu diesem Zwecke anstellte, benutzte ich als Ausgangsmaterial die amorphe Verbindung, welche bei der Einwirkung von Wasser auf das Lävulosecyanhydrin entsteht ³⁾. Dieselbe entwickelt nämlich auf Zusatz von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Ammoniak, enthält also jedenfalls das Ammonsalz der Lävulosecarbonsäure. Kocht man dieselbe jedoch mit der dem angewendeten Cyanhydrin äquivalenten Menge von Barythydrat, so verräth der sofort entstehende, starke, gelbrothe Niederschlag die Gegenwart einer grösseren Menge von Lävulose. Bei der Einwirkung des Wassers auf Lävulosecyanhydrin finden sonach zwei Prozesse statt:



Von der Richtigkeit der letzteren Schlussfolgerung kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Gemenge von 1 Th. Cyanhydrin mit 2 Th. Wasser im verschlossenen Kolben stehen lässt. Schon nach 1—2 Stunden bemerkt man deutlichen Blausäuregeruch. Auf diesem Wege war demnach das angestrebte Ziel offenbar nicht zu erreichen. In Folge dessen kehrte ich zu der schon früher angewendeten Zersetzung des Cyanhydrins durch rauchende Salzsäure zurück und gewann auch schliesslich das Lacton der Lävulosecarbonsäure in krystallisirter Form nach folgendem Verfahren:

Je 5 g Cyanhydrin werden in einem gut schliessenden Stöpselglase mit 10 g rauchender Salzsäure übergossen. Nach 2 Stunden fügt man zuerst Wasser hinzu, um den ausgeschiedenen Salmiak zu lösen, dann kohlen-saures Baryum bis zum Eintritte neutraler Reaction und endlich noch 2.5 g in heissem Wasser gelösten Barythydrats. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade ein bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, überzeugt sich in einer Probe des Rück-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 770.

²⁾ Ebenda S. 223.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 3069.

standes von der völligen Entfernung des Ammoniaks, setzt eventuell noch etwas Barytwasser hinzu und wiederholt das Eindampfen, worauf das Baryum durch Schwefelsäure genau auszufällen ist. Aus dem Filtrate entfernt man durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd die Salzsäure und verdunstet schliesslich die Lösung der Lävulosecarbonsäure auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur bis zur Syrupconsistenz. Eine kleine Probe dieses hellroth gefärbten Syrups bringt man über Schwefelsäure und rührt fleissig um; nach 1—2 Tagen ist dieselbe zu einem Krystallbrei erstarrt, welchen man nun an den Rand der Hauptportion bringt. Lässt man diese dann lose bedeckt an der Luft ganz ruhig stehen, so durchsetzt sie sich im Verlaufe von 3—4 Wochen mit kleinen, völlig farblosen, flachen Prismen, welche von dem anhaftenden Syrup durch Anrühren mit 92 procentigem Alkohol, möglichst rasches Absaugen und Nachwaschen mit dem gleichen Lösungsmittel zu befreien sind. Die Krystalle lösen sich äusserst leicht in Wasser, so zwar, dass ein Umkrystallisiren aus wässriger Lösung ganz unmöglich erscheint; relativ etwas schwieriger, aber immer noch in grosser Menge werden dieselben von gewöhnlichem Alkohol aufgenommen, bei dessen freiwilliger Verdunstung leicht farblose Tafeln bezw. Prismen anschliessen. Die reine Substanz reagirt neutral, sie beginnt bei 126° zu erweichen, ist aber erst bei 130° völlig geschmolzen; in etwa 6 procentiger wässriger Lösung dreht sie das polarisirte Licht stark nach rechts; dieselbe hat die Formel $C_7H_{12}O_7$ und ist somit als Lacton der Lävulosecarbonsäure zu bezeichnen:

0.2373 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3487 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

	Berechnet für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.08 pCt.
H	5.77	5.94 »

Aus dem reinen Lacton habe ich dann noch verschiedene Salze der Lävulosecarbonsäure dargestellt, vermochte aber ebensowenig wie früher irgend eines derselben zum Krystallisiren zu bringen. Dagegen muss meine frühere Angabe, wonach die Lävulosecarbonsäure gegen überschüssiges Alkali sehr empfindlich sein sollte, entschieden berichtigt werden: Die reine Säure wird von Baryt- und Kalkwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen.

München, den 4. Juli 1886.