

Das Anhydrid des γ -Pentylenglykols bildet ein ätherisch riechendes, bei 78 — 83° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

Berechnet für		Gefunden
CH ₃ .CH.CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .O		
C	69.77	69.45 pCt.
H	11.62	11.55 »

Demnächst wurde die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Pentylenglykol untersucht. Mischt man das Pentylenglykol mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85), so löst es sich unter bedeutender Erwärmung leicht auf. Erwärmt man das Gemisch einige Zeit auf 80°, so wird allerdings ein Bromderivat gebildet, welches indessen nicht das gewünschte Dibromid, sondern das Monobromhydrin des γ -Pentylenglykols darstellt.

Berechnet für C ₅ H ₁₁ .BrO		Gefunden
Br	47.90	47.33 pCt.

Das Monobromhydrin des Pentylenglykols bildet ein farbloses Oel, welches im Vacuum (bei 150 mm) zwischen 144 — 145° übergeht.

Wegen Mangel an Material haben wir das Dibromhydrin noch nicht darstellen können, indessen hoffen wir diese Versuche im bald grösseren Maassstabe ausführen zu können.

545. M. Conrad und M. Guthzeit: Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker und Fruchtzucker.

[Mittheilungen aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In ihrer ersten Abhandlung¹⁾ über die Darstellung der Lävulinsäure sind B. Tollens und A. v. Grote zu dem Resultate gelangt, dass die beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lävulinsäure ihre Entstehung hauptsächlich der Lävulose verdankt, da diese Zuckerart, für sich allein mit Schwefelsäure erhitzt, ergiebige Quantitäten jener Säure liefert, Dextrose dagegen hiervon nur schwer nachweisbare Spuren giebt, und da ferner bei der Zersetzung des Rohrzuckers neben Huminsubstanzen, Ameisensäure und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181.

Lävulinsäure noch unveränderte Dextrose aber keine Lävulose nachgewiesen werden konnte. Die Frage, ob von den Componenten des Rohrzuckers, der Dextrose und Lävulose, es ausschliesslich die letztere ist, aus welcher die Säure sich bildet, suchten genannte Autoren in einer späteren Mittheilung¹⁾ präciser zu beantworten.

Es gelang ihnen darzustellen:

- a) aus 50 g reiner Dextrose, 50 g Schwefelsäure und 450 g Wasser nach sechstägigem Kochen 0.0377 g lävulinsaures Silber;
- b) aus 30 g Dextrose und 100 g concentrirter reiner Salzsäure nach eintägigem Kochen im Wasserbade 0.85 g lävulinsaures Zink.

Das Ergebniss ihrer verschiedenen Untersuchungen lässt sich etwa in folgende Sätze zusammenfassen:

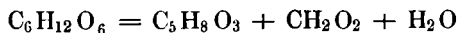
1. Die durch langes Erhitzen mit Wasser und Säuren bewirkte Drehungsverminderung der Dextrose²⁾ beruht darauf, dass ein Theil der Dextrose zerstört, resp. in andere Producte umgewandelt wird, während der Rest mit seinem ursprünglichen Drehungsvermögen erhalten bleibt.

2. Dextrose giebt ebenso wie Lävulose beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure, allerdings in sehr unbedeutender Menge.

3. Durch Kochen mit Salzsäure wird Dextrose leicht zur Lävulinsäurebildung veranlasst, doch ist auch in diesem Falle die Ausbeute an Säure sehr gering.

4. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Lävulinsäurebildung und Abscheidung von Huminsubstanzen.

Wollte man die Entstehung der Acetopropionsäure ausschliesslich auf die Zersetzung der Lävulose zurückführen, so müssten aus 100 g Rohrzucker, resp. aus 52.6 g Lävulose nach der Gleichung:



13.44 g Ameisensäure und 33.89 g Acetopropionsäure dargestellt werden können. Bei der quantitativen Spaltung des Rohrzuckers durch Salzsäure³⁾ haben wir nun thatsächlich ein ähnliches Resultat erzielt, welches sogar mit der Annahme von Tollens, dass auch Dextrose eine kleine Menge Lävulinsäure liefert, in Uebereinstimmung zu bringen wäre, da wir nachweisen konnten, dass aus 100 g Rohrzucker (siehe Zersetzung 3 u. 4) 33.6—35.0 g Lävulinsäure und 13.5—14.2 g Ameisensäure sich bilden. Trotzdem diese Zahlen für obige Berechnung zu sprechen scheinen, hat sich bei genauerer Prüfung die Anschauung, Lävulinsäure entstehe hauptsächlich aus Lävulose, nur für

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 207.

