

tisch ist, muss als noch fraglich bezeichnet werden. Chitin wird nach den Angaben Ledderhose's durch schmelzendes Kaliumhydroxyd vollständig zersetzt, während man aus den obengenannten Pilzen nach der Hoppe-Seyler'schen Methode durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd stickstoffhaltige Cellulosepräparate erhält.

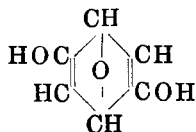
Eine ausführliche Mittheilung soll demnächst an anderer Stelle erscheinen.

Zürich. Agriculturchem. Laboratorium des Polytechnicums.

### 571. H. Kiliani und M. Bazlen: Ueber Maltol.

(Eingegangen am 15. November.)

Nachdem von verschiedenen Seiten beobachtet worden war, dass die wässrigen Auszüge der sogen. Caramelfarbmälze und ganz besonders der ätherlösliche Antheil derselben mit Eisenchlorid die nämliche Farbenreaction zeigen, als ob sie Salicylsäure enthielten, gelang es Dr. Brand, den Körper, welcher diese Erscheinung veranlasst, in Form von leicht sublimirbaren Krystallen zu isoliren und in dem Millon'schen Reagens ein einfaches Mittel aufzufinden, um die neue Substanz rasch und sicher von der Salicylsäure zu unterscheiden<sup>1)</sup>. In besonders ergiebiger Weise kann dieselbe, wie eine spätere Mittheilung<sup>2)</sup> Brand's lehrte, aus dem Condensate der Röst-Dämpfe von Malzkaffeeabriken gewonnen werden, so dass jetzt die Ermittlung ihrer Zusammensetzung ( $C_6H_6O_3$ ) und eine genauere Feststellung ihrer Eigenschaften ermöglicht ward. Letztere sprachen für das Vorliegen eines Phenols und gaben Veranlassung, die Substanz »Maltol« zu taufen, während die Formel  $C_6H_6O_3$  im Zusammenhange mit der Bildung des Körpers aus zuckerreichem Malze zu der Vermuthung berechtigte, dass man das Maltol als Anhydrid einer Aldo-Hexose zu betrachten habe, welchem vielleicht die Constitution



zukommen dürfte.

Da eine derartige Combination von Furfuran- und Benzol-Derivat mit Rücksicht auf andere Probleme für uns besonderes Interesse besass, haben wir im Einverständniss mit Dr. Brand die Fortsetzung

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 16, 303.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 806.

der Untersuchung übernommen und wollen im Folgenden über die gewonnenen Resultate berichten.

Die Darstellung des Maltols erfolgte im Wesentlichen nach den Angaben Brand's. Da wir dieselben jedoch mehrfach zu ergänzen vermögen, dürfte es zweckmässig sein, die benutzte Methode vollständig wiederzugeben.

Als Ausgangsmaterial diente das Röstcondensat aus Kathreiner's Malzkaffeeabrik dahier, deren Direction wir für das wiederholte freundliche Entgegenkommen zu bestem Danke verpflichtet sind.

Je 4 L Condensat wurden zwei mal mit ca. 900 g Chloroform  $\frac{1}{4}$  Stunde lang leicht<sup>1)</sup> geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Hauptmenge der wässrigen Flüssigkeit vorsichtig abgossen und der Rest derselben mittels Scheidetrichters entfernt. Die vereinigten Chloroformauszüge, welche durch schleimige Emulsionen stark getrübt und in diesem Zustande schwer filtrirbar sind, schüttelt man zuerst mit etwas wasserfreiem Natriumsulfat, filtrirt dann erst und entfernt endlich das Chloroform möglichst vollständig durch Destillation. Letzterer Punkt ist wesentlich, denn Destillationsrückstände, welche noch merklich Chloroform enthalten, liefern nur wenig Krystalle, auch wenn man sie sehr lange an der Luft stehen lässt, während nach möglichster Beseitigung des Chloroforms die Krystallisation so rasch und reichlich erfolgt, dass man in der Regel schon nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde zum Absaugen schreiten kann. Die Krystalle werden durch tropfenweisen Zusatz von möglichst wenig 95 procentigem Alkohol gewaschen, dann durch Pressen und endlich über Schwefelsäure getrocknet. Wir erhielten ebenso wie Brand aus 1 L Condensat ca. 0.6 g Rohproduct. Dasselbe ist zumeist ziemlich stark roth gefärbt und wird durch Sublimation entweder direct oder nach vorherigem einmaligem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol völlig gereinigt. Manchmal enthalten nämlich die rohen Krystalle trotz des Waschens mit Alkohol eine geringe Menge eines leicht flüchtigen Oeles eingeschlossen, welches dann natürlich auch das sublimirte Material verunreinigt, dasselbe gelb färbt und klebrig macht. Wenn also bei der Sublimation einer Probe von ca. 0.5 g nicht sofort rein weisse, ölfreie Blättchen erhalten werden, muss das rohe Maltol zuerst aus kochendem 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt werden, wozu  $2\frac{1}{2}$  Theile des Lösungsmittels genügen, wenn man nicht filtriren will, was aber überflüssig erscheint. Die Krystalle werden auf diese Weise frei von Oel, behalten aber, wenn auch in geringem Maasse, die rothe Farbe. Diese verschwindet erst durch die Sublimation, und im nicht flüchtigen Rückstande fanden wir zu unserer Ueberraschung mehrmals recht beträchtliche Mengen von Eisenoxyd, so dass man in Versuchung kommt, an das Vor-

