

62. G. Düll: Ueber einige Derivate der Lävulosecarbonsäure.

[Auszug aus der Dissertation des Verfassers.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschlusse an eine frühere Mittheilung¹⁾, in welcher eine verbesserte Darstellungsmethode der Lävulosecarbonsäure beschrieben wurde, soll im Folgenden die Einwirkung von Ammoniak sowie von Salpetersäure auf jene Säure behandelt werden.

Einwirkung von Ammoniak auf Lävulosecarbonsäure.

Löst man reines Lävulosecarbonsäurelacton in möglichst wenig Wasser, übersättigt mit Ammoniak und setzt zur Lösung vorsichtig Alkohol, so scheiden sich nach kurzem Stehen über Schwefelsäure schöne, prismatische (wahrscheinlich monokline) Kryställchen aus; abgesaugt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, sind sie direct analysirbar.

I. 0.2708 g Substanz lieferten 0.2298 g Platinsalmiak.

II. 0.1770 g Substanz lieferten 0.1424 g Platinsalmiak.

	Berechnet	Berechnet	Gefunden	
für $C_6H_{13}O_6 \cdot CONH_2$		für $C_6H_{13}O_6 \cdot COONH_4$	I.	II.
N	6.22	5.76	5.33	5.22 pCt.

Selbst bei längerem Erwärmen auf 100° C. konnte nur eine geringe Gewichtsabnahme constatirt werden, während sich gleichzeitig die Substanz etwas gelblich färbte. Es scheint also das Ammoniumsalz der Lävulosecarbonsäure und nicht etwa ein wasserhaltiges Amid vorzuliegen, wie man dies hätte erwarten können, nach den Beobachtungen, welche Fittig und seine Schüler²⁾ bei einfachen Lactonen gemacht hatten³⁾.

Oxydation der Lävulosecarbonsäure.

Man löst je 10 g reine Lävulosecarbonsäure in 20 g verdünnter Salpetersäure (1.2) in Kölbchen, welche im Wasserbad auf 40° C. erwärmt werden. Die Oxydation geht langsam unter ruhiger Gasentwicklung vor sich und ist nach ca. 24 Stunden vollständig beendet. Die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade bei $60-70^\circ$ C. (zum Schlusse unter zeitweisem Zusatze von kleinen Mengen Wasser) ver-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 449.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 257.

³⁾ Ganz ähnlich verhält sich die Dextrosecarbonsäure. Ihr Ammonsalz, in obiger Weise bereitet, bildet annähernd rechteckige, flache (wahrscheinlich monokline) Lamellen, welche in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und sich schon bei 100° unter Bräunung merklich zersetzen.

dampft, die syrupöse Masse mit der doppelten Menge Wasser aufgenommen und so lange mit Aether geschüttelt, bis sich in einer Probe des letzteren keine Oxalsäure mehr nachweisen lässt; gewöhnlich ist dann auch die Salpetersäure vollständig entfernt. Die mit Kalilauge genau neutralisirte Säurelösung wird nun zunächst in der Kälte, dann unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade so lange mit Chlorcalcium versetzt, als sich der jedesmal entstehende Niederschlag noch vollständig löst. Beim Erkalten und mehrstündigem Stehenlassen scheidet sich ein sehr schwer lösliches Kalksalz in Form einer schwachgelben, krystallinischen Kruste ab. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Concentriren (in gelinder Wärme), eventueller Neutralisation und wiederholtem Zusatze von etwas Chlorcalcium noch mehrere solche Ausscheidungen, welche aber bedeutend dunkler gefärbt sind. Man kann so ca. 25 pCt. (vom Gewichte der Lävulosecarbonsäure) an rohem Kalksalz gewinnen.

Zur Reinigung löst man das auf Thon getrocknete Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und entfärbt diese Lösung durch Schütteln mit Thierkohle. Darauf wird dieselbe in der Kälte mit einer Lösung von essigsauerm Natrium versetzt, bis eine Spur von bleibendem Niederschlag entsteht; bei vorsichtigem weiteren Erwärmen auf dem Wasserbad kann man noch beträchtlich mehr Natriumacetat zugeben. Nach dem Erkalten scheidet sich binnen 3—4 Stunden das neutrale Kalksalz in krystallinischen Massen — Kügelchen bis gut ausgebildeten, kleinen Kryställchen — zuweilen als harte Kruste aus. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Sättigung noch mehrere Krystallisationen. Man thut gut, so concentrirt als möglich zu arbeiten. Durch vorsichtiges, zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren erhält man ein reinweisses Product¹⁾, welches durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt wird. Die Bestimmung des Wasser- und Kalkgehaltes ergab Werthe, welche für die Formel $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 + 6H_2O$ sprechen:

0.3246 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° C. 0.0484 g Wasser und lieferten 0.0748 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_7H_7O_{10})_2Ca_3 \cdot 6H_2O$	Gefunden
H ₂ O 14.80	14.91 pCt.
CaO 23.05	23.04 »

Zur Darstellung der entsprechenden Säure wird das feingepulverte Kalksalz in einem Fläschchen mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure (1:10) geschüttelt; dann setzt man noch

¹⁾ Verdünnt man die Lösung des später zu beschreibenden neutralen Kalisalzes soweit, dass Chlorcalcium in ihr gerade keine sofortige Fällung mehr erzeugt, so scheidet sich das Kalksalz in grossen farblosen, aus einem Aggregat von Prismen bestehenden Krystallen aus.

die gleiche Menge starken Alkohols zu, filtrirt nach mehrstündigem Stehen und wäscht mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung der Säure verdunstet man im Vacuum über Schwefelsäure zum Syrup. Bei Verwendung kleiner Mengen reinen Kalksalzes krystallisirte der Syrup mit grösster Leichtigkeit in mit blossem Auge sichtbaren, farblosen Tafeln, welche durch längeres Aufbewahren über Schwefelsäure weiss und undurchsichtig werden; schnell getrocknet und gepulvert, nahm die Säure schon nach kurzer Zeit constantes Gewicht an, welches sich auch im Vacuum kaum verminderte. Vorsichtiges weiteres Trocknen bei 100° C. ergab nur eine geringe Gewichtsabnahme; die Substanz blieb dabei vollständig weiss.