²⁾ Hesse, Ann. Chem. Pharm. 192, 172.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 439.

die Spaltung des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure, nicht aber für die mit Salzsäure als richtig erwiesen, wie dies aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

I. Zersetzung von Dextrose und Lävulose mit verdünnter Schwefelsäure.

Um die beim Rohrzucker eingehaltenen Bedingungen auch bei seinen Componenten möglichst ebenso zu erfüllen, erhitzen wir die den 20 g Rohrzucker entsprechenden Mengen von Dextrose und Lävulose 17 Stunden lang mit derselben Quantität Säure und Wasser, wie wir in unserer ersten Abhandlung angegeben haben. Lävulose kam allerdings nur indirect zur Verwendung, da sie schwierig rein zu erhalten ist. Statt derselben nahmen wir Inulin, das nach Dragendorff¹⁾ durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Säure glatt in Lävulose übergeführt werden kann. Die Art und Weise der quantitativen Ermittlung und Berechnung der einzelnen Zersetzungsproducte haben wir schon bei der Spaltung des Rohrzuckers auseinander gesetzt und durch ein Beispiel veranschaulicht. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen. Der Uebersichtlichkeit und des Vergleiches halber stellen wir auch hier wieder die Ergebnisse unserer Arbeiten in Tabellen zusammen.

Ingredienzien (ausgedrückt in Grammen)				Zersetzungsproducte (ausgedrückt in Grammen)			
	Zucker	Wasser	Schwefel- säure	Humin- substanzen	Zucker unverändert	Acetopro- pionsäure	Ameisen- säure
Dextrose	10.5	50	3.50	0.13	8.54	0.54	0.25
	10.5	25	1.75	0.20	8.87	0.56	0.23
Lävulose	10.5	25	1.81	2.60	Spuren	3.50	1.33
	10.5	20	1.71	2.90	Spuren	3.20	1.25

Berechnet man diese Zahlen auf 52.6 g Dextrose und Lävulose, d. h. auf die 100 g Rohrzucker entsprechenden Mengen, so ergeben sich im Mittel aus

	Humin- substanzen	Dextrose	Acetopro- pionsäure	Ameisen- säure .
Dextrose 52.6	0.83	43.70	2.78	1.21
Lävulose 52.6	13.78	—	16.78	6.46
Rohrzucker . 100 =	14.61	43.70	19.56	7.67

¹⁾ Jahresbericht 1872, 929.

Es ist dies annähernd dasselbe Resultat, das wir bei der Spaltung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure constatiren konnten. Nimmt man das Mittel von den fünf früher mitgetheilten Zersetzungen, so liefern

	Humin- substanzen	Dextrose	Acetopro- pionsäure	Ameisen- säure
100 g Rohrzucker	16.6	43.3	17.5	8.1

Bei der Zersetzung des Rohrzuckers durch Schwefelsäure entstammt also der grösste Theil der Huminsubstanzen (etwa 94 Procent der Gesamtmenge) und der Acetopropionsäure (etwa 85 Procent der ganzen Ausbeute) der Lävulose, diese selbst verschwindet dabei fast vollständig, während etwa 83 Procent der bei der Inversion entstandenen Dextrose unverändert bleiben.

II. Zersetzung von Dextrose und Lävulose mit verdünnter Salzsäure.

Es wurde dasselbe Verfahren eingehalten wie bei der Zersetzung des Rohrzuckers mit Salzsäure. In der beifolgenden Tabelle sind die gewonnenen analytischen Daten zusammengestellt:

Ingredienzien (ausgedrückt in Grammen)				Zersetzungsproducte (ausgedrückt in Grammen)			
	Zucker	Wasser	Chlorwasser- stoff	Humin- substanzen	Zucker unverändert	Acetopro- pionsäure	Ameisen- säure
Dextrose {	10.5	50	4.42	0.9	3.07	3.10	1.24
	10.5	50	4.78	1.0	2.73	3.10	1.35
Lävulose {	10.5	50	4.34	2.12	—	3.57	1.72
	10.5	100	5.00	2.12	—	3.84	1.75
	10.5	50	4.87	2.12	—	4.09	1.73

Rechnet man diese Zahlen auch hier wieder auf 52.6 g Dextrose und Lävulose um, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Humin- substanzen	Dextrose (unverändert)	Acetopro- pionsäure	Ameisen- säure
Dextrose 52.6 g liefern	4.76	14.52	15.53	6.51
Lävulose 52.6 g liefern	10.65	—	16.28	8.78
Rohrzucker 100 g liefern	15.41	14.52	34.81	15.29

d. h. es entsteht aus 52.6 g Dextrose und 52.6 g Lävulose ebenso viel Acetopropionsäure und Ameisensäure, wie wir früher bei der Zer-

setzung von 100 g Rohrzucker mit dem nämlichen Säurequantum nachweisen konnten. Dass aus Rohrzucker und Salzsäure eine so ergiebige Ausbeute an Acetopropionsäure erzielt wird, beruht darauf, dass die Dextrose, die von 7—8 procentiger Schwefelsäure nur in geringem Maasse angegriffen wird, mit 8—10 procentiger Salzsäure nicht viel weniger Acetopropionsäure liefert als Lävulose. Das Gewichtsverhältniss zwischen Ameisensäure und Acetopropionsäure ist annähernd bei allen Zersetzungen dasselbe (im Durchschnitt 1:2.35). Die Mengen von Huminstoffen sind bei der Behandlung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure wie mit Salzsäure nahezu gleich, nur werden durch erstere Säure im Mittel etwa 5.7 Procent, durch letztere 30.8 Procent der gesammten Huminstoffe aus Dextrose gebildet.

