

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 773. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge; hggbn. v. F. B. Ahrens. III. Bd., Heft 4: Ed. Donath & K. Pollak, Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffs und seiner anorganischen Verbindungen. Stuttgart 1898.
- 929. Poulenc, Camille, Les nouveautés chimiques pour 1898. Paris 1898.
- 930. Pick, S., Die künstlichen Düngemittel. 3. Aufl. Wien, Pest, Leipzig 1898.
- 931. Roscoe-Schorlemmer's Kurzes Lehrbuch der Chemie. Von H. E. Roscoe und Alexander Classen. 11. Aufl. Braunschweig 1898.

Der Vorsitzende:
C. Liebermann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

239. J. H. Aberson: Die Aepfelsäure der Crassulaceen.

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. April von Hrn. J. H. van't Hoff.)

1. Historisches.

Nach der Entdeckung der Aepfelsäure durch Scheele untersuchte Braconnot¹⁾ eine Säure, welche er aus Hauswurz (*Sempervivum*) bereitete. Aus der Untersuchung der Salze und aus dem Verhalten der Säure beim Erhitzen schloss er auf die Identität mit der Vogelbeerensäure.

Adolph Mayer²⁾ untersuchte die Assimilation verschiedener Pflanzen und fand, dass die Crassulaceen (wozu auch *Sempervivum* gehört) sich abweichend verhalten. Zur Erklärung dieser Thatsache zieht er die in diesen Pflanzen vorkommende Säure heran. Er glaubt aus seiner Untersuchung schliessen zu können, dass die Säure zwar gleiche Zusammensetzung hat, wie Aepfelsäure, jedoch in den Salzen und als solche Verschiedenheit aufweist, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

¹⁾ Annales de chimie et de physique [2] 8, 149.

²⁾ Landwirtschaftliche Versuchsstationen 1878, 298.

Gewöhnliche Aepfelsäure. Crassulaceensäure¹⁾.

Das neutrale Calciumsalz.

Scheidet sich in der Siedehitze Amorpher Niederschlag, der sich krystallinisch ab.

Das saure Calciumsalz.

Krystallisiert leicht. Niemals krystallinisch erhalten.

Freie Säure.

Ist krystallinisch zu erhalten. Krystallisiert unter gleichen Umständen nicht.

Polarisiert nach links. Polarisiert nach rechts.

Einige Jahre später untersuchte E. Schmidt²⁾ ebenfalls die Säure. Er findet, dass dieselbe das Licht nach links dreht, und dass sie beim Erhitzen keine Fumar- und Malein-Säure bildet, wie Braconnot angiebt. Als merkwürdige Thatsache giebt er an, dass das saure Calciumsalz aus Dunkelpflanzen wohl, aus Lichtpflanzen nicht krystallisiert. Mit Mayer hält E. Schmidt die Säure für ein Isomeres der gewöhnlichen Aepfelsäure, ohne jedoch diese Isomerie näher zu begründen.

E. Aubert³⁾ hält die Crassulaceensäure für gewöhnliche Aepfelsäure. Er stützt seine Behauptung auf eine qualitative Untersuchung (Methode von Dragendorff).

Die vielen Widersprüche und die Möglichkeit, eine Isomerie bei der Aepfelsäure sicher zu stellen, veranlassten mich, eine neue Untersuchung der Säure vorzunehmen.

2. Experimenteller Theil.

A. Die Säure, ihre Salze, Ester und das Amid.

Die Säure. Für die Darstellung der Säure wurden folgende Crassulaceen angewendet:

- I. Bryophyllum calycinum.
- II. Echeveria secunda glauca.
- III. Cotyledon.
- IV. Sempervivum tectorium.
- V. Sedum purpureescens.
- VI. Sedum are.

No. I⁴⁾ enthält die grösste Quantität, aber die Pflanze ist nur im Treibkasten zu ziehen. No. II und V habe ich am meisten für die

¹⁾ Aus Bryophyllum calycinum, einer Fettpflanze.

²⁾ Archiv f. Pharmacie [3], 24, 535.

³⁾ Revue générale de botanique 1890, 369.

⁴⁾ 15 kg Blätter lieferten \pm 35 g Säure.

Bereitung der Säure angewendet, da die Pflanzen beim Gärtner leicht zu haben sind. Jede Crassula-Art liefert die gleiche Säure.

Für die Darstellung der Säure wurden die Pflanzen mit Wasser ausgekocht und nach Abkühlung die Masse ausgepresst; die Reste wurden dann noch zweimal ausgekocht und gepresst. Nach Absetzung von Sand und Pflanzentheilchen wird die Flüssigkeit eingengeengt und, nach Filtration, mit Bleiessig im geringen Ueberschuss vermischt. Der Niederschlag wird auf einem Saugfilter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Das Bleisalz wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die filtrirte Flüssigkeit zu einem dicken Syrup eingedampft. Der Syrup wird mit absolutem Alkohol gekocht; die Aepfelsäure löst sich, während eine pectinartige Substanz ungelöst bleibt. Nach Verdampfung des Alkohols wird die Säure in Wasser gelöst und mit Kalkwasser versetzt zur Entfernung von Spuren Oxalsäure. Das Filtrat von Calciumoxalat wird mit Kalkmilch neutralisiert, das Calciumsalz mit Alkohol präcipitirt. Die wässrige Lösung des Calciumsalzes wird dann mit Bleiacetat gemischt; das Bleisalz abfiltrirt, gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. In den meisten Fällen ist das Filtrat vom Schwefelblei ganz farblos; andernfalls wird die Umsetzung in Bleisalz noch einmal wiederholt. Nach Einengen des Filtrats bildet die Säure einen farblosen Syrup, der, bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet, die Zusammensetzung (CHO) zeigt:

Ber. C 41.4,	H 3.5.
Gef. » 42.8, 41.6, » 3.8, 3.7.	