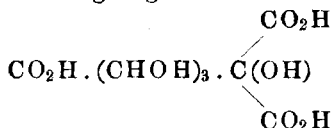
0.1784 g bei 100° getrocknete Säure lieferten 0.2159 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.

	Ber. für C ₇ H ₁₀ O ₁₀	Gefunden
C	33.07	33.02 pCt.
H	3.94	4.21 „

0.1280 g Säure brauchten bei einer Titration 13.6 ccm Kalilauge (Gehalt: 100 ccm = 0.6473 g KOH).

Berechnet für die dreibasische Säure	Gefunden
13.2	13.6 ccm

Diesen Versuchen zufolge liegt daher eine dreibasische Säure vor, die nach ihrer Darstellung folgende Constitution besitzen muss:



Man könnte sie zweckmässig Tetrahydroxy-*n*-butantricarbonsäure nennen. Dieselbe sintert bei ca. 140° C. sichtbar zusammen; bei 146—147° C. tritt vollständige Schmelzung ein. Zersetzung konnte hierbei nicht bemerkt werden; die erkalteten Schmelzröhrchen liessen aber sehr deutliche Absonderungen von Wassertröpfchen erkennen.

Die Säure scheint übrigens in einer zweiten Modification, vielleicht in Form eines Lactons, zu existiren. Bei Verarbeitung grösserer Mengen Kalksalz konnte nämlich, trotz aller Bemühungen, diese Säure nicht mehr in den compacten, harten, durchsichtigen Krystallen erhalten werden. Der Säuresyrup krystallisirte nur sehr schwierig, erstarrte endlich über Schwefelsäure zu einer weichen, weissen Masse, bestehend aus feinen, langen, oft drusenartig angeordneten Nüdelchen, die in viel Mutterlauge eingelagert sind. Es gelang nicht, diese Krystalle durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit starkem Alkohol vollständig von der Mutterlauge zu befreien, da sie selbst in letzterem sehr leicht löslich sind. Für die Anwesenheit eines Lactons in diesem Syrup spricht besonders sein Verhalten zu Alkalien: Die genau neu-

tralisirte Lösung wird beim Stehen und namentlich beim Erwärmen rasch wieder sauer.

Die Tetrahydroxy-*n*-butantricarbonsäure liefert verschiedene, gut krystallisirte Salze.

Besonders charakteristisch erwies sich das einfachsaure Kaliumsalz, $C_7H_8O_{10}K_2$, welches leicht durch Verdünsten einer zu $\frac{2}{3}$ mit Kalilauge neutralisirten, wässerigen Lösung von reiner Säure im Vacuum über Schwefelsäure in schönen, grossen, prismatischen Krystallen erhalten wird. Wieder in Wasser gelöst, lässt sich das Salz durch Alkohol schnell in mikroskopisch scharf ausgebildeten schiefen Prismen ausscheiden.

0.2906 g im Vacuum getrocknetes Salz verloren bei $100^{\circ}C$. 0.023 g Wasser.

0.1883 g Substanz lieferten 0.078 g Chlorkalium.

Ber. für $2(C_7H_8O_{10}K_2) \cdot 3H_2O$	Gefunden
H ₂ O 7.57	7.91 pCt.
K 21.84	21.70 »

Ausserdem wurden noch dargestellt das zweifachsaure Kaliumsalz, das neutrale Cadmium-, Zink- und Strontiumsalz.

Das Phenylhydrazid der Säure, auf gewöhnliche Weise erhalten, bildet feine, lange, theilweise zu Büscheln vereinte, gelbe Nadelchen, die sich aus der 40fachen Menge kochender 50procentiger Essigsäure umkrystallisiren lassen. Das Product ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigsäure; es löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe; bei $200^{\circ}C$. beginnt das Hydrazid sich zu zersetzen und verkohlt dann zu einer spröden, schwarzen Masse. Den Analysen zufolge scheinen nur 2 Phenylhydrazingruppen in das Säuremolekül eingetreten zu sein.

Wie schon oben erwähnt wurde, besitzt die freie, gut krystallisirte, dreibasische Säure bei ihrem hohen Schmelzpunkt eine grosse Beständigkeit; durch einfaches Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur und darüber hinaus gelingt es nicht, grössere Mengen Kohlensäure abzuspalten. In den Schmelzproducten konnte wohl unveränderte, dreibasische Säure, aber weder Zucker-, Isozucker-, Metazucker-, Schleimsäure, noch eine andere fremde Säure nachgewiesen werden, wie man nach analogen Versuchen Kiliiani's über Dioxyprenyltricarbonsäure¹⁾ hätte erwarten sollen. Es scheint auch sehr unwahrscheinlich, jene Säuren durch Zersetzung aus der Tetrahydroxybutantricarbonsäure zu gewinnen, da deren Zersetzungstemperaturen, wenigstens theilweise, nicht viel höher wie diejenige der dreibasischen Säure liegen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2516.