

## Untersuchungen über Kohlenhydrate.

### I. Ueber die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entstehende Säure (Levulinsäure);

von A. Freiherrn v. Grote und B. Tollens.

(Eingelaufen den 14. October 1874.)

Zur Umwandlung verschiedener Glieder aus der Gruppe der Kohlenhydrate in einander ist bekanntlich besonders das Erwärmen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure in Anwendung gekommen. Hierdurch wird im Allgemeinen Anlagerung von Wasser und Zerfall complicirter Molecule in einfachere bewirkt, indem z. B. aus Stärke Amylodextrin\*), Dextrin, Zucker aus Rohrzucker, Rechtstraubenzucker und Linksfruchtzucker, aus Milchzucker Galactose und Traubenzucker entstehen.

Beim Umwandeln von Rohrzucker in das entgegengesetzt drehende Zuckergemenge durch Erwärmen mit verdünnter Säure ist schon früh aufgefallen, dafs man zu starke Erwärmung vermeiden mufs, indem sich sonst Gelbfärbung einstellt und Zersetzungsproducte entstehen, was besonders von Malaguti\*\*) und Mulder\*\*\*) studirt worden ist. Mulder hat neben braunen Ulmin- und schwarzen Huminsubstanzen, Ameisensäure und einer von ihm Apoglucinsäure genannten Verbindung die *Glucinsäure* erhalten, welcher er die Formel  $C^8H^{12}O^6$  giebt †) und sie sich aus Zucker durch Verlust von

\*) W. Nägeli, Beiträge zur näheren Kenntnifs der Stärkegruppe; auch diese Annalen **173**, 218.

\*\*) Diese Annalen **17**, 52

\*\*\*) Journal für prakt. Chemie **21**, 229.

†) Gerhard t (Chimie organ. **2**, 562) wandelt diese Formel in  $C^{12}H^{20}O^8$  um, Reichardt (siehe S. 182) dagegen giebt  $C^{12}H^{20}O^{12}$ .

Wasser entstanden denkt; er beschreibt ein *direct* erhaltenes krystallisirtes Kalksalz als *sauren* glucinsäuren Kalk und ferner ein aus der syrupartigen Mutterlauge desselben nach Zusatz von Kalk hergestelltes *neutrales* Salz und identificirt seine Säure mit der von Peligot \*) aus Zucker durch Zersetzung mit Basen gebildeten. Mit Ausnahme des erwähnten krystallisirten sauren Kalksalzes sind alle von Peligot, Mulder, Rochleder und Kawalier \*\*) und neuerdings H. Reichardt \*\*\*) hergestellten Salze amorph und gummiartig; die Existenz wenigstens eines krystallisirten Körpers liefs jedoch hoffen, dafs bei genügender Reinigung vielleicht mehr wohl charakterisirte Stoffe dargestellt werden möchten, und so haben wir die Mulder'sche Arbeit wieder aufgenommen in der Absicht, womöglich über den Zucker selbst, der den Ausgangspunkt bildet, einiges Licht zu verbreiten.

Hierbei sind wir zu Resultaten gelangt, deren erstes wir vorläufig mitgetheilt haben †); es bildet sich nämlich eine Säure  $C^5H^6O^5$ , welche im Mulder'schen sauren Kalksalze enthalten ist, schön krystallisirte Derivate bildet, welche aber, wie wir gefunden haben, mit der in den neutralen amorphen glucinsäuren Salzen, welche Mulder beschreibt, enthaltenen gar keinen Zusammenhang hat, indem beide nicht in einander umgewandelt werden können; und in der That hat Mulder letztere Stoffe erst bei Einwirkung von *Kalk* auf den Antheil Zucker erhalten, welcher nach dem Kochen mit *Schwefelsäure* noch nicht umgewandelt war. Es bilden sich also nicht, wie

---

\*) Ann. chim. phys. [2] 67, 154.

\*\*) Wiener acad. Berichte, Math.-Naturwissensch. (1858), 30, 162.

\*\*\*) Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft 1870, 307; Zeitschrift für Chemie 1870, 404.

†) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6. 1309; Journal für Landwirtschaft 1873, 373.

bisher angenommen, dieselben Producte aus Rohrzucker mit Basen und Säuren, sondern ganz verschiedene.

Da für die aus Zucker mit Basen entstehenden Producte früher als für das mit Säure entstehende der Name Glucinsäure aufgestellt worden ist und Mulder's gummiartige glucinsäure Salze auch erst der Reaction des Kalkes ihr Dasein verdanken, so mußte für die mit Schwefelsäure entstehende Substanz ein anderer Name als Glucinsäure gewählt werden, und hierzu schlagen wir den analog gebildeten Namen *Levulinsäure* vor, weil, wie unten beschrieben werden wird, es die Levulose oder der Linksfruchtzucker ist, welche das Material zu ihrer Bildung giebt.

Mulder hat verschiedene Mengen Schwefelsäure angewandt (20 bis 60 Theile auf 100 Theile Zucker) und stets dasselbe an Huminsubstanz und wahrscheinlich auch an den übrigen Producten erhalten. Wir haben zu unserer Untersuchung gleiche Theile Schwefelsäure und Zucker und 11 bis 20 Theile Wasser angewandt.

In der ersten Zeit der Untersuchung brachten wir stets 100 Grm. weißen Kandiszucker, 100 Grm. reine concentrirte Schwefelsäure und 2 Liter Wasser in einem mit Rückfluskühler oder 2 Meter langem Rohr versehenen Kolben zum Kochen und hielten dies 2 bis 3 Tage an. Das durch Abscheiden von schwarzen Materien verursachte lebhafte Stossen machte die Operation jedoch sehr lästig, und wir zogen nachher ein Erhitzen in concentrirter Lösung von Natronsalpeter und Kochsalz vor, worin bei einer Temperatur des Bades von 105° im Innern des Kolbens regelmäßiges Sieden erfolgte.

Die anfangs farblose Mischung färbte sich bald gelb und bräunlich, und allmählig schieden sich schwarzbraune, ganz unkrystallinische Massen an der Seite und dem Boden des Kolbens aus, welche sich nach und nach vermehrten. Zuerst

begnügten wir uns mit 2- bis 3 tägigem Erhitzen, erhielten jedoch zuweilen ungenügende Ausbeute, nachher haben wir deshalb immer 8 Tage lang erhitzt und stets befriedigende Mengen der Säure erhalten. Bei den letzten Kochungen haben wir die Menge des Wassers verringert und sind bei dem Verhältnifs

400	Grm.	Zucker
400	"	Schwefelsäure
4300	"	Wasser

stehen geblieben.

