

weisse Nadelchen eines schwefelsauren Salzes aus. Dasselbe ist sehr schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure, dissociirt leicht mit reinem Wasser und gehört demnach einer schwachen Base an. Die Letztere wird erhalten, wenn das Salz mit Ammoniak übergossen und mit Aether extrahirt wird; auch durch blosses Schütteln mit Aether und Wasser wird eine ätherische Lösung der freien Base erhalten.

Dieselbe erstarrt nach dem Verdunsten des getrockneten Aethers zu einer weissen Krystallmasse, die bei 112° schmilzt.

Die Base liefert ein Chromat und in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid ein schwer lösliches Platindoppelsalz. Sie ist daher wohl als das erwartete α - γ -Diphenylchinolin anzusprechen, worauf die Analyse des Platindoppelsalzes stimmt:

Berechnet		Gefunden
für $(C_{21}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		
Pt	19.30	19.21 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und auch auf die Carboxäthyl-derivate der β -Diketone z. B. Benzoylacetessigester ausgedehnt werden.

379. P. Rischbieth: Zur Darstellung der Lävulinsäure.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Verfahren von Tollens zur Darstellung der Lävulinsäure durch Kochen von Rohrzucker mit Schwefelsäure, Abpressen der Huminsubstanz, fortgesetztes Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Destilliren des Rückstandes ist zur Herstellung grösserer Mengen der Säure besonders wegen der erforderlichen grossen Quantitäten Aethers, sowie wegen der geringen Ausbeute (5—6 pCt.) kostspielig und lästig. Spätere Modificationen des Verfahrens von Conrad durch Ersatz der Schwefelsäure durch Salzsäure haben zwar die Ausbeute erheblich zu steigern, doch die Aetherextraction nicht zu eliminiren vermocht.

Zu letzterem Zweck schon früher im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche sind an der Unmöglichkeit, die gebildete Lävulinsäure durch Destillation von dem Rückstande zu trennen, gescheitert.

Da nämlich die bei der Inversion des Rohrzuckers gebildete Lävulose leicht, die Dextrose dagegen schwerer durch Säuren angegriffen wird, so bleibt bei Anwendung verdünnter Säure die Dextrose fast intact und verhindert die directe Gewinnung der aus der Lävulose gebildeten Lävulinsäure durch Destillation, während bei der Verwendung

stärkerer Säure die Dextrose zwar ebenfalls die bezeichnete Umwandlung erleidet, wohingegen die Lävulose unter Verkohlung vollständig zersetzt wird. — Um daher mit Umgehung der Aetherextraction eine ohne weiteres destillirbare Flüssigkeit zu erhalten und so vielleicht auch in der Ausbeute den für die Säurezersetzung der Kohlenhydrate von Conrad und Guthzeit durch Titration ermittelten Werthen näher zu kommen, schien es geboten, von den Glycosen selbst, sei es Lävulose oder Dextrose auszugehen. Da indess reine Dextrose wie Lävulose kostspielig und schwer erhältlich sind, erstere aber leicht aus Stärke durch verdünnte Säuren entsteht, so durfte man erwarten, in letzterer ein passendes Ausgangsmaterial zu finden. — Auch konnte man vielleicht daran denken, die Cellulose durch starke Säuren in der bezeichneten Weise zu spalten.

Ich habe daher, besonders auch, da inzwischen die Lävulinsäure, wie es scheint durch die Initiative einer bekannten Farbenfabrik, Handelsproduct und relativ wohlfeil geworden ist, in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt und bin dabei zu den nachstehend verzeichneten Resultaten gelangt.

Ein erster Versuch, die Cellulose in Form von Sägespänen durch gasförmige Salzsäure bei höherer Temperatur in der bezeichneten Richtung zu zersetzen, schlug fehl. Von der Anwendung concentrirter Schwefelsäure wurde als ziemlich aussichtslos Abstand genommen.