<sup>1)</sup> Starkes Schütteln verursacht eine sehr schwer zu erklärende Emulsion.

handensein einer flüchtigen Eisenverbindung in den Röst-Dämpfen zu denken, nachdem die Direction von Kathreiner's Fabrik versicherte, dass das stark saure Röst-Condensat als solches nicht mehr mit Eisen in Berührung gekommen sei.

Aus den beim ersten Absaugen des Rohproductes abfallenden, fast schwarzen, syrupösen Mutterlaugen lässt sich noch etwas Maltol gewinnen, indem man dieselben zunächst mit dem mehrfachen Volumen Wasser schüttelt, die Lösung von dem dunklen Harze, welches sich an den Wänden fest legt, abgiesst, sie mit doppelt kohlensaurem Natrium bis zum Aufhören des Brausens versetzt und circa 10 mal mit Aether schüttelt. Dieser nimmt dann neben Maltol nur mehr wenig Syrup auf, so dass ersteres leicht abzutrennen und zu reinigen ist.

Die Mutterlaugen, welche sich beim Umkrystallisiren aus 50procentigem Alkohol ergeben, dampft man einfach entsprechend ein; dabei ist eine nennenswerthe Verflüchtigung von Maltol nicht zu constatiren.

Eigenschaften. Bei langsamer Verdunstung der kalt gesättigten Lösung in 50procentigem Alkohol scheidet sich das Maltol in centimeterlangen, sehr schmalen, farblosen, äusserst stark lichtbrechenden Nadeln ab. Ziemlich derbe Krystalle erhält man dagegen aus der Auflösung in Chloroform. Ueber die im Gange befindliche krystallographische Messung derselben werden wir später berichten.

Bringt man ein Körnchen reines Maltol auf feuchtes Lackmuspapier, so ist deutlich saure Reaction zu beobachten. Dies gab uns Veranlassung, die Darstellung von Salzen zu versuchen. Die Carbonate der Metalle werden zwar durch wässrige Maltollösung nahezu gar nicht angegriffen, wie schon Brand mittheilte. Wohl aber sind sehr charakteristische Salze zu erzielen, wenn man Maltol in etwas weniger als der äquivalenten Menge (1 Mol.) Normalalkali löst und dann (wenn nöthig nach entsprechender Verdünnung) eine Lösung des betr. Metalls zufügt.

Zinksalz. 1 g Maltol wurde in 8 ccm Normalkalilauge gelöst und dazu die nöthige Menge Zinksulfat (1:10) gegeben. Die Mischung blieb zunächst klar; nach kurzer Zeit begann aber eine prächtige Krystallisation von farblosen Nadeln bezw. kleinen Prismen. Das Salz verliert im Vacuum sein Krystallwasser nur schwer und unvollständig, bleibt aber dabei (zum Unterschiede vom Kalksalze) rein weiss.

Analyse: Ber. für  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Verlust von  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Procente: 12.19.

Gef. » 12.32.

» Ber. für  $2 \text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Procente: Zn 20.10.

Gef. » » 20.13.

**Kupfersalz.** Kaliummaltollösung (1:150) giebt mit Kupfersulfat sofort einen grünen, theilweise amorphen Niederschlag. Derselbe verwandelt sich aber innerhalb einiger Stunden in durchweg gleichartige Nadelchen. Das Salz ist wasserfrei, verglimmt sehr leicht und liefert dabei ein reichliches Sublimat von Maltol.

Analyse: Ber. für  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ .

Procente: Cu 20.17.

Gef. » » 19.95.

**Calciumsalz.** Chlorcalcium erzeugt in Kaliummaltollösung (1:40) sehr rasch eine Ausscheidung von feinen, seidenglänzenden Nadeln, umkrystallisirbar bei Siedehitze aus Wasser wie auch aus Alkohol, ausserordentlich leicht veränderlich dagegen im wasserfreien Zustande, indem sie sich schon beim Trocknen im Vacuum und noch mehr beim darauf folgenden Liegen an der Luft stark gelb färben.

Analyse: Ber. für  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  23.69.

Gef. » » 22.51.

» Ber. für  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ .

Procente: Ca 13.77.

Gef. » » 13.79.

Krystallisirbar sind ferner noch die Salze des Bleis, Baryums, Cadmiums, Kaliums und Ammoniums, wahrscheinlich auch die Eisenverbindung. Das Ammonsalz verliert aber schon an der Luft sehr rasch Ammoniak unter Rückbildung von Maltol.

Die obigen analytischen Ergebnisse beweisen nun, dass im Maltol nur ein Wasserstoffatom sauren Charakter besitzt, und die Benzoylirung des Maltols lehrte weiter, dass in demselben keinesfalls zwei gleichartige Hydroxyle, wie sie die oben angeführte Constitutionsformel annimmt, vorhanden sein können.

**Benzoylmaltol.** Maltol (1 Mol.) wurde in Normalnatronlauge (2 Mol.) gelöst, dazu Benzoylchlorid (2 Mol.) gegeben, mehrere Stunden unter fleissigem Schütteln stehen gelassen und durch zeitweisen Zusatz von Natronlauge dafür gesorgt, dass die Lösung immer alkalisch blieb. Der entstehende flockige Niederschlag mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus 95procentigem Alkohol umkrystallisirt, bildete derbe farblose Krystalle vom Schmp. 115—116°. Dieselben reagiren neutral, lösen sich merklich in Wasser, leichter in Alkohol, erzeugen mit Eisenchlorid keine Färbung mehr und bestehen aus Monobenzoylmaltol.

Analyse: Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})$ .

Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2$ ,

Procente C 67.83, H 4.35.

Procente: C 71.85, H 4.19.

Gef. » » 68.00, » 4.48.

Demnach ist trotz der Anwendung von 2 Mol. Benzoylchlorid nur eines in Reaction getreten und in Folge dieser Beobachtung kann obige Constitutionsformel nicht mehr aufrecht erhalten werden, um so

mehr als gegen dieselbe auch das Verhalten des Maltols zu Oxydationsmitteln spricht.

**Oxydation durch Permanganat.** Versetzt man eine wässrige Maltollösung (1 : 100) mit Kaliumpermanganat (1 : 50), so wird letzteres momentan reducirt so lange, bis auf je 1 Mol. Maltol genau 8 At. Sauerstoff verbraucht worden sind. Die vom Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung war frei von Oxalsäure; sie wurde concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert, wobei sie sehr stark aufbrauste, und der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt viel Essigsäure, deren Silber-salz 64.11 Procent Silber lieferte (ber. 64.59 pCt.). Der Rückstand in der Retorte enthielt nur mehr Spuren von organischer Substanz. Folglich kann man den Oxydationsprocess einfach darstellen durch die Gleichung:



Diese glatte Bildung von Essigsäure, deren Menge in einem besonderen Versuche auch noch quantitativ bestimmt wurde, beweist zweifellos, dass das Maltol ein Methyl in directer Bindung mit Kohlenstoff enthält, also anders constituirt sein muss, als es ursprünglich den Anschein hatte.

Auch beim Erhitzen einer wässrigen Maltollösung mit Silberoxyd entstehen hauptsächlich Kohlensäure und Essigsäure, andere Producte traten nur spurenweise auf.

**Verhalten des Maltols zu verschiedenen Reagentien.** Aus den soeben mitgetheilten Beobachtungen ergibt sich nun die Nothwendigkeit, andere Anhaltspunkte für die Aufstellung einer neuen Constitutionsformel zu suchen. Wir haben zu diesem Zwecke eine ganze Reihe der verschiedenartigsten Versuche angestellt, bisher leider ohne den gewünschten Erfolg.

Auf der einen Seite ist nämlich das Maltol äusserst widerstandsfähig; so wird es z. B. bei 3stündigem Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) oder selbst bei kurzem Aufkochen mit concentrirter Schwefelsäure, ferner beim Sättigen seiner Lösung in Eisessig oder absolutem Alkohol durch Salzsäuregas etc. so gut wie garnicht verändert. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren, wie schon Brand erwähnt, nicht auf dasselbe; wir erhielten sogar, als wir Maltol mit freiem Phenylhydrazin kochten, beim Erkalten lediglich wieder eine Krystallisation der ursprünglichen Substanz.

Vermag aber irgend ein Reagens das Maltol überhaupt anzugreifen, so geschieht dies meist in sehr kräftiger Weise, indem nämlich entweder das Molekül ganz zertrümmert oder das so schön und leicht krystallisirbare Ausgangsmaterial in recht unerquickliche, schmierige Substanzen verwandelt wird.

Letzteres gilt z. B. betreffs der Einwirkung von kochender Alkalilauge und von Natriumamalgam, ersteres oder beides zusammen für

die Einwirkung der Salpetersäure. Eine Säure vom spec. Gew. 1.2 veranlasst schon bei Zimmertemperatur stürmische Oxydation, bei Zuhülfenahme von Eiskühlung aber die Bildung schwer zu reinigender Producte. Selbst bei Anwendung einer Säure vom spec. Gew. 1.1 muss noch gut mit Wasser gekühlt werden, um einer gänzlichen Zerstörung des Maltols vorzubeugen <sup>1)</sup>.

Vermischt man eine Lösung des Maltols in Chloroform mit einer ebensolchen Bromlösung, so scheiden sich zwar alsbald Krystalle ab; beim Versuche, dieselben umzukrystallisiren, gewinnt man aber einfach Maltol zurück.

Uebergiesst man Maltol mit 10 Th. Wasser und giebt dann tropfenweise Brom hinzu, so werden rasch auf jedes Mol. Maltol 6 Atome Brom verbraucht unter reichlicher Bildung von Bromwasserstoff und Entstehung einer wasser- und ätherlöslichen, bromhaltigen, syrupösen Säure, welche beim Versuche, sie durch Ueberführung in Salze zu reinigen, Brom abspaltet.

Wir theilen diese Erfahrungen nur deshalb mit, damit sie anderen Fachgenossen vielleicht als Fingerzeig für die weitere Untersuchung des Maltols dienen können, da wir selbst mit Rücksicht auf sonstige Aufgaben, welche der Erledigung harren, den Gegenstand nicht weiter verfolgen können.

Die bisher vorliegenden Beobachtungen machen es uns höchst wahrscheinlich, dass das Maltol eine Methylpyromeconsäure sein dürfte. Denn die Aehnlichkeit zwischen jenem und der Pyromeconsäure ist nach den verschiedensten Richtungen eine höchst auffallende. Beide Verbindungen enthalten wohl kein Carboxyl, sondern nur ein phenolartig wirkendes Hydroxyl.

Schliesslich sei noch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Maltols mitgetheilt, welche auf Vermittlung von Hrn. Prof. Ostwald Hr. Dr. Paul in Leipzig auszuführen die Güte hatte. Derselbe schreibt hierüber:

Maltol,  $C_6H_6O_3$ . Mol.-Gew. 126.

$\mu_{\infty} = 356$ . Temp. 25.0°.

$v$	$\mu_{16}$	100 $k$
16	0.131	0.00000084.

Die Messung ist, da sie nur bei einer Verdünnung ausgeführt werden konnte, lediglich eine annähernde. Die fragliche Substanz dürfte eine Säure von der ungefähren Stärke der Kohlensäure sein; deshalb wirkt sie auch nur ganz schwach auf kohlensaure Salze ein.

München, im November 1894.

<sup>1)</sup> Diese Beobachtungen machen es leicht begreiflich, dass Maltol im Gegensatze zur Salicylsäure beim Erhitzen mit dem stark salpetersäurehaltigen Millon'schen Reagens keine Farbenreaction giebt.