Die Zusammensetzung der Crassulaceensäure stimmt also vollständig mit derjenigen der Fumar- oder Malein-Säure überein. Sie stellt jedoch, wie aus den nachfolgenden Analysen der Salze hervorgeht, das Anhydrid, wahrscheinlich $C_8H_8O_8$, der eigentlichen Säure, deren Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ entspricht, dar.

Das saure Calciumsalz. Braconnot giebt an, dass er das saure Calciumsalz der Crassulaceen-Aepfelsäure erhalten habe, wenn er den Pflanzensaft mit Schwefelsäure versetzte und vom abgeschiedenen Gyps filtrirte, wonach das Salz neben Gyps auskristallisiert.

Ich habe durch Alkohol präcipitirtes Calciummalat in heißer Salpetersäure gelöst. Nach dem Erkalten waren keine Krystalle ausgeschieden, beim Verdunsten trocknete die Masse firnissartig ein. — Nur einmal erhielt ich schöne Krystalle beim Verdunsten über Schwefelsäure im Exsiccatoren.

Prof. Schröder van der Kolk und Dr. Steger hatten die Güte, die krystallographische Untersuchung auszuführen. Die Krystalle waren optisch isotrop und zeigten die Form des regulären Octaëders (Kantenwinkel $109^{\circ} 1'30''$ und $109^{\circ} 13'30''$ resp. $71^{\circ} 12'13''$ und $70^{\circ} 25'$).

Nach Hagen¹⁾ sind die Krystalle des gewöhnlichen Calciumbimalats rhombische Octaeder.

Eine Elementaranalyse, mit Bleichromat, und eine Kalkbestimmung wiesen auf $(C_4H_6O_5)_2Ca \cdot 6H_2O$:

Ber. C 23.2, H 5.3, Ca 9.7.

Gef. » 23, » 5.6, » 9.8.

Das Baryumsalz. Eine Lösung des normalen Baryumsalzes war während etwa eines halben Jahres im Exiccatore stehen geblieben. Schöne Nadelchen hatten sich gebildet, die bei 110° kein Wasser verlieren und der Formel $C_4H_4O_5Ba$ entsprechen:

Ber. C 17.8, H 1.5, Ba 50.9.

Gef. » 17.9, » 1.6, » 51.0.

Das gewöhnliche Baryummalat enthält dagegen ein Molekül Krystallwasser.

Das Silbersalz. Mit Kali neutralisiert, liefert die Säure beim Versetzen mit Silbernitrat ein amorphes Silbersalz. E. Schmidt fand darin 5 Moleküle Krystallwasser. Nach Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether entsprach meinem Präparate dagegen die Zusammensetzung $C_4H_4O_5Ag_2$:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.

Gef. » 13.8, 13.6, 13.9, » 1.1, 1.2, 1.2, » 62.1, 62.4, 63.2.

Das Bleisalz. Bracconnot gibt an, dass das Bleisalz leicht krystallisiert. Etwa 20 g Säure wurden also in 500 ccm Wasser gelöst, bei etwa 80° mit einer concentrirten Lösung von Bleiacetat im geringen Ueberschuss vermischt und der gebildete Niederschlag abfiltrirt. Nach einem Tage setzen sich an den Wänden des Gefäßes schöne seideglänzende Blättchen und Nadeln ab. Die Analyse dieser Krystalle stimmt vollständig mit den Zahlen für $C_4H_4O_5Pb \cdot 3H_2O$ überein:

0.74 g krystallisiertes Bleisalz verloren bei 110° 0.0965 g Wasser oder 13.1 pCt. (berechnet 13.7 pCt.).

Die Analyse des wasserfreien Salzes stimmt auf $C_4H_4O_5Pb$:

Ber. C 14.2, H 1.2, Pb 61.1.

Gef. » 14.8, » 1.2, » 61.0.

Die Salze weisen mithin auf eine Säure der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$, der Aepfelsäure also, sind jedoch von den gewöhnlichen Malaten verschieden; es wurde auch vergeblich versucht, ein bei der gewöhnlichen Aepfelsäure so gut krystallisirendes saures Ammoniumsalz zu erhalten.

Der Methylester. 30 g bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Säure wurden in wasserfreiem Methylalkohol gelöst und nach der Methode von Anschütz²⁾ esterifiziert. Nach Verdampfung vom

¹⁾ Ann. d. Chem. 38, 1841.

²⁾ Diese Berichte 13, 1176 (1880).

grössten Theil des Alkohols wird die Lösung in Eiswasser ausgegossen und mit Aether extrahirt, die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether verdunstet. Nach Entfernung des Methylalkohols bei 85° und 25 mm Druck, blieben im Destillationskolben 20 g eines gelb gefärbten Oels zurück.

Bei 100° (Paraffinbad 140°) sublimiren prächtige Nadeln im Halse des Destillationskolbens. Die ganze Quantität war nur 0.141 g. Diese Nadelchen schmelzen bei 102°; durch Verseifung mit Kalilauge erhält man durch Ansäuern mit Salzsäure leicht die Krystalle von Fumarsäure, welche nicht schmelzen, aber sich bei 200° verflüchtigen; ihre Lösung gab mit Silbernitrat einen Niederschlag; Brom wurde addirt. Diese Reactionen zeigen mit Bestimmtheit Fumarsäure an.

Nach Entfernung der Krystalle wurde stärker erhitzt. Bei 161° (Paraffinbad 190°, Druck 24 mm) destillirte ein gelbes Oel (8 g). Nachher stieg das Thermometer schnell auf 200°. Das gelbe, bei 161° destillirende Oel wurde fractionirt, die bei 162° und 25 mm Druck übergehende Fraction entsprach der Formel $C_4H_4O_3(CH_3)_2$:

Ber. C 44.4, H 6.2.

Gef. » 44.0, » 6.4.

