

in meinem »Gasvolumeter« enthaltene Princip in dieser und anderen Richtungen weiter auszubilden, sowie auch Verbesserungen der hier nur schematisch dargestellten Instrumente in Einzelheiten anzubringen, bin aber für jede Anregung von Fachgenossen dabei dankbar. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass meine Apparate nicht »zum Patent angemeldet« sind; vielmehr kann Jeder dieselben aus den schon jetzt überall käuflichen und in den Händen vieler Fachgenossen befindlichen Nitrometern und Gasreductionsinstrumenten selbst zusammensetzen. Uebrigens hat sich Hr. C. Desaga in Heidelberg bereit erklärt, beliebige Zusammenstellungen von »Gasvolumetern«, wie auch die in Fig. 3 gezeigten Stickstoffapparate zu liefern.

Zürich, den 11. Februar 1890.

#### 65. H. Kiliani und G. Düll: Ueber die Darstellung von Lävulosecarbonsäure.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um das bisher nicht untersuchte Verhalten der Lävulosecarbonsäure zu Oxydationsmitteln studiren zu können, mussten wir diese Säure in grösserer Menge darstellen, deren Gewinnung aber nach dem früher angegebenen Verfahren<sup>1)</sup> ziemlich mühsam, umständlich und kostspielig erschien. Wir waren deshalb bestrebt, vor Allem die Darstellung der Lävulosecarbonsäure entsprechend zu verbessern, worüber in Folgendem Bericht erstattet werden soll.

Zunächst versuchten wir zur Isolirung der Säure ihr Phenylhydrazid zu benutzen nach der Methode von E. Fischer und Passmore<sup>2)</sup>. Aber selbst bei Anwendung von ganz reiner Lävulosecarbonsäure erhält man aus deren zehncprocentiger wässriger Lösung, welche mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt worden war, weder bei einstündigem Erhitzen in kochendem Wasserbade, noch beim Erkalten und Stehenlassen eine Ausscheidung; erst nachdem man zum Syrup verdampft hatte, bildete sich im Laufe von einigen Tagen ein dicker Krystallbrei. Die auf Thon getrocknete und aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 162° und zersetzt sich bei 188°; nach der Analyse besteht sie thatsächlich aus dem gesuchten Phenylhydrazid, welches aber merkwürdiger Weise die charakteristische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 3070; XIX, 221, 1914.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2728.

Färbung mit Eisenchlorid nicht in schwefelsaurer, sondern in wässriger Lösung giebt. Nach den bei den übrigen Zuckerarten gemachten Erfahrungen sollte man nun erwarten, dass der dunkelrothe Syrup, in welchen sich das krystallisirte Lävulosecyanhydrin beim Stehen verwandelt, wenigstens zu 50 pCt. aus dem Ammonsalze der entsprechenden Carbonsäure besteht und dass man letztere nach Entfernung des Ammoniaks mit Hülfe des beschriebenen Hydrazids daraus müsste abscheiden können. Dies ist uns aber nicht gelungen; offenbar verhindern die in grosser Menge vorhandenen schmierigen Producte die Krystallisation des an und für sich nicht so leicht gewinnbaren, relativ leicht löslichen Hydrazids.

Demnach musste das Princip der alten Methode — Darstellung von reinem Cyanhydrin und Verseifung desselben durch Salzsäure — beibehalten werden und war die gewünschte Verbesserung lediglich in den Einzelheiten der Ausführung zu suchen. Wir haben nun gefunden, dass die Darstellung hauptsächlich in zwei Punkten mit grossem Vortheile abgeändert werden kann, 1. indem man den nöthigen Lävulose-syrup genau nach der Vorschrift von Höning<sup>1)</sup> bereitet, aber so, dass derselbe noch 25—30 pCt. Wasser enthält, und 2. indem man die Hauptmenge der zur Verseifung verwendeten Salzsäure einfach durch Eindampfen entfernt. Wir können demnach jetzt das folgende Verfahren empfehlen:

Man vermischt je 10 bis 20 g des hellgelben Zuckersyrups von der angegebenen Concentration mit der äquivalenten Menge einer ca. 50 procentigen Blausäure, fügt einen Tropfen verdünnten Ammoniaks (und falls man schon etwas Cyanhydrin besitzt, einige Körnchen von letzterem) hinzu und stellt die luftdicht verschlossene Flasche sofort in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Cyanhydrins; sobald die Mischung völlig erstarrt ist, was  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde Zeit beansprucht, übergiesst man dieselbe mit 92procentigem Alkohol, zertheilt sie möglichst durch Glasstab und Umschütteln, saugt ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Bei gut geleiteter Operation erhält man so das Cyanhydrin sofort als schneeweisse, nahezu chemisch reine Masse. Ist man zufällig verhindert, diese Reinigung der Substanz alsbald nach erfolgter Erstarrung vorzunehmen, so kann man durch energische Kühlung der Flaschen mit Eis wenigstens für einige Stunden die sonst äusserst rasch beginnende und in wenigen Minuten vollendete Zersetzung des Cyanhydrins hintanhaltend. Im gereinigten und trockenen Zustande verträgt dasselbe ganz gut monatelange Aufbewahrung über Schwefelsäure.

<sup>1)</sup> Monatshefte 1888, S. 562.

Zum Zweck der Verseifung werden je 10 g Cyanhydrin mit 20 g bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure übergossen; nach beendigter Salmiakabscheidung lässt man noch 2 Stunden stehen, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und verdampft auf dem Wasserbade zum dünnen Syrup. Hierbei werden die Verunreinigungen, ganz besonders aber die regenerirte Lävulose unter Ausscheidung von Huminsubstanz zerstört. Nach Auflösung des Rückstandes in Wasser verdampft man abermals und wiederholt dies eventuell zum dritten Male, bis die Salzsäure möglichst entfernt ist. Schliesslich wird der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit überschüssigem Barythydrat versetzt und eingedampft. Nach völliger Entfernung des Ammoniaks sättigt man mit Kohlensäure, entfärbt möglichst mit Thierkohle, fällt das Baryum durch Schwefelsäure und endlich den geringen Rest der Salzsäure durch Silberoxyd. Das Filtrat von Chlorsilber wird zum Syrup verdampft, welcher besonders beim fleissigen Umrühren und nach Zusatz einer Spur von krystallisirtem Lävulosecarbonsäurelacton innerhalb weniger Stunden völlig erstarrt, ein Resultat, welches bei dem alten Verfahren erst nach wochenlangem Stehenlassen erzielt werden konnte. Für die meisten Zwecke dürfte das so gewonnene Material ohne Weiteres verwendbar sein; will man absolut reines Lacton darstellen, so verrührt man das Rohproduct mit starkem Alkohol, saugt ab und wäscht mit möglichst wenig Alkohol aus. Die Mutterlaugen enthalten aber dann sehr beträchtliche Mengen des Lactons und sind jedenfalls auf letzteres weiter zu verarbeiten.

Das reine Lacton der Lävulosecarbonsäure (und auch jenes der Dextrosecarbonsäure) giebt auf Zusatz von wässrigem Ammoniak ein hübsch krystallisirtes Derivat, dessen nähere Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird die Lävulosecarbonsäure in eine mehrbasische Säure verwandelt, welche in Form ihres krystallisirbaren Kalksalzes — allerdings nicht ohne erhebliche Mühe — isolirt werden kann und im Augenblicke von uns genauer untersucht wird.

München, im Februar 1890.