Da Tollens aus 30 g Dextrose und 100 g concentrirter Salzsäure nur 0.85 g lävulinsaures Zink darstellen konnte und daher die nach obigem Verfahren ermittelte Ausbeute an Acetopropionsäure uns höchlichst überraschte, suchten wir aus einer Zersetzungsmaße der Dextrose, die nach der titrimetrischen Bestimmung 10.5 g Säure enthalten sollte, diese zu isoliren, und erhielten durch Extraction mit Aether in der That 8.5 g. Von diesen gingen zwischen 220°—250° etwa 7 g über, die durch den bei 39° liegenden Schmelzpunkt und Ueberführung in das charakteristische Silbersalz ($\text{Ag} = 48.43$ pCt. berechnet, 48.60 pCt. gefunden) unzweifelhaft Acetopropionsäure erkannt wurden.

Wir wiederholten dann noch den Versuch von Tollens in der Weise, dass wir 10.5 g Traubenzucker mit 50 ccm concentrirter reiner Salzsäure (enthaltend 22.25 g Chlorwasserstoff) im Einschmelzrohre 17 Stunden lang im Wasserbade erhitzen. Es entstanden 4.5 g Huminstoffen, von Dextrose waren nur Spuren zu finden, Acetopropionsäure oder irgend eine andere Säure konnte garnicht nachgewiesen werden.

Concentrirte Salzsäure wirkt also auf Dextrose und wohl auch auf die übrigen Zuckerarten in ganz anderer Weise ein als verdünnte, und der vermehrten Huminausscheidung entspricht keineswegs eine grössere Ausbeute an Acetopropionsäure oder Ameisensäure. Dass Tollens in diesem Falle überhaupt Acetopropionsäure nachweisen konnte, ist rein zufällig und konnte nur geschehen, weil er die Dextrose im offenen Kolben mit concentrirter Salzsäure erhitzte, wodurch diese natürlich bald verdünnter wurde.

Welchen Einfluss einerseits die Concentration der Salzsäure oder Schwefelsäure und andererseits die Zeitdauer des Erhitzens auf die Zersetzung der Zuckerarten ausübt, ist bisher noch nicht eingehender studirt. Dass auch sehr verdünnte Säuren die Bildung von Acetopropionsäure verursachen können, geht aus den exacten Versuchen von Soxlett¹⁾ hervor. Erhitzt man nach dessen Angaben 9.5 g Rohrzucker

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 21, 235.

mit 800 ccm verdünnter Salzsäure (enthaltend 0.72 g Chlorwasserstoff) 30 Minuten lang, so geht die Inversion glatt vor sich, bei dreifacher Erhitzungsdauer werden hingegen schon deutlich wahrnehmbare Mengen Zucker zerstört. Aehnliche Resultate erhielt Meissl¹⁾, als er Traubenzucker mit 3procentiger Salzsäure erhitzte.

Salomon²⁾ führt als Grund für das stets beobachtete Zurückgehen des Drehungswinkels bei fortgesetztem Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure die eintretende Zerstörung des fertig gebildeten Traubenzuckers an. Man weiss zwar, dass eine Beschleunigung der Verzuckerung der Stärke durch Verwendung concentrirterer Säuren bis zu einem gewissen Grade erreicht wird, aber trotzdem bedient man sich in der Praxis höchstens einer zweiprocentigen Säure, um die Lävulinsäurebildung zu vermeiden. Aus demselben Grunde pflegt man nach Allihn's³⁾ Angaben in den Stärkezuckerfabriken mit einer 1—2procentigen Säure die Kochdauer nicht über 6 Stunden auszudehnen. Dass die Zeitdauer des Erhitzens von grossem Belang ist, zeigt ferner eine Arbeit von Sieber⁴⁾. Derselbe hat auf die leichte Zerstörbarkeit der Lävulose durch Salzsäure und die Resistenz des Traubenzuckers diesem Eingriffe gegenüber eine Methode zum Nachweis von Stärkesyrup im Honig gegründet. Danach wird durch dreistündiges Erhitzen von 2.5 g eines Gemisches von Dextrose und Lävulose mit 160 ccm 7 $\frac{1}{2}$ procentiger Salzsäure die Lävulose vollständig, der Traubenzucker nur zum geringsten Theile zersetzt, während bei unseren Versuchen mit 8 $\frac{1}{2}$ procentiger Salzsäure nach 17 stündigem Kochen 60—70 pCt. der gesammten Dextrose zerstört werden.

Ueber den Einfluss, welchen die Erhitzungsdauer sowie die Concentration der Säuren auf die Spaltung der Dextrose und Lävulose ausüben, werden wir vielleicht später noch berichten.

1) Journ. für prakt. Chem. 25, 127.

2) Journ. für prakt. Chem. 28, 129.

3) Journ. für prakt. Chem. 22, 78.

4) Zeitschrift für analyt. Chem. 24, 138.