Es ist der Dimethylester der Crassulaceen-Aepfelsäure.

Das Amid. 3.3 g des obigen Esters wurden, in Alkohol gelöst, mit Ammoniak gesättigt und zugeschmolzen im Wasserbade erhitzt. Nach drei Wochen hatten sich 3 g Krystalle gebildet, der Zusammensetzung $C_4H_4O_3(NH_2)_2$.

Ber. C 36.4, H 6.1, N 21.2.

Gef. » 36.2, » 6.1, » 21.2.

Das Amid ist leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und schmilzt unscharf zwischen 174 und 178° unter Braunfärbung.

B. Die Molekulargewichtsbestimmung.

Da die bis dahin erwähnten Resultate noch die Möglichkeit einer doppelten Molekulargröße, also $(C_4H_4O_5)_2$ zulassen, wurde das Molekulargewicht der Säure im Beckmann'schen Apparat bestimmt:

16.318 g Wasser wurden eingewogen, der Gefrierpunkt bestimmt, und danach 1.6952 g einer Säurelösung zugesetzt, wovon 2.7216 g durch 82.56 ccm $\frac{1}{10}$ n-Baryt gesättigt wurden und deshalb $0.0067 \times 82.56 = 0.55315$ g Aepfelsäure enthielten¹⁾. Die Gefrierpunktsbestimmung lieferte folgendes Resultat:

¹⁾ Dass unter diesen Umständen eine der Formel $C_4H_4M_2O_5$ entsprechende Basenmenge verbraucht wird, geht aus der Zusammensetzung des in derselben Weise, durch Sättigung, erhaltenen Natriumsalzes, $C_4H_4Na_2O_5$, hervor:

Ber. C 27.0, H 2.3, Na 25.8.

Gef. » 27.1, » 2.5, » 25.9, 25.6.

Säurelösung	pCt. Säure (p)	Δt	$M = \frac{18.7 \text{ p}}{\Delta t}$
1.6952 = 1.3507 Wasser + 0.3445 Säure	1.95	0.265	138.
3.4202 = 2.7251 » + 0.6951 »	3.65	0.47	145.
7.3143 = 5.8277 » + 1.4866 »	6.71	0.85	147.

Das gefundene Molekulargewicht ist etwas höher, als das für $C_4H_6O_5$ ohne elektrolytische Spaltung berechnete (134), was dem Vorhandensein einer geringen Menge des Anhydrides, $C_8H_8O_8$, entsprechen kann. Auch die beobachtete, etwas geringe spezifische Drehung (9.2° statt 9.8°) macht, wie später erhellten wird, diese Anwesenheit wahrscheinlich.

Diese Molekulargewichtsbestimmung fand eine willkommene Bestätigung in der elektrischen Leitfähigkeit des Natriumsalzes, welche die Säure als zweibasisch herausstellt, während bei Annahme der doppelten Formel auf vierbasisch zu schliessen wäre.

Dr. E. Cohen in Amsterdam hatte die Güte, die Leitfähigkeitsbestimmung auszuführen, für welche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Bekanntlich muss für die Bestimmung der Basicität eine $\frac{1}{32}$ äq. normale und $\frac{1}{1024}$ äq. normale Lösung untersucht werden.

Für die $\frac{1}{32}$ äq. normale Lösung wäre $\frac{1}{2} \times \frac{1}{32} \times \frac{178.14}{10} \text{ g} = 0.2783 \text{ g}$

Natriumsalz pro 100 ccm Lösung abzuwägen. Wegen der grossen Hygroscopicität wurde das Salz in ein trocknes Röhrchen übergeführt und so 0.2876 g abgewogen.

Für die $\frac{1}{32}$ normale Lösung wurde diese Substanzmenge auf $\frac{0.2876}{0.2783} \times 100 = 103.34 \text{ ccm}$ gebracht, nachdem das Kölbchen im Thermostat die Temperatur angenommen hatte.

Für die Bereitung der $\frac{1}{1024}$ äq. normalen Lösung wurden 25 ccm der $\frac{1}{32}$ äq. Lösung in einen 800 ccm Kolben gebracht und im Thermostaten zum Theilstrich angefüllt. Die Leitfähigkeitsmessung geschah nach der Methode von Kohlrausch. Die $\frac{1}{32}$ äq. normale Lösung lieferte $\mu_{32} = 79.98$. Die $\frac{1}{1024}$ äq. normale, unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des benutzten Wassers, $\mu_{1024} = 98.84$.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich:

$$\frac{\mu_{1024} - \mu_{32}}{9.5} = \frac{98.84 - 79.98}{9.5} = 1.98.$$

Nach Ostwald entspricht die so erhaltene Zahl der Basicität, welche also im vorliegenden Falle gleich 2 ist und auf die einfache Formel $C_4H_6O_5$ hinweist.

C. Die Constitutionsbestimmung.

5 g Aepfelsäure wurden mit Jodwasserstoffsäure, Jod und rothem Phosphor eingeschmolzen und 100 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Einengen, Filtriren und Verdünnen wurde der Röhreninhalt

mit Kalkmilch neutralisiert und nach Abfiltriren des Calciumphosphates zur Trockne gedampft. Durch Ansäuern mit Salzsäure schied sich sehr wenig Bernsteinsäure ab. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst. Nach Verdunsten des grössten Theiles des Wassers bildete sich eine weisse Krystallmasse. Diese wurde auf Filtrirpapier gebracht und neben Wasser unter eine Glocke gestellt. Eine kleine Menge zerfloss, der Rest bildete eine trockne Krystallmasse, die nach Waschen mit Aether den Schmelzpunkt der Bernsteinsäure 186° zeigte. Auch die Analyse deutete auf die Formel $C_4 H_6 O_4$:

Ber. C 40.7, H 5.1.
Gef. » 40.2, » 5.4.