Das Ausgangsproduct aller späteren Versuche bildete die gewöhnliche Kartoffelstärke des Handels, die in üblicher Weise mit mässig verdünnter Salzsäure etwa 20 Stunden in einem geräumigen Kolben mit Steigrohr im Wasserbade erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt wurde dann unter Anwendung einer kräftig wirkenden Presse abgepresst. Versucht man nun, die braune Flüssigkeit unter gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbade von der Salzsäure zu befreien, so tritt unter Abscheidung von Kohle Zersetzung ein. Letztere vermeidet man aber leicht, wenn man die Salzsäure im Vacuum einer Wasserstrahlpumpe im Wasserbade abdestillirt. Das Product bildet dann eine braune syrupartige Flüssigkeit, die in der Hauptsache aus Lävulinsäure besteht und zur Gewinnung derselben alsbald in einem Fractionirkolben der Vacuumdestillation im Oelbade unterworfen werden kann. Zwischen 135 und 150° bei etwa 60 mm Druck geht eine gelblich-braune Flüssigkeit über, die nach dem Erkalten von selbst oder nach Einbringen einer Spur krystallisirter Lävulinsäure vollständig erstarrt und aus fast reiner Lävulinsäure besteht. Bei dieser Destillation leistet ein in die Flüssigkeit gebrachtes Stückchen Zink vortreffliche Dienste. Im Kolben bleibt mehr oder weniger einer zähflüssigen, in der Kälte erstarrenden schwarzen Masse zurück. Bei nochmaliger Destillation im Vacuum erhält man unter minimalem Verlust eine zum weitaus grössten Theile innerhalb weniger Thermometergrade über-

gehende, weingelbe, reine Säure. Ausbeute: 13—14 pCt. der angewandten Stärke.

Da Concentration der Säure, Zeitdauer des Erhitzens u. s. w. von grossem Einfluss auf die Ausbeute sind, möge es erlaubt sein, zur näheren Illustration des Verfahrens einen der angestellten Versuche hier anzuführen.

3 kg gepulverter Kartoffelstärke wurden in 3 Liter Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.1 in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren eingetragen, bis alles zu einem dünnen Syrup gelöst war. Letzterer wurde alsdann in zwei geräumige Kolben gegossen, und diese etwa 20 Stunden mit Steigrohr im stark kochenden Wasserbade erwärmt. Von der ausgeschiedenen Huminsubstanz wurde abgepresst, die Flüssigkeiten zusammen in einem Kolben in's Wasserbad gebracht, und dieser ohne Vorlage direct mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Nach einigen Stunden (nach dem Erkalten des Ableitungsrohres) war Wasser, Salzsäure und Ameisensäure abdestillirt; der rückständige Syrup wurde in einen geräumigen Fractionirkolben gebracht, und im Oelbade im Vacuum die Lävulinsäure abdestillirt. Ausbeute: 390 g = 13 pCt. der Stärke an fester krystallisirter Lävulinsäure. Eine weitere geringe Menge kann man, wenn man will, noch aus dem Pressrückstand durch nochmaliges Auspressen nach Zusatz von heissem Wasser gewinnen. Der Rückstand im Fractionirkolben wird, falls man nicht zu hoch erlitzt hat, von heisser Natronlauge leicht aufgenommen.

Die Methode gestattet ohne erhebliche Mühe und langwierige Operationen, sowie ohne Verwendung von Aether in wenigen Tagen die Darstellung bedeutender Mengen reiner Säure, und sind es nur die Einrichtungen des Laboratoriums, die die Verarbeitung noch grösserer Mengen Stärke auf einmal bald verbieten, während der technische Betrieb in ähnlicher Weise wohl leicht das zeh- und hundertfache würde bewältigen können.

Um schliesslich in aller Kürze noch ein Wort über den Verlauf der Zersetzung bei Innehaltung anderer Verhältnisse zu sagen, so wird bei Anwendung von Salzsäure vom specifischen Gewicht 1.06 noch nach 30 und mehr Stunden Huminsubstanz abgeschieden, der Rückstand im Kolben ist etwas beträchtlicher, die Ausbente nahe dieselbe. Bei der Verwendung stärkerer Säure (specifisches Gewicht 1.13) war der Rest im Fractionirkolben geringer, die Ausbeute jedoch ebenfalls erheblich niedriger (9—10 pCt.).

Obige Versuche wurden im agriculturchemischen Laboratorium des Hrn. Professor Tollens angestellt, und sage ich letztgenanntem Herrn auch an dieser Stelle für seinen Rath und sein Interesse an meinen Arbeiten meinen verbindlichsten Dank.

Göttingen. Agriculturchemisches Laboratorium.