Nach 8- (resp. 2- bis 3) tägigem Kochen wurde von der ausgeschiedenen Huminsubstanz abfiltrirt und die Lösung mit einer mit Schwefelsäure schwerlösliche Verbindungen gebenden Base gesättigt. Mulder hat in seinen Versuchen kohlen-sauren Kalk angewandt, und in der That halten wir Kreide (mit Bleioxyd s. u.) auch für das beste und bequemste Mittel der Absättigung; kohlen-saures Baryum steht ihr wenig nach, doch geht das Absättigen langsamer vor sich, der Preis ist höher, und das Baryumsalz der Levulinsäure ist nicht direct zu gewinnen, da es nicht krystallisirt; Bleioxyd ist für sich allein kaum im Stande, die Schwefelsäure völlig zu entfernen, wenigstens bleibt bei tagelangem Digeriren die Lösung stets sauer; doch besitzt Bleioxyd die sehr angenehme Eigenschaft, einen Theil der färbenden und schleimigen Beimengungen zu fällen, so dafs es das Krystallisiren des gewünschten Productes erleichtert.

Wir bringen deshalb zunächst in die saure, von der ausgeschiedenen Huminsubstanz abgesehene Lösung, welche sich in einer geräumigen Porcellanschale befindet, 100 Grm. gepulverte Bleiglätte und nach circa  $\frac{1}{2}$  Stunde dauerndem Erwärmen sättigen wir mit Kreide ab, nach noch einige Zeit dauerndem Erwärmen ist nicht nur alle Schwefelsäure in Gyps übergeführt, sondern auch eine nicht unbedeutende Menge Blei

in Lösung gegangen. Man filtrirt, wäscht und presst den Gypsrückstand und befreit die Lösung mit Schwefelwasserstoff von Blei, wodurch die erst bräunliche Farbe heller wird. Hierauf dampft man zum dünnen Syrup ein, wobei sich noch Gyps abscheidet, und vermischt den Syrup mit seinem 3 bis 4fachen Volum 80 bis 90procentigem Alkohol, welcher einen krystallinisch-flockigen Niederschlag (s. u.), von dem man am folgenden Tage abfiltrirt, ausfällt; endlich destillirt man den Alkohol ab und dampft den Rückstand ein, worauf er nach einigen Tagen Nadeln abscheidet und zur mit Syrup getränkten Krystallmasse von unreinem levulinsäurem Calcium erstarrt.

Die Krystalle wurden durch Absaugen mittelst der Luftpumpe von Syrup möglichst befreit, mit etwas 90procentigem Alkohol nachgewaschen, gepresst und durch Krystallisation aus Wasser völlig rein und weiß erhalten.

Aus dem Calciumsalze haben wir die freie Säure mit Oxalsäure, das Silbersalz durch Fällen mit Silbernitrat, aus dem Silberlevuliat mit Schwefelwasserstoff wieder freie Säure erhalten u. s. w. (s. u.).

Wie in der angeführten vorläufigen Notiz angegeben, gewannen wir zuerst die Säure durch Ausschütteln mit Aether aus einer möglichst concentrirten Lösung. Wir erhielten diese durch Absättigen der durch Kochen von Zucker mit Schwefelsäure erhaltenen Flüssigkeiten mit kohlen Säurem Baryum (mit oder ohne Bleioxyd), Eindampfen, Behandeln mit Alkohol, Ausfällen des Baryums mit *möglichst geringem* Ueberschuß an Schwefelsäure und Concentriren im Wasserbade. Die ätherische Lösung liefs beim Abdestilliren einen gelben, sehr sauren Syrup, der beim Verdampfen stechende Dämpfe (Ameisensäure) entwickelte und nach einige Stunden dauerndem Verweilen im Wasserbade mit Zinkoxyd gesättigt wurde \*).

---

\*) Hierbei zeigte sich immer ein eigenthümlicher Geruch, der an Nüsse erinnerte.

So erhielten wir einen beim Erkalten in Nadeln krystallisirenden Syrup, und die Nadeln bildeten nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol und dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, ev. mit Thierkohle, eine weisse seideglänzende Masse des reinen Zinksalzes. Diese Methode der Anwendung von Baryumcarbonat und Ausschüttelung mit Aether möchten wir auch jetzt noch zur analytischen Nachweisung geringer Mengen von Levulinsäure empfehlen, indem auf diese Weise viele bes. zucker- oder gummiartige Beimengungen, welche das Krystallisiren hindern, entfernt werden.

Aus dem leicht und charakteristisch krystallisirenden Zinksalze lassen sich dann andere Salze gewinnen, so das Silbersalz durch Zersetzung mit Silbernitrat, ferner die freie Säure mit Schwefelwasserstoff u. s. w.

Die *freie Levulinsäure*  $C^6H^{10}O^5$  wurde aus dem Zinksalze mit Schwefelwasserstoff und aus dem Kalksalze mit Oxalsäure, Abdampfen im Wasserbade und Verweilen über Schwefelsäure erhalten; hierbei lieferten z. B. 3,6653 Grm. levulinsaures Calcium, obgleich das oxalsaure Calcium nur unvollständig ausgewaschen war, 2,1929 Grm. reine Säure, also 78,9 pC. der theoretischen Menge. Weniger leicht gelingt die Abscheidung aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff, da sich das Schwefelsilber schwer abscheidet.

Durch Abdampfen im Wasserbade erhalten ist sie eine dicke, wenig gelbliche, sehr saure, fast geruchlose Flüssigkeit, welche folgende Zahlen gab :

- I. 0,2505 Grm. (aus dem Zinksalz dargestellt) gaben 0,4709 Kohlen-  
säure und 0,1614 Wasser (Berechnung siehe S. 187).

Die aus dem Kalksalz gewonnene Säure wurde destillirt, bis  $250^{\circ}$  ging kaum ein Tropfen über, bis  $260^{\circ}$  dagegen der gröfsere Antheil und bei  $270^{\circ}$  war nur ein Tropfen einer braunen, nach dem Erkalten fest werdenden, in Wasser nur theilweise löslichen Masse zurückgeblieben. Die destillirte,

fast völlig farblose Säure wurde in einer Kältemischung völlig fest, indem sie dem Eisessig ähnliche große Krystallblätter bildete, beim allmählichen Erwärmen bildete sich etwas Flüssigkeit, die sich langsam vermehrte, doch war erst bei  $+11^{\circ}$  alles wieder flüssig. Genauere Bestimmungen werden wir in der kälteren Jahreszeit ausführen.

Die Säure destillirt also gegen  $260^{\circ}$  und schmilzt oberhalb  $11^{\circ}$ ; sie löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, sie ist optisch völlig inactiv, indem eine Schicht von 5,85 MM. den Nullpunkt eines Venzke-Scheibler'schen Apparates nicht verrückte. Brom ist ohne nennenswerthe Einwirkung, indem der erste Tropfen ohne Erwärmung schon röthliche Farbe hervorbringt, welche einige Stunden besteht, auch concentrirte Salzsäure mischt sich einfach damit. Bei der Analyse der reinen Säure ergaben:

II. 0,2525 Grm.  $4801 \text{ CO}^{\circ}$  und  $0,1561 \text{ H}^2\text{O}$ .

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sup>o</sup>	60	51,73	51,27	51,86
H <sup>o</sup>	8	6,90	7,16	6,88
O <sup>o</sup>	48	41,38	---	---

Um zu erfahren, ob die Säure ähnlich ihrer Entstehung aus Zucker unter Verlust von Ameisensäure und Wasser auch durch weiteres Erhitzen mit Schwefelsäure zersetzt wird, schieden wir aus etwas Zinksalz durch Schwefelwasserstoff die freie Säure ab, dampften im Wasserbade ein und erhitzen sie drei Tage lang im Salzbad mit ihrem 20fachen Gewicht an 5 procentiger Schwefelsäure, wobei sie sich allerdings gelb färbte, aber doch nur sehr wenig Flocken abschied. Nach dem Digeriren mit kohlensaurem Baryum wandelten wir das Filtrat mit Silbernitrat in Silbersalz um, welches dem Silberlevulat glich, und zersetzten dessen Lösung mit Schwefelwasserstoff. Obgleich das Schwefelsilber zuerst zum Theil

gelöst blieb, erhielten wir doch nach dem Eintrocknen im Wasserbade beim Uebergießen des Rückstandes mit Wasser eine klare Lösung, welche zum Syrup eintrocknete. Von diesem gaben :

0,2651 Grm. 0,4894  $\text{CO}^2$  und 0,1642  $\text{H}^2\text{O}$ , also 50,36 pC. C und 6,88 pC. H; was mit den für  $\text{C}^5\text{H}^8\text{O}^3$  berechneten Zahlen nahe genug übereinstimmt, um die Identität mit Levulinsäure zu beweisen.

Somit wird die Levulinsäure, wenn einmal gebildet, durch Kochen mit Schwefelsäure jedenfalls nur langsam zersetzt, und die beträchtlichen Mengen Huminsubstanz, welche beim Kochen von Zucker mit Säure auftreten, müssen direct aus Levulose entstehen.

Das Zinksalz  $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^3)_2\text{Zn}$  krystallisirt in silberglänzenden Nadeln und Blättchen, welche unter dem Mikroskop sich ebenfalls in Nadelchen auflösen. Es ist in Wasser und Alkohol besonders in der Wärme leicht löslich und bildet syrupdicke Lösungen. Absoluter Alkohol löst es schwer. Es ist wasserfrei. Bei  $97^0$  getrocknet gaben

I. 0,4093 Grm. 0,604  $\text{CO}^2$  und 0,1839  $\text{H}^2\text{O}$ .

II. 0,8211 Grm. von anderer Bereitung mit Schwefelwasserstoff und nachher mit Soda gefällt und geglüht 0,0886  $\text{ZnO}$ .

Nicht absolut weißes Salz gab folgende Resultate :

III. 0,8864 Grm. gaben 0,5943  $\text{CO}^2$  und 0,1640  $\text{H}^2\text{O}$ .

IV. 0,2906 Grm. gaben 0,0818  $\text{ZnO}$ .

V. 0,5309 Grm. gaben 0,1487  $\text{ZnO}$ .

VI. 0,2714 Grm. gaben 0,0762  $\text{ZnO}$ .

Berechnet	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\text{C}^{10}$	40,67	40,25	—	41,95	—	—
$\text{H}^{14}$	4,75	4,99	—	4,72	—	—
Zn	22,04	—	22,14	—	22,59	22,49
$\text{O}^6$	32,54	—	—	—	—	—

Das Calciumsalz  $(\text{C}^5\text{H}^7\text{O}^3)_2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$  krystallisirt in Nadeln, welche zuweilen centimeterlang sind und Seideglanz

zeigen. Es ist ebenfalls in Wasser sehr löslich und die syrupdicke Lösung krystallisirt nur langsam. Es verliert den größten Theil seines Wassergehaltes beim Erhitzen auf 100°, wobei es schmilzt, doch ist Erhitzen auf 130 bis 140° erforderlich, um alles Wasser auszutreiben. Auf die beschriebene Weise aus der mittelst Spiritus gereinigten Rohflüssigkeit erhalten und häufig aus Wasser krystallisirt, ist es frei von Ameisensäure, wie Erhitzen mit Silberlösung zeigt :

- I. 0,2538 Grm. gaben bei 140° 0,0298 Wasser und beim Glühen 0,0482 CaO.  
 II. 0,498 Grm. gaben 0,7097 CO<sup>2</sup> und 0,2762 H<sup>2</sup>O.  
 III. 0,2068 Grm. gaben 0,0383 CaO.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sup>10</sup>	120	39,21	—	38,87	—
H <sup>18</sup>	18	5,88	—	6,16	—
Ca	40	13,07	13,56	—	13,26
O <sup>6</sup>	128	41,83	—	—	—
2 H <sup>2</sup> O	36	11,76	11,74	—	—

Beim Beginn der Untersuchung wurde durch Erhitzen auf 100 bis 110° stets zu wenig Wasser erhalten, z. B. 4 1/2 bis gegen 6 pC., einmal jedoch auch beim Erhitzen auf 140° 7,92 pC. H<sup>2</sup>O und 14,27 pC. Ca. Ob hieraus auf die Existenz eines Salzes (C<sup>5</sup>H<sup>7</sup>O<sup>5</sup>)<sub>2</sub>Ca + H<sup>2</sup>O geschlossen werden kann oder nur auf Verunreinigung des zuerst erhaltenen Salzes, lassen wir dahingestellt.

*Kaliumsalz* C<sup>5</sup>H<sup>7</sup>O<sup>5</sup>. K. — Es wurde aus dem Silbersalz mit kohlenurem Kalium in heißer Lösung, Filtriren und Concentriren erhalten. Ueber Schwefelsäure erstarrte der Syrup zu warzenförmig ausgeblühten Massen, welche aus zusammengruppirten mikroskopischen Nadeln bestanden.

Das Salz ist an der Luft fast so zerfließlich wie Chlorcalcium, wird über Schwefelsäure jedoch bald wieder fest erhalten. Es ist wasserfrei, denn es verliert bei 140° kaum an Gewicht.

0,1932 Grm. des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,1075 schwefelsaures Kalium, was 24,97 pC. Kalium entspricht, während obige Formel 25,22 pC. verlangt.

*Silbersalz*  $C^5H^7O^3$ . Ag. — Dieß schöne Salz ist das charakteristischste der von uns dargestellten Salze der Levulinsäure, und es bietet zugleich die Art seiner Darstellung Garantie gegen die Beimengung von Spuren Ameisensäure, da es beim Kochen nicht zersetzt wird, während bekanntlich auf diese Weise Silberformiat zerfällt.

Es fällt als krystallinischer Niederschlag beim Vermischen der Lösung eines anderen Salzes der Levulinsäure mit Silbernitratlösung, erhitzt man jetzt zum Kochen, ev. unter Zusatz von viel Wasser, bis zur Auflösung, so erhält man es nach dem Filtriren in schönen Blättchen, welche mit Wasser gut auf dem Filter gewaschen werden, während Mutterlauge und Waschwasser beim Eindampfen im Wasserbade neue Mengen Salz geben.

Es erfordert circa 150 Theile Wasser von 17° zur Lösung. Es bildet Täfelchen, welche mit dem Mikrogoniometer gemessen folgende Winkel ergaben :



< a betrug als Mittel von sechs an verschiedenen Krystallen ausgeführten Messungen, welche von 97,9 bis 102,1° differirten, 99,1°. (Die am meisten von 99,1° abweichenden Winkel gehörten

einigen vielleicht etwas weniger scharf ausgebildeten Krystallen).

< b und c scheinen sehr wenig verschieden zu sein. Zehn Messungen ergaben Zahlen, von denen die kleinste 129,1°, die größte 132,9°. Die Winkel b und c verschiedener Täfelchen zeigten u. A. 131,4 und 132,1°, 131,5 und 132,6°, so daß wohl das richtigste ist, als Durchschnitt 131,5° für beide anzunehmen, wodurch als Summe der drei Winkel zwar nicht genau 360° sich ergibt, aber doch ein annäherndes Resultat.

Bei der Analyse gaben

I. 0,2587 Grm., welche aus dem Calciumsalz erhalten und vorher bei 80° getrocknet waren, ohne Wasser zu verlieren, durch Glühen 0,1255 Ag.

- II. 0,2957 Grm., welche aus dem Zinksalz erhalten waren, gaben 0,1486 Ag.
- III. 0,2973 Grm. des aus den gemischten Mutterlaugen der beiden vorigen durch Eindampfen gewonnenen Salzes gaben 0,1486 Ag.
- IV. 0,4406 Grm. des Gemenges der drei vorigen Salze gaben 0,4896 CO<sup>2</sup> und 0,1275 H<sup>2</sup>O.

	Berechnet		Gefunden			
	I.	II.	I.	II.	III.	IV.
C <sup>5</sup>	60	26,91	—	—	—	27,21
H <sup>7</sup>	7	3,14	—	—	—	3,22
Ag	108	48,43	48,51	48,56	48,30	—
O <sup>3</sup>	48	21,52	—	—	—	—

Das *Ammoniumsalz* bildet Nadelchen, das *Baryumsalz* dagegen haben wir bis jetzt nicht in Krystallen erhalten, denn beim Eintrocknen der mit Baryumcarbonat gesättigten Säure über Schwefelsäure bleibt ein durchsichtiges, hartes, dem geschmolzenen und wieder erkalteten Calciumsalze ähnliches Gummi. Zum Studium der Aether fehlte uns bis jetzt das Material.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker entsteht, wie aus dem analogen Verhalten anderer Kohlenhydrate schon zu schliessen ist und wie Malaguti \*) und Mulder \*\*) auch angeben, eine nicht unbedeutende Menge Ameisensäure und wir haben uns bestrebt, sie mit Bestimmtheit nachzuweisen, weil sie bei der Bildung der Levulinsäure eine bedeutende Rolle spielt, und weil besonders ihre Anwesenheit in Mulder's „apoglucinsaurem Kalk“ bis jetzt vernachlässigt war.

Bei Verarbeitung der mit Calcium- oder Baryumcarbonat gesättigten Rohflüssigkeit haben wir angeführt, daß durch Alkohol nicht unbedeutende Mengen krystallinisch-flockige Materie gefällt werden. Mulder führt den von ihm auf gleiche Weise (jedoch ohne Anwendung von Bleioxyd) erhaltenen

\*) A. a. O. 56.

\*\*) A. a. O. 223.

Körper unter dem Namen *apogluconsaurer Kalk* von der Formel  $C^{18}H^{20}O^8 + CaO + HO$  \*) auf.

Wir haben auf recht verschiedene Weise gearbeitet, kürzere und längere Zeit gekocht und immer mit Weingeist den Niederschlag erhalten; wenn wir Bleiglätte angewandt hatten, war er heller, im entgegengesetzten Falle dagegen recht dunkel. Mit Wasser löste sich ein Theil, während Gyps zurückblieb, und die Lösung, welche Silbernitrat stark reducirte, hinterließ, falls der ursprüngliche Niederschlag nicht sehr dunkel gewesen war, beim Verdunsten allmählig heller werdende Krystalle, welche sich nach verschiedenen Analysen (s. u.) sowie den Reactionen als ameisensaures Calcium erwiesen. Das Salz war nicht durch Krystallisation aus heißem Wasser, sondern nur durch Verdunsten oder Fallen mit Spiritus zu erhalten, da es sich beim Erwärmen kaum mehr löste als in der Kälte. Es zeigten sich recht verschiedene Krystallformen, in der unreinen Flüssigkeit sah man mikroskopische Quadrate, nachher jedoch erhielten wir bald octaëderartige Krystalle, bald sehr schöne Rhomben, deren Winkel resp. nahe  $66^\circ$  und  $112^\circ$  zeigten.

Von dem bei  $100$  bis  $110^\circ$  getrockneten Salze gaben

- I. 0,2938 Grm. 0,1274 CaO.
- II. 0,3803 Grm. 0,1434 CaO.
- III. 0,2783 Grm. von anderer Bereitung 0,1186 CaO.
- IV. 0,5769 Grm. wieder von anderer Bereitung 0,2486 CaO.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Ca 30,77	30,97	31,01	31,05	30,78

Ebenso zeigte sich, daß der bei Anwendung von Baryumcarbonat mit Alkohol erhaltene Niederschlag fast reines Baryumformiat war, und ferner gab die ursprüngliche saure Lösung ein Destillat, welches mit Baryumcarbonat gesättigt und eingedampft reines Baryumformiat mit 59,68 pC. Ba lieferte.

\*) A. a. O. 234.

Ueber die aus Rohrzucker entstehenden Quantitäten Levulinsäure und Ameisensäure \*) können wir wegen der Schwierigkeit, sie von dem rückbleibenden Syrup zu trennen und der sich daraus ergebenden Verluste wenig Genaueres angehen; doch möchten aus einer Portion von 400 Grm. Zucker 20 Grm. levulinsaures Calcium zu gewinnen sein. Von ameisensaurem Baryum erhielten wir einmal 60 Grm. noch etwas unreines Salz. Diefs sind nicht unbedeutende Quantitäten in Anbetracht des Umstandes, dafs nur die Hälfte des aus Rohrzucker entstandenen Invertzuckers, nämlich die Levulose, zur Bildung dieser Producte dient und bei Berücksichtigung der weiteren Verminderung des Rohmaterials durch Bildung von Huminsubstanz, und somit glauben wir, die beiden angeführten Substanzen als Hauptproducte der Reaction von Zucker auf Schwefelsäure ansehen zu dürfen. Nach diesen Resultaten ist ferner die Gegenwart von Ameisensäure in Mulder's apoglucoinsäurem Kalk nicht zweifelhaft, und ein directer Versuch mit apoglucoinsäurem Kalk, der genau nach Mulder's Angaben (2 tägiges Kochen, Absättigen mit Kreide ohne Bleioxyd) bereitet war, hat diefs bestätigt. Die freie braune Apoglucoinsäure Mulder's dagegen wird keine Ameisensäure enthalten haben, da er sie im Wasserbade zur Trockne gebracht hat.

Leider sind Ameisensäure und Levulinsäure nicht die einzigen Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Zucker, denn zugleich entstehen mehrere braune oder schwarze Substanzen, welche zuerst in der Flüssigkeit gelöst bleiben, nachher sich jedoch ausscheiden, und welche Mulder als Ulmin- und Huminstoffe beschreibt \*\*).

---

\*) Bei der Bildung von Humin- und Ulminsubstanzen (siehe Mulder, a. a. O. S. 238) soll ebenfalls Ameisensäure frei werden?

\*\*\*) A. a. O.; siehe auch Dettmer, landwirthschaftliche Versuchstationen.

Ferner blieb eine bedeutende Quantität Syrup nach dem Auskrystallisiren des Levulinsäuren Calciums oder nach dem Ausschütteln mit Aether zurück (in letzterem Falle wurde der saure Syrup mit Baryumcarbonat behandelt, filtrirt und wieder abgedampft); beide erstarrten nach einiger Zeit in hellgelben Wäzchen, welche von Traubenzucker nicht zu unterscheiden waren, und das Abscheiden derselben wurde durch Einbringen eines Körnchens Traubenzucker sehr beschleunigt. Hierdurch und ebenfalls durch das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung und gegen polarisirtes Licht wird diese Substanz als Traubenzucker charakterisirt, indem starke Reduction resp. Rechtsdrehung stattfindet.

Zuerst hatten wir den Traubenzucker nach nur 2 tägigem Erhitzen bekommen und dachten, das Erhitzen mit Schwefelsäure habe nicht lange genug angehalten, um allen reactionsfähigen Zucker umzuwandeln, doch haben wir auch nach 8 tägigem Kochen eine wenig verminderte Menge Traubenzucker wieder erhalten, und dieser krystallisirte sogar leichter als der vom nur 2 tägigen Sieden herrührende.

Die bedeutende Menge dieses wieder erhaltenen Traubenzuckers liefs als wahrscheinlich erscheinen, dafs nicht diese Zuckerart, sondern die gleichzeitig mit ihm aus Rohrzucker entstehende Levulose unsere Säure geliefert habe, doch ist erst durch den directen Versuch diefs zur Gewifsheit geworden.

50	Grm.	Traubenzucker
50	"	Schwefelsäure
1000	"	Wasser

lieferten nach 4 tägigem Kochen neben sehr geringer Abscheidung von Huminsubstanz nach dem Absättigen mit Calciumcarbonat sehr viel Syrup, aus welchem auf die gewöhnliche Weise zwar eine sehr geringe Menge eines gelbgefärbten Aetherextracts gewonnen wurde, welches jedoch mit Silbernitrat nichts von dem so schwer löslichen Silbersalze lieferte,

sondern mit demselben nur amorphe gelbliche Flocken gab und beim Erhitzen nicht bedeutende Reducion zeigte, ohne daß es uns gelang Ameisensäure direct nachzuweisen, so daß sich zwar etwas Huminsubstanz gebildet hat, jedoch Levulinsäure und Ameisensäure nicht in irgend erheblicher Menge aus Traubenzucker entstanden sind; ob jedoch *sehr geringe Spuren* sich gebildet haben, wollen wir, ehe der Versuch mit größeren Mengen ganz reinen Traubenzuckers wiederholt ist, nicht entscheiden \*).

*Levulose* selbst haben wir nicht der Operation unterworfen, indem die Bereitung derselben aus Invertzucker mittheist Kalk mit ihrer vielleicht doch nicht ganz sicher zu erreichenden Reinheit uns vorziehen liefs, das *Inulin* zu untersuchen, welches durch Erwärmen mit verdünnter Säure in *Levulose* übergeht und sogar das beste Material zur Gewinnung des Linksfruchtzuckers \*\*) giebt. Somit haben wir indirect *Levulose* angewandt und es mufs, falls *Inulin* *Levulinsäure* entstehen läfst, auch *Levulose* diese Säure geben.

11 Grm. *Inulin*, welches im Laboratorium selbst aus Georginenknollen gewonnen war, wurde auf analoge Weise mit 11 Grm. Schwefelsäure und 220 Grm. Wasser an vier Tagen im Salpeterbade erhitzt, wobei im Gegensatze zum Traubenzucker, und zur Stärke recht bedeutende Abscheidung von Humin-

---

\*) Stärke haben wir ebenfalls in bezeichneter Richtung geprüft und in der That aus 200 Grm. Weizenstärke, 200 Grm. Schwefelsäure und 4 Liter Wasser nach 8 tägigem Kochen durch Abdestilliren Ameisensäure und durch Ausschütteln mit Aether etwas einer Säure erhalten, deren Silbersalz dem levulinsäuren Silber sehr ähnlich ist und sich wahrscheinlich als identisch mit demselben erweisen wird. Es kann diese Thatsache, welche wir weiter zu verfolgen gedenken, von Wichtigkeit sein zur näheren Kenntniß der gemengten Natur der Stärke.

\*\*) Dubrunfaut, Compt. rend. 29, 53; Dragendorff, Monographie des Inulins, Petersburg 1870, 75.

materie eingetreten war, und nach dem Filtriren, Absättigen mit Kaik und Abdampfen erhielten wir einen sehr leicht krystallisirenden braunen Syrup, aus dem Alkohol eine große Menge Krystalle abschied, von denen ein Theil in Wasser löslich war, während der nicht gelöste Theil sich als Gyps auswies. Die wässerige, braun gefärbte Lösung gab beim Verdunsten braun gefärbte, den quadratischen, auf S. 190 beschriebenen sehr ähnliche Krystalle. Wiederholte Reinigungsversuche hatten die Menge jedoch so vermindert, daß wir genöthigt waren, das nicht ganz reine Salz zu analysiren, und so erhielten wir ein Resultat, welches zwar nicht völlig stimmt, aber zusammen mit den Reactionen, welche diejenigen der Ameisensäure waren, keinen Zweifel über die Natur unseres Salzes ließen; denn

0,1101 Grm. gaben 0,0421 Ca oder 27,31 pC.

Die alkoholische, vom Formiat filtrirte Lösung gab nach dem Abdestilliren einen Rückstand, welcher bald zu relativ großen Mengen des charakteristischen Kalksalzes der Levulinsäure erstarrte, während wenig wohl hauptsächlich huminartige Stoffe haltende Mutterlauge blieb. Das Salz wurde einige Mal umkrystallisirt und geprefst und zeigte die Eigenschaften des Levulates, war jedoch noch nicht ganz frei von Formiat; deshalb wurde es mit Silbernitrat kochend in Silberlevulat übergeführt, wobei nicht ganz unbedeutende Reduction eintrat, und das Filtrat schöne Blättchen von levulinsäurem Silber ergab, welche schwerlöslich in Wasser waren und mit dem Mikrogoniometer gemessen dieselben Winkelgrößen zeigten, wie die aus Rohrzucker gewonnenen; denn

< a ergab als Mittel von sieben Messungen  $99,5^\circ$  und < b und c  $131,4$  und  $132^\circ$ , sowie  $132,7$  und  $132,9^\circ$ , also ebenfalls annähernde Gleichheit und im Durchschnitt  $132,1^\circ$ .

Die Analyse ergab :

I. 0,2599 Grm. bei 97° getrocknetes Salz gaben 0,1269 Ag.

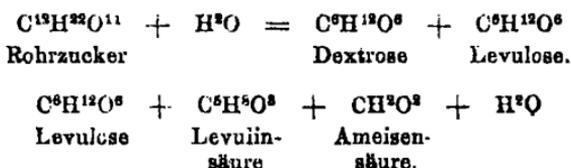
II. 0,2042 Grm. der aus der Mutterlauge der vorigen durch Eindampfen gewonnenen Krystalle, welche nur über Schwefelsäure getrocknet waren, gaben 0,096 Ag (berechnet siehe u.)

Die Mutterlauge vom levulinsäuren Calcium wurde ebenfalls in Silbersalz übergeführt, wobei das von der sehr großen Menge reducirten Silbers getrennte Filtrat nicht gleich, wohl aber nach Zusatz eines Tröpfchens Ammoniak Krystalle gab, welche mehr nadelförmig ausgebildet waren, unter dem Mikroskop jedoch auch einige Blättchen der beschriebenen Form mit den Winkeln b und c = 130,6° und 132,4° (< a war nicht gut ausgebildet) zeigten, und von denen

0,1622 Grm. nach dem Trocknen bei 97° 0,0798 Ag gaben.

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
Ag	48,43	48,63	47,01	48,89.

Hierdurch ist also erwiesen, daß aus Inulin Levulinsäure entsteht, wie aus Rohrzucker, während Traubenzucker sie nicht giebt, und wie schon angedeutet folgt daraus der Schluss, daß es die *Levulose* des Rohrzuckers ist, welche in Levulinsäure übergeht, und daß Dextrose, wenn sie nicht völlig indifferent ist, doch jedenfalls nur unmerkliche Spuren dieser Säure liefert. Somit drücken wir \*) den Verlauf der Reactionen beim Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure durch folgende Gleichungen aus :



\*) Abgesehen von der zugleich entstehenden Huminsubstanz.

Die Einwendungen, welche man gegen die obigen Gleichungen machen könnte, daß Malaguti bei *Luftabschluss* aus Zucker mit Schwefelsäure keine Ameisensäure erhalten hat, während Mulder eben so bestimmt das Gegentheil behauptet, haben wir dadurch beseitigt, daß wir bei einem Versuch im zugeschmolzenen Gefäß dasselbe Resultat wie im offenen erhalten haben. Eine Mischung von 11 Grm. Rohrzucker, 11 Grm. Schwefelsäure und 220 Grm. Wasser wurde in einem mit eng ausgezogenem Halse versehenen Kolben zum Kochen erhitzt und nach Austreibung der Luft der Hals abgeschmolzen. Die bis dahin kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit bräunte sich zusehends während des Erkaltens und schied, als sie drei Tage lang im Salpeterbade erhitzt wurde, bedeutende Mengen Huminsubstanz ab. Beim Oeffnen des Kolbens wurde in einer damit in Verbindung gebrachten Röhre Quecksilber auf 59 CM. Höhe gesaugt, Gasentwicklung war also nicht (oder kaum) eingetreten. Nach dem Entfernen der Huminsubstanz durch Filtration verfahren wir wie Malaguti angiebt, indem wir mit Baryumcarbonat sättigten und dann die nicht unbedeutende Quantität gelösten Baryums mit Schwefelsäure fast ausfällten, worauf wir unter Nachguß von Wasser destillirten. Von den erhaltenen 500 CC. Destillat sättigten 60 CC. so viel Natronlauge wie 0,048 Grm. Ameisensäure entspricht und der mit Baryumcarbonat gesättigte und abgedampfte Rest der Flüssigkeit lieferte circa 0,72 Grm. eines in Alkohol schwerlöslichen Salzes, welches die Reactionen der Ameisensäure zeigte und von welchem

0,2710 Grm. 0,2778 schwefelsaures Baryum oder 60,27 pC. Ba gaben, während ameisensaures Baryum 60,35 pC. verlangt.

Nachdem die Levulinsäure abgeschieden und untersucht war, lag am nächsten zu entscheiden, wie sie sich zu der von Mulder aus Zucker mit Schwefelsäure erhaltenen Glucinsäure verhält (s. oben S. 181). Mulder hat wie wir durch

Absättigen der Rohflüssigkeit mit Kreide und Abdampfen ein nadelnartiges krystallisiertes Kalksalz, den sog. sauren glucinsäuren Kalk erhalten, von dem er jedoch keine Analyse angiebt. Aus der syrupförmigen Mutterlauge erhielt er weiter durch Absättigen mit Kalkhydrat\*) und Fällen mit Weingeist seinen neutralen glucinsäuren Kalk, der also aus dem sauren Salz durch völliges Sättigen entstanden sein soll und der nach Mulder durch Behandeln mit Kohlensäure wieder in jenes übergeht. Dieses neutrale gummiartige Salz hat er näher untersucht, das Bleisalz, Silbersalz und die freie Säure dargestellt und ganz verschiedene Eigenschaften von denen gefunden, die wir an unseren Salzen beobachtet haben, besonders hat er statt unserer schön krystallisierten Salze lauter amorphe gummiartige erhalten. Dafs Mulder's saurer glucinsäurer Kalk mit unserem levulinsäuren Calcium identisch ist, leidet keinen Zweifel, weil beide auf gleiche Art dargestellt sind und gleiche Eigenschaften haben, seine neutralen Salze lassen jedoch keine solche Annahme zu, und nähere Untersuchung hat ergeben, dafs er zwei verschiedene Stoffe unter dem Namen *Glucinsäure* begriffen hat, wie schon erwähnt wurde und wie aus dem Folgenden resultirt.

Zur Darstellung des neutralen Salzes mittelst Kalkhydrates verwendet Mulder die Mutterlauge des sauren, welche, wie er selbst angiebt und wir bestätigt haben, viel Zucker enthält; letzteren führt Mulder nach seiner Angabe auf diese Weise ebenfalls völlig in Glucinsäure über, so dafs zuletzt kein Zucker mehr vorhanden und das saure glucinsäure Salz in neutrales verwandelt ist. Um diese Angaben zu prüfen haben wir zuerst unser reines levulinsäures Calcium mit Kalkhydrat und Wasser gelinde erwärmt, filtrirt und eine Probe mit Weingeist versetzt, wodurch zwar ein wolkiger Niederschlag entstand,

---

\*) A. a. O. S. 230.

aber augenscheinlich nicht mehr, sondern eher weniger, als beim Vermischen von Kalkwasser mit Weingeist ausfällt. Die Flüssigkeit wurde hierauf neben einem Gefäße mit Kalk der freiwilligen Verdunstung unterworfen, wobei dieselben schönen Nadeln, welche wir angewandt hatten, das Gefäß ganz überzogen, während keine Spur eines amorphen Salzes entstanden war. Somit geht der sog. saure glucinsäure Kalk (levulinsäures Calcium) *nicht* in neutralen glucinsäuren Kalk über.

Ferner haben wir obige syrupförmige Mutterlauge nach Mulder's Angaben mit Kalkhydrat behandelt, wobei nicht unbedeutende Mengen Kalk gelöst wurden, sich die gelind erwärmte Flüssigkeit leicht bräunte und *eine Probe* beim Kochen einen Niederschlag gab. Nach dem Filtriren zeigte sich, daß unveränderter Zucker nicht mehr vorhanden war, denn eine in Wasser gelöste Probe gab nach dem Erwärmen mit Kali, wobei viel Kalk ausfiel, mit Fehling'scher Lösung nicht mehr sofort den bekannten gelbrothen Niederschlag, sondern erst bei lebhaftem Kochen langsam eine viel weniger fein vertheilte, dicht in einzelnen Partikelchen zu Boden fallende Abscheidung, ähnlich wie es bei Dextrin oder nicht ganz reinem Glycerin der Fall ist.

Jetzt fällten wir mit Weingeist, stellten das Filtrat (c) zurück und trockneten die mit Weingeist etwas ausgewaschene körnig-flockige Masse zum Theil rasch auf Ziegelsteinen, zum Theil aber vertheilten wir sie halbtrocken in Wasser und behandelten sie mit Kohlensäure, wobei reines kohlensaures Calcium ausfiel. Die auf dem Stein getrocknete Masse (a) mußte also neutraler glucinsäurer Kalk sein, die mit Kohlensäure zersetzte Flüssigkeit sauren glucinsäuren Kalk (ev. unser levulinsäures Calcium) enthalten. Sie wurde mit Weingeist versetzt und die herausfallende amorphe Masse (b) abfiltrirt, mit Weingeist und nachher Aether ausgewaschen, getrocknet und analysirt; die Mutterlauge dagegen verdunstet, wobei

jedoch nur wenig eines auch nach Wochen nicht krystallisierenden gelben Syrups erhalten wurde.

Das sog. neutrale Salz (a) war braun, glasig, spröde, es lieferte nach dem Trocknen über Schwefelsäure beim Erhitzen auf 110 bis 120° folgende Zahlen :

0,3389 Grm. gaben 0,0268 oder 7,91 pC. Wasser und beim Glühen 0,0852 CaO oder 17,96 pC. Ca.

0,3009 Grm. gaben 0,0758 CaO oder 18,05 pC, Ca.

Das mit Kohlensäure zersetzte Salz (b) lieferte dagegen bei gleicher Behandlung folgende Zahlen :

0,3413 Grm. gaben bei 110° 0,0408 Wasser oder 11,96 pC. und beim Glühen 0,0505 CaO oder 10,57 pC. Ca.

Zugleich mit dem Umstande, daß auf keine Weise es gelang, ein krystallisiertes Salz zu erhalten, zeigt die letztere Zahl, daß kein Zusammenhang zwischen diesen Kalkniederschlägen und dem levulinsäuren Calcium besteht; denn das Salz (b) müßte, wenn es levulinsäures Calcium wäre, 13,07 pC. Ca enthalten.

Dagegen ist klar, daß die eben beschriebenen Stoffe nach Bereitung und Eigenschaften identisch mit dem von Mulder erhaltenen basischen glucinsäuren Kalk sind, wenn auch die von uns gefundenen Zahlen nicht zu den von ihm aufgestellten Formeln passen.

Ebenso klar ist aber, daß sowie wir erst beim Behandeln mit Kalk zu demselben gelangt sind, auch Mulder nur durch Umwandlung des in seinem Syrup enthaltenen Zuckers mit Kalk ihn erhalten hat und daß durch Behandeln von Zucker mit *Schwefelsäure* die Säure dieses Kalksalzes oder die Glucinsäure nicht gebildet wird. Somit haben wir \*) für nöthig gehalten, die durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehende Säure von der durch Wirkung der Alkalien entstehenden *Glucinsäure* durch den Namen *Levulinsäure* zu unterscheiden.

\*) Siehe oben S. 182.