Die Crassulaceen-Aepfelsäure hat demnach bei der Formel $C_4 H_6 O_4$ eine normale Kohlenstoffkette, was, bei Berücksichtigung der zweibasischen Natur, zur Constitutionsformel



führt.

D. Vergleich mit der gewöhnlichen Aepfelsäure.

Die optische Drehung. Während Mayer mittheilt, dass die Crassulaceensäure rechts dreht, beobachtet Schmidt Linksdrehung an derselben. Beide haben Recht, wie aus den nachfolgenden Beobachtungen hervorgeht.

Ich habe die specifische Drehung mit einem Halbschattenapparat von Laurent bei 15° bestimmt. Der Säuregehalt wurde durch Titirung mit $Ba(OH)_2$ ermittelt.

Das Ausgangsmaterial enthielt 7.3 g Säure in 549 g Lösung. Das specifische Gewicht der Lösung bei 15° war 1.0073, die Drehung im 5 dm-Rohr 0.63° rechts; daraus folgt:

$$[\alpha]_D = \frac{549 \times 0.63}{5 \times 7.3 \times 1.0073} = + 9.4.$$

533.96 g dieser Lösung wurden bis 47.3 g eingeeengt, welche Lösung bei 15° im 5 dm-Rohr 4.75° rechts drehte; das spec. Gewicht bei 15° war 1.0723, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{47.3 \times 4.75}{5 \times 7.1 \times 1.0723} = + 5.9.$$

Hierauf wurde die ganze Flüssigkeit sorgfältig gesammelt, bis zur Syrupconsistenz abgedampft und nach Abkühlung in Wasser gelöst. In einem Rohr von 2 dm dreht die Lösung 2° links. Spec. Gewicht 1.0735 bei 15° . $[\alpha]_D = - 6.1$. Nachdem das Rohr einen Tag bei Zimmertemperatur gestanden hatte, war die Drehung $- 0.96^{\circ}$, deshalb $[\alpha]_D = - 2.9$. Nach weiteren vier Tagen war die Drehung auf $- 0.2$ gesunken; $[\alpha]_D = - 0.7$. Nach acht Tagen wurde das Licht noch etwas nach links abgelenkt. Wie aus dieser Untersuchung hervorgeht, ändert sich die Drehung von links nach rechts. Um den Uebergang von links- in rechts-drehende Säure zu beschleunigen, wurde

eine Quantität Flüssigkeit (gleich 5 g Säure) am Rückflusskühler mit etwa 100 ccm Wasser während 10 Stunden gekocht. Nach Abkühlung wurde die Lösung auf 100 ccb verdünnt und polarisiert. In einem Rohr von 5 dm lenkte diese Lösung das Licht 1.99° nach rechts ab, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 1.99}{5 \times 5} = + 7.96.$$

Die ursprüngliche Rechtsdrehung erhält man auch durch Kochen mit Natronlauge, Umwandlung in Bleisalz und Zersetzung des letzteren durch Schwefelwasserstoff.

Eine andere Probe der Säure (6.45 g dieser Lösung neutralisierten 71.07 ccb $\frac{1}{10}$ n-Ba(OH)₂, deshalb enthielt 1 g Lösung 73.82 mg Säure), hatte ein spec. Gewicht bei 15° von 1.0828 und drehte in einem 4 dm-Rohr 3.01° rechts, deshalb:

$$[\alpha]_D = \frac{3.01 \times 100}{4 \times 7.62} = + 9.8.$$

74.37 g dieser Lösung, enthaltend 5 g Säure, wurden im Vacuum eingengt zu 31.238 g; nach einigen Tagen wurde polarisiert. Spec. Gewicht bei 15° 1.0559, die Drehung im 2 dm-Rohr 3.66 rechts; wonach:

$$[\alpha]_D = \frac{31.238 \times 3.66}{2 \times 5.5 \times 1.0559} = + 9.8.$$

Unter diesen Umständen ändert sich die Drehung beim Verdampfen nicht. 30.228 g der vorigen Lösung wurden zur Hälfte verdampft und darauf in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gestellt. Nach einigen Tagen wog die Masse 5,86 g, sie wurde in 39.9 g Aceton gelöst, welche Lösung im 5 dm-Rohr 2.1° links drehte.

Der Aceton wurde verdampft und der Rest bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Bei 110° ist die Masse dickflüssig, bei Zimmertemperatur hart.

4.825 g des etwas gebräunten Restes wurden in Aceton gelöst. Die Lösung wog 38.58 g, das spec. Gewicht war 0.858, sie drehte im 2 dm Rohr 8.5° links.

Die spezifische Drehung ist:

$$[\alpha]_D = \frac{8.5 \times 38.585}{4.825 \times 0.8589 \times 2} = - 39.5.$$

Das Verhalten der Säure gegen polarisiertes Licht beweist, dass sie weder die gewöhnliche Aepfelsäure, noch die Säure von Bremer ist. Diese beiden Substanzen haben nach Landolt, Guye und Bremer eine spezifische Drehung von 5.8°.

Eine merkwürdige Thatsache ist die Änderung der rechtsdrehenden Säure in eine stark linksdrehende Substanz. Prof. Wisslicenus hat ein gleiches Verhalten gefunden bei der rechtsdrehenden Milchsäure, wo es mit der Anhydridbildung zusammenhängt; dasselbe ist offenbar auch bei unserer Säure der Fall.

Das Kalium- und Natrium-Salz der Crassulaceensäure sind linksdrehend.

Trockne Destillation. Ueber das Verhalten der Säure beim Erhitzen machen Schmidt und Braconnot sehr verschiedene Angaben. Ersterer theilt mit, dass sich die Säure bei $170-180^{\circ}$ unter Braunfärbung zersetzt, ohne dass Fumarsäure unter den Zersetzungsp producten nachgewiesen werden konnte. Letzterer dagegen schliesst aus den Destillationsproducten auf die Identität mit gewöhnlicher Aepfelsäure. Dieselbe geht bekanntlich beim Erhitzen auf 140° ganz, beim schnellen Erhitzen auf 180° zu etwa 80 pCt. in Fumarsäure über, während im letzteren Fall 20 pCt. als Aepfelsäure auftreten.