Da vorher von uns constatirt war, dafs das levulinsäure Calcium mit Kalkhydrat nicht in die amorphe Verbindung übergeht und mit Sicherheit geschlossen werden konnte, dafs das von uns aus dem braunen Syrup gewonnene Calciumsalz nicht die ganze vorhandene Menge war, suchten wir das in der Mutterlauge gebliebene *nach* der Behandlung mit Kalk und Ausfällung mit Spiritus wieder zu gewinnen und somit seine Nichtumwandelbarkeit durch Kalk weiter zu constatiren. Da der Zucker durch die Behandlung mit Kalk umgewandelt und zum Theil entfernt war, gelang dies in der That mit Leichtigkeit; denn die von Alkohol befreite und eingedampfte Lösung (c) erstarrte völlig und die abgepressten und durch Umkrystallisiren gereinigten Nadeln des Calciumsalzes, sowie ein daraus hergestelltes Silbersalz ergaben folgende Zahlen :

0,3041 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,0567 oder 13,32 pC. Ca.

0,267 Grm. des Silbersalzes gaben 0,1299 oder 48,65 pC. Ag.

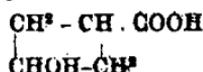
während 13,07 pC. Ca und 48,43 pC. Ag die berechneten Zahlen sind.

Hinsichtlich der Constitution der Levulinsäure können wir bis jetzt wenig Positives anführen.

Unser erster Gedanke war, dafs sie analog der so leicht aus Zucker entstehenden Milchsäure ebenfalls aufser der Carboxylgruppe das dritte Sauerstoffatom als Hydroxyl enthalte, woraus jedoch nothwendig resultirt, da dann zu wenig Wasserstoff für vollständige Sättigung der fünf Atome Kohlenstoff übrig bleibt, dafs die Säure zu den ungesättigten Verbindungen gehört, oder dafs einmal doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome stattfindet. Letzteres wird jedoch dadurch unwahrscheinlich gemacht, dafs Brom ohne augenblickliche Wirkung ist; denn die sog. ungesättigten Verbindungen nehmen bekanntlich mit grofser Leichtigkeit Brom auf und entfärben es unter Erwärmung sogleich, was bei der Levulinsäure nicht der Fall ist.

So bleiben bis zu genauerer Kenntnifs des Verhaltens der Säure zu Fünffach-Chlorphosphor, oxydirenden Agentien, Kali,

Salzsäure u. s. w. zwei Möglichkeiten: die Hydroxylgruppe existirt und dann besitzt die Levulose eine Constitution ähnlich der für Brenzschleimsäure und Derivate von Limpinricht \*) vorgeschlagenen, nämlich eine ringförmige



was den Vortheil böte, den Umstand, daß sie unverändert destillirbar ist, ungezwungen zu erklären, da man an Oxybenzoësäure u. s. w. Analoga hat, während Carboxyl und Hydroxyl zugleich enthaltende Derivate der Fettsäurereihe leicht sich unter Anhydridbildung zersetzen. Auf nahe Beziehung zur Brenzschleimsäure deutet jedenfalls die Abstammung aus Kohlehydraten, aus denen bekanntlich jene, sei es durch das Zwischenproduct Furfurol, sei es durch den Weg der Schleimsäure ebenfalls gebildet wird. In der That haben Limpinricht und Delbrück \*\*) eine Säure  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  aus Brenzschleimsäure erhalten, jedoch wenig darüber mitgetheilt \*\*\*).

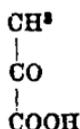
Will man diese immerhin etwas ungewöhnliche Lagerung nicht gelten lassen, so muß man die Hydroxylgruppe fallen lassen und zur Aceton- oder Aethylenoxydlagerung des Sauerstoffatoms greifen. Wegen der geringen Verbindbarkeit mit Säuren (welche wir übrigens noch näher prüfen werden) geben wir einstweilen der Acetonlagerung den Vorzug, so

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 211.

\*\*) Diese Annalen **105**, 277.

\*\*\* Bei Bildung von Carboxyl haltenden Säuren aus Kohlenhydraten, welche nur Hydroxyl enthalten, bleibt nur übrig, wie Baeyer (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 72 ff.) es gethan, Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff eines anderen Kohlenstoffatoms (unter successiver Abspaltung von H und OH) anzunehmen, bis  $\text{C}(\text{OH})^3$  und hieraus COOH entstanden ist. Giebt man solche Hydroxylwanderung zu, so hat die Bildung einer Säure  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  aus Levulose oder einem vielleicht erst entstandenen Körper  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^5$  nichts Auffallendes mehr. (Siehe Fittig, Constitution der Kohlenhydrate, Tübingen 1871, 25; Buttlerow, diese Annalen **174**, 125).

dafs die Levulinsäure zur Homologen der Brenztraubensäure wird, falls letztere



ist \*).

Schliesslich sei erlaubt, noch einmal auf die Zahlen hinzuweisen, welche die Ca-Bestimmungen in den mittelst Aetzkalk erhaltenen amorphen Verbindungen ergeben haben. Unsere Zahlen stimmen am einfachsten mit Ca-Salzen, welche sich von Kohlenhydraten  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  (oder einem Vielfachen) ableiten; denn die mit überschüssigem Kalk erhaltene Verbindung gab 17,96 und 18,05 pC. Ca und 7,91 pC.  $\text{H}^2\text{O}$ , während  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^5 \cdot \text{Ca} + \text{H}^2\text{O}$  18,35 pC. Ca und 8,26 pC.  $\text{H}^2\text{O}$  verlangt, und die nach dem Behandeln mit Kohlensäure erhaltene Verbindung lieferte statt der für  $(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^5)_2\text{Ca} + 2\text{H}^2\text{O}$  berechneten 10,05 pC. Ca und 9,05 pC.  $\text{H}^2\text{O}$ , 10,57 pC. Ca und 11,95 pC.  $\text{H}^2\text{O}$ . Auf ganz analoge Formeln, nämlich  $(\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^5)_2\text{Pb}$  und  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^5 \cdot \text{Ba} + 2\text{H}^2\text{O}$  kommt man beim Umrechnen besonders der von Peligot (a. a. O. S. 67) gefundenen Zahlen der glucinsäuren Salze \*\*). Weniger stimmen die Mulder'schen Resultate und gar nicht die von H. Reichardt (a. a. O.) erhaltenen mit dieser einfacheren Formel.

Ob dies zufällige Uebereinstimmung ist, oder ob unter Umständen aus Traubenzucker mit Kalk Dextrin oder Gummi sich zurückbilden und somit in die Reihe der Kohlenhydrate, den gewöhnlichen Umwandlungen entgegen, ein aufsteigender Schritt gethan ist, muß nähere Untersuchung ergeben.

Agricultur-chemisches Laboratorium in Göttingen, Ende September 1874.

\*) Hiergegen spricht freilich der für eine Differenz von  $2 \times \text{CH}^{\text{a}}$  etwas hohe Unterschied der Siedepunkte.

\*\*) Siehe Gerhardts, *Chimie organ.* 2, 568. Nach H. Reichardt ist indeß noch Saccharumsäure darin enthalten.