Um diesen Punkt aufzuklären, habe ich den Versuch wiederholt und gefunden, dass bei trockner Destillation drei Vorgänge nebeneinander stattfinden:

1. der Hauptsache nach destillirt die Säure als solche oder vielmehr als Anhydrid über;
2. ein geringerer Theil verwandelt sich in Fumar- und Malein-Säure;
3. schliesslich zerfällt eine kleine Menge unter Bildung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Aldehyd, etwa entsprechend:



Bei der Destillation unter verminderterem Druck treten die ersten beiden Umwandlungen ganz in den Vordergrund. Erhitzt man im Vacuum (14 mm Druck) bei 220° im Paraffinbade, so treten unter Gasentwicklung zunächst schöne Nadelchen, dann ein gelbes Oel, schliesslich die charakteristischen Krystalle von Fumarsäure auf.

Durch die Wasserstrahlluftpumpe konnte der Druck auf 18 mm gehalten werden. — Die Destillation von 7 g Säure fand in 15 Minuten statt.

Die Maleinsäure wurde durch Kochen mit CuCO_3 ¹⁾ von der Aepfelsäure abgeschieden, nach Zersetzung des maleinsauren Kupfers durch Schwefelwasserstoff erhielt ich etwa 1 g Säure mit einem Schmelzpunkt von 141° , daher Maleinsäure.

Das grüne Filtrat wurde durch Kochen mit Kalilauge zersetzt, mit Salpetersäure neutralisiert und mit Silbernitrat gemischt.

0.1688 g des entstandenen Niederschlags lieferten 0.1037 g Silber oder 61.7 pCt. statt 62.07 für äpfelsaures Silber. An dieser Crassulaceen-Aepfelsäure wurden etwa 4 g zurückgewonnen.

Es war nothwendig zu prüfen, ob gewöhnliche Aepfelsäure, auf oben beschriebene Weise destillirt, nur Fumar- und Malein-Säure lieferte; 10.5 g Aepfelsäure wurden deshalb bei 100° im Vacuum getrocknet. Nachdem ein Druck von 13 mm erreicht war, wurde der Destillationskolben in ein Paraffinbad von 210° gestellt. Der Apparat wurde geschlossen, um das Entstehen von Gasen nachzuweisen. Nach einer

¹⁾ Tanatar, diese Berichte 27, 1365.

kleinen Steigung des Manometers destillirte Wasser, dann Maleïnsäure-Anhydrid. Nach 12 Minuten zeigten sich Fumarsäure-Krystalle im Halse des Destillationsgefäßes. Die Temperatur des Paraffinbades war 230°.

Nach Erkalten des Apparates war der Druck 13 mm. Es bildeten sich mithin keine Gase, wie bei der Crassulaceensäure.

Die Fumarsäure wog 7 g. Theoretisch müssten 9.1 g an Fumar- und Maleïn-Säure entstehen. Es bilden sich also 77 pCt. der Theorie an Fumarsäure. Dieses ist ganz in Uebereinstimmung mit der Untersuchung von H. J. van't Hoff¹⁾.

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Kupfer gekocht. Nach dem Erkalten war das Filtrat nur wenig grün gefärbt; das Kupfer wurde durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Flüssigkeit liess nach dem Verdunsten nur sehr wenig feste Substanz zurück. Mikroskopisch konnte durch die blauen Krystallchen von maleïnsaurem Kupfer diese Säure nachgewiesen werden. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die gewöhnliche Aepfelsäure unter gleichen Umständen nicht destillirt.

Die Crassulaceensäure ist ohne Zweifel als das Anhydrid $C_8H_8O_3$ überdestillirt. Da die Trennung desselben von Fumar- und Maleïn-Säure nur durch Kochen mit Kupfercarbonat stattfinden konnte, habe ich diesen Punkt nicht näher aufklären können. Da aber die Säure bei 100° in das Anhydrid übergeht, destillirt sie zweifelsohne in dieser Form über.

Beim Erhitzen unter Atmosphärendruck wurde die Temperatur mittels Victor Meyer'schem Luftbade regulirt und durch den Destillationskolben Wasserstoff geführt.

Bei 136° (siedendes Xylo) bildet sich nur Wasser; bei 180° (Anilindampf) entstanden in der Vorlage Krystalle und eine gelbe Flüssigkeit und nach achtstündigem Erhitzen waren von 4.6 g Säure 3.2 g übergegangen. Der austretende Wasserstoff trübe Kalkwasser. Das erhaltene Destillat wurde zur Entfernung des flüssigen Theils mit Chloroform ausgeschüttelt; die übrig gebliebenen 0.123 g Krystalle verflüchtigten sich bei 200—220° ohne Schmelzung; sie lieferten mit Silbernitrat ein schwer lösliches Salz, was alles auf Fumarsäure wies, wie es auch die Analyse bestätigte:

Ber. C 41.4, H 3.5.

Gef. » 41.5, » 3.8.

Bei einer zweiten Operation bei 180° mit 6.33 g Säure blieben nach acht Stunden 3.04 g zurück, welche durch das Silbersalz ($C_4H_4O_3Ag_2$) als Crassulaceen-Aepfelsäure charakterisiert wurden:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.

Gef. » 13.9, » 1.2, » 62.5.

¹⁾ H. J. van't Hoff, Rec. trav. chim. 4—30 (1885).

Es hatten sich 0.405 g Kohlensäure gebildet, und der Chloroformauszug des Destillats hinterliess von Flüssigkeit getrübte Krystalle, welche, unlöslich in Chloroform, aus Aether sich umkristallisiren liessen und dann durch den Schmelzpunkt (130°), als lösliches Silbersalz, unlösliches Baryumsalz und durch die Analyse als Maleinsäure charakterisirt wurden:

Ber. C 41.4, H 3.2.
Gef. » 41.4, » 3.9.

Im Destillat war also wohl diese Säure als Anhydrid vorhanden und zwar in flüssiger Mischung mit dem Anhydrid der Crassulaceensäure; denn als das ganze Destillat nach dem Kochen mit Kupfercarbonat und Abfiltriren in der Kälte von den unlöslichen Kupfersalzen der Malein- und Fumar-Säure getrennt war, blieb äpfelsaures Kupfer gelöst zurück. — Das dunkelgrün gefärbte Filtrat wurde in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde im Exsiccator über Schwefelsäure langsam verdunstet. Es bildeten sich lange, nadelförmige, grüne Krystalle. Der andere Theil wurde durch Schwefelwasserstoff entkupfert, das Filtrat eingeengt, mit Kalilauge neutralisiert und durch Silbernitrat das Silbersalz präcipitirt. Es enthielt 59.6 pCt. Silber. Durch Lösen in heissem Wasser, Filtriren und Versetzen mit Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, der exsiccatorisch bei der Verbrennung die Zahlen für $C_4H_4O_5Ag_2$ lieferte.

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.0.
Gef. » 13.7, » 1.5, » 61.9.

Zum Nachweis des Aldehyds wurde bei dieser Operation ein U-Rohr mit $NaHSO_3$ eingeschaltet, nach der Destillation die Bisulfatlösung mit Soda destillirt und das Destillat in Wasser aufgefangen. Einige Tröpfchen lieferten mit einer alkalischen Silberlösung einen schönen Silberspiegel. Der Rest wurde mit Chromsäure und Schwefelsäure am Rückflusskühler oxydiert. Nach der Destillation konnte im Destillat leicht die Essigsäure mikroskopisch mit Uranyl-Magnesiumnitrat erkannt werden. Kohlensäure und Aldehyd sind Zersetzungspoducte der Äpfelsäure. Z. B. kann durch Abspaltung von Kohlensäure Bildung von Milchsäure stattfinden und durch Zersetzung der letzteren Aldehyd und Kohlenoxyd entstehen.

Bei einer erneuten Erhitzung wurden die Destillationsprodukte mittels eines trocknen Kohlensäurestromes durch eine salzaure Kupferchloridlösung geführt. Durch Auskochen des Kupferchlorurs wurden 30 ccm Gas erhalten, das gebildete Gas brannte mit weniger blau gefärbter Flamme als Kohlenoxyd. Vielleicht war es Kohlenoxyd, aber ganz sicher ist es nicht.

Die Uebereinstimmung und die Verschiedenheit der isomeren Äpfelsäuren sind am besten aus der tabellarischen Uebersicht zu ersehen.

Vogelbeerensäure.

Kann krystallisiert erhalten werden.

Giebt leicht ein saures Calciumsalz.

Giebt sehr leicht ein krystallisiertes saures Ammoniumsalz.

Bildet bei Esterificirung leicht Fumarsäureester (Anschütz).

Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach links ab. In Acetonlösung ebenfalls nach links.

Die überwiegende Zahl der Salze dreht rechts.

Die Säure bildet keine lactonartigen Anhydride.

Durch trockne Destillation entstehen nur Fumar- und Malein-Säure.

Durch Reduction mittels Jodwasserstoff entsteht Bernsteinsäure.

Das normale Calciumsalz setzt sich beim Kochen krystallinisch ab, bei Abkühlung löst es sich nicht.

E. Condensationsproduct der Säure.

Methylderivate. Ganz anfangs¹⁾ wurde schon erwähnt, dass beim Trocknen auf 100° die Crassulaceensäure, welche der Formel C₄H₆O₃ entspricht, ein Anhydrid, C₄H₄O₄, oder wahrscheinlich C₈H₈O₈ bildet, welche Umwandlung von Zeichenumkehr in der optischen Drehung begleitet ist.

Bei Darstellung der Ester wurden dann Derivate dieses Anhydrids oder Condensationsproducts erhalten und so trat, nachdem der Methyl-ester bei 160° abdestillirt war, bei 210° eine zweite krystallinische Fraction auf. Wenig löslich in Aether, Chloroform und Benzol, lässt dieselbe sich aus Alkohol umkrystallisiren, schmilzt bei 102° und entspricht exsiccatortrocken der Formel C₈H₆O₈(CH₃)₂.

Ber. C 46.2,

H 4.6.

Gef. » 46.2, 45.9, 46.4, 46.2, 46.1, » 5, 5.1, 4.9, 4.8.

Das Molekulargewicht wurde mit Aceton nach der Methode der Siedepunktserhöhung ausgeführt.

12.05 g Aceton.

Crassulaceensäure.

Krystallisiert nicht.

Giebt schwer ein saures Calciumsalz.

Giebt kein saures Ammoniumsalz.

Giebt leicht Ester, aber keinen Fumarsäureester.

Lenkt in verdünnter wässriger Lösung die Polarisationsebene nach rechts. Dreht nach Trocknen und Lösung in Aceton stark nach links.

Die Salze drehen links.

Die Säure bildet lactonartige Anhydride wie die Milchsäure.

Durch trockne Destillation entsteht eine kleine Menge Fumar- und Malein-Säure, der grösste Theil destillirt als Anhydrid über; auch findet eine Zersetzung statt, wodurch CO₂, etwas CO und Aldehyd gebildet werden.

Durch Reduction mittels Jodwasserstoff entsteht Bernsteinsäure.

Das normale Calciumsalz fällt beim Kochen amorph aus, beim Erkalten löst es sich leicht.

¹⁾ S. 1434.

Gramm Ester	Procent-Gehalt (p)	Erhöhung (Δt)	$M = 16.7 \frac{p}{\Delta t}$
0.2012	1.67	0.111	251
0.4162	3.45	0.231	249
0.8614	7.15	0.420	284
0.9826	8.15	0.507	268

Das Molekulargewicht von $(C_8H_6O_8)(CH_3)_2$ ist 260. Der Ester addirt kein Brom, wirkt nicht auf Acetyl- oder Benzoyl-Chlorid ein, enthält also wahrscheinlich keine Doppelbindung oder Hydroxylgruppen.

Verschiedene Reactionen auf Aldehyd- und Keton-Gruppen, wie alkalische Silberlösung, entfärbte Fuchsinlösung, Diazobenzolsulfosäure, Phenylhydrazin, Hydroxylamin waren ohne Erfolg; deshalb sind Carbonylgruppen abwesend.

Die Verseifung des Esters lieferte folgendes Ergebniss:

1 g Ester wurde während einiger Stunden am Kühler mit einem Ueberschuss von KOH gekocht; die Lauge durch Essigsäure neutralisiert, die Säure als Bleisalz niedergeschlagen, das sorgfältig abgewaschene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Entfernung von Schwefelblei wurde die Säure neutralisiert und ein Ueberschuss von Silbernitrat zugesetzt. Das Silbersalz wurde im Vacuumexsiccatore über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Eine Verbrennung ergab ein auf $C_4H_4O_5Ag_2$ stimmendes Resultat:

Ber. C 13.8, H 1.2, Ag 62.

Gef. » 13.6, » 1.2, » 62.

Die Säure. Für die Ueberführung des Dimethylesters in Säure ist ein anhaltendes Kochen nothwendig, wie folgender Versuch zeigt:

Ein Gramm Ester wurde auf dem Wasserbade mit Wasser erwärmt und die gebildete Säure wurde durch verdünnte Kalilauge neutralisiert. Wenn die Flüssigkeit nach 10 Minuten noch alkalisch war, wurde sie mit einem Tröpfchen Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat präcipitirt. Der gebildete Niederschlag wurde im Vacuum getrocknet. Das Silbersalz ist in siedendem Wasser löslich, beim Abkühlen scheidet sich das Salz in feinen, mikroskopischen Nadelchen aus. Die Analyse lieferte folgende auf $C_8H_7O_9Ag_3$ weisende Werthe:

Ber. C 16.9, H 1.2, Ag 56.7.

Gef. » 17.2, » 1.8, » 56.9, 56.9.

Wird die Säure aus dem Bleisalz frei gemacht, so bildet sie einen farblosen Syrup, welcher nach drei Monaten im Vacuumexsiccatore über Schwefelsäure grösstenteils in eine Krystallmasse verwandelt war. Die Analyse der auf einer Thonplatte möglichst von anhaftender Flüssigkeit befreiten und bei 100° getrockneten Substanz stimmt auf $C_8H_8O_8$:

Ber. C 41.4, H 3.5,

Gef. » 41.1, » 3.8,

während die nach der Siedemethode in Aceton ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung für die nicht ganz trockne Säure zu dem Werth 196 führte (ber. 232).

Ein Gramm dieser Säure, in absolutem Alkohol gelöst, gab mit einer Lösung von 2.5 Gramm Silbernitrat in absolutem Alkohol keinen Niederschlag. Mit alkoholischem Ammoniak, in berechneter Menge, entstand dann ein Silbersalz, das, mit Alkohol gewaschen und im Vacuumexsiccatore getrocknet, der Zusammensetzung $C_8H_6O_8Ag_2$ entsprach:

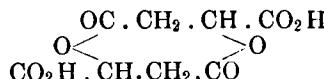
Ber. C 21.5, H 1.3, Ag 48.4.
Gef. » 21.3, 21.1, » 1.4, 1.4, » 48.6, 48.1.

Aepfelsäure aus Vogelbeeren in derselben Weise behandelt, gibt das normale Silbersalz (61.3 pCt. Ag gef., 62 pCt. ber.).

Unter Zugrundelegung der Formel:



für die Crassulaceensäure, ist das beschriebene Anhydrid, das wir als Malid bezeichnen wollen, wahrscheinlich entsprechend:

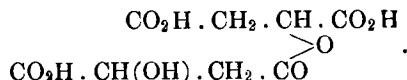


zusammengesetzt. Dies entspricht der zweibasischen Natur, sowie der Thatsache, dass der Methylester weder Brom addirt noch auf Chloracetyl wirkt und auch keine Keton- oder Aldehyd-Reaktionen zeigt.

Wird dies Malid bei Anwesenheit von Wasser mit Silbernitrat in Silbersalz verwandelt, so entsteht das schon früher erwähnte $C_8H_7O_9Ag_3$, wie die Analyse eines aus Wasser umkristallisierten Präparates zeigte:

Ber. C 16.8, H 1.2, Ag 56.1.
Gef. » 16.9, » 1.2, » 56.8.

Die diesem Salz zu Grunde liegende Säure entspricht dann wahrscheinlich der Constitution:



Aethyl derivat. Wird die bei 110° getrocknete Crassulaceensäure mit absolutem Alkohol behandelt, ganz wie es bei der Darstellung des Methylesters beschrieben wurde, und das so resultirende Product im Vacuum (30 mm) destillirt, so geht bei $220-250^{\circ}$ die ganze Flüssigkeit über. Die Fraction zwischen $245-250^{\circ}$ entspricht der Zusammensetzung $C_8H_6(C_2H_5)_2O_8$.

Ber. C 50, H 5.6.
Gef. » 50, 50.1, 50.3, » 5.5, 5.5, 5.4.

Die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode, in 15.04 g Benzol, ergab Folgendes:

Substanzmenge (a)	Benzol (b)	Erniedrigung (Δ t)	Mol.-Gew. = $49 \frac{a}{b \Delta t}$
0.2919 g	12.15 g	0.419	281
0.115 »	15.04 »	0.133	281
0.315 »	—	0.354	290
0.682 »	—	0.759	293

Für $C_8H_8(C_2H_5)_2O_8$ berechnet sich 288. Die Ausbeute war 30 pCt. der theoretischen.

Beim Verseifen von 0.8 g Ester mit K_2CO_3 liess sich der gebildete Alkohol vermittelst Jodoformreaction nachweisen. Das Kaliumsalz, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleiacetat gefällt, gab ein Bleisalz (I), das ebenso wie dasjenige, welches nach Filtration durch Fällung mit Alkohol erhalten wurde (II), der Formel $C_4H_4O_5Pb$ entspricht:

$$\begin{array}{lll} \text{Ber. C } 14.2, \text{ H } 1.2, \text{ Pb } 61.1. \\ \text{I. Gef. } \rightarrow 14.1, \text{ " } 1.5, \text{ " } 60.9. \\ \text{II. } \text{ " } \text{ " } 14.1, \text{ " } 1.3, \text{ " } 62.1. \end{array}$$

Die Aepfelsäure muss deshalb aus der Säure $C_8H_8O_8$ durch Wasseraufnahme gebildet worden sein:



1.0185 g Diäthylester, $(C_8H_8O_8)(C_2H_5)_2$, wird in 40.6664 g Benzol gelöst, die Lösung hat 0.8918 spec. Gewicht. In einem Rohr von 5 dm dreht sie die Polarisationsebene des Lichtes 3.37° rechts. Temperatur 18° , hieraus

$$[\alpha]_D = \frac{3.37 \times 41.685}{5 \times 1.018 \times 0.8917} = + 30.9.$$

Eine kleine Quantität Diäthylester wurde mit Wasser während 10 Stunden am Kühler gekocht, die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt. In ein Rohr von 5 dm dreht diese Lösung 2.01° rechts. Durch Titrirung mit Baryhydrat wurde die Säure auf 5.0 g bestimmt (als Aepfelsäure berechnet). Die specifische Drehung ist:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \times 2.01}{5 \times 5} = + 8.04.$$

Der Ester war beinahe ganz in Aepfelsäure übergeführt, da die Drehung der Säure $+ 9.8$ beträgt.

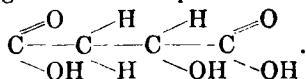
3. Theoretischer Theil.

Aus den Experimenten folgt, dass die Säure der Crassulaceen die empirische Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ hat.

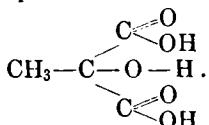
Die Atome können auf drei verschiedene Weisen verbunden werden.

Diese Bindungsweisen können sein:

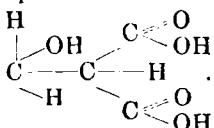
- Wie für die gewöhnliche Aepfelsäure angenommen wird:



- Wie für die α -Isoäpfelsäure:



- Wie für die β -Isoäpfelsäure:



E. Schmidt sagt über die Structur der Crassulaceensäure Folgendes:

Wenn die untersuchte Säure wirklich als eine Aepfelsäure anzusprechen ist, wie man wohl veranlasst sein sollte aus der Zusammensetzung des Calciumsalzes und aus der Zusammensetzung des bezüglichen Silbersalzes zu vermuthen, so stimmt dieselbe mit keiner der bisher bekannten Aepfelsäuren, der $\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$, gewöhnliche Aepfelsäure, $\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$,

säure, und $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, Isoäpfelsäure, überein. Die dritte Aepfelsäure, $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{COOH}$, β -Isoäpfelsäure, ist bisher nicht bekannt.

Da die Isosäuren kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, ist nur die Bindungsweise der gewöhnlichen Aepfelsäure möglich, wie auch aus der Bildung der Bernsteinsäure hervorgeht.

Die gewöhnliche Aepfelsäure ist in drei Isomeren bekannt:

- die linksdrehende Vogelbeerensäure,
- die der unter I. entsprechende rechtsdrehende Säure von Bremer,
- die inactive (spaltbare) Säure.

Diese Isomeren stimmen vollständig überein mit der von van 't Hoff und Le Bel gegebenen stereochemischen Theorie. Die HHrn. van 't Hoff und Wislicenus nehmen an, dass bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen eine freie Rotation um die sie verbindende Achse besteht. Nach Wislicenus wird die chemische Affinitätswirkung eines Atoms nicht vollständig durch die Bindung an ein Kohlenstoffatom erschöpft, sondern kann sich noch auf andere, wenn

auch nicht direct verbundene Atome desselben Moleküls erstrecken. Dadurch wird die Rotation der Kohlenstoffatome beeinflusst werden, wodurch die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich möglichst nähern. Diese Lage wird durch Wislicenus die meist begünstigte genannt; doch wird sie nicht als absolut stabil betrachtet.

Wärmestösse von geringer Intensität werden nur Schwingungen der Systeme, energischere Stöße, welche die richtenden Anziehungen

zu überwinden vermögen, werden Rotationen des einen Systems gegen das andere zur Folge haben. Wenn die Wärmestösse zu wirken aufhören, kehren die Systeme wieder in die begünstigte Lage zurück.

Mehrere Forscher¹⁾ bezweifeln heutzutage die freie Rotation der Systeme um die sie verbindende Achse.

Die Aenderung der Aepfelsäure beim Erhitzen lieferte ein schönes Beispiel für die Theorie. Zwischen 100 — 150° entsteht aus Vogelbeerensäure ausschliesslich Fumarsäure, vollständig übereinstimmend mit der für Aepfelsäure durch Wislicenus angenommenen Configuration. Fig. I.

Durch plötzliches Erhitzen auf 180° wird ein Theil der Moleküle durch Drehung in die weniger bevorzugte Lage, Configuration Fig. II, gebracht, und nun entsteht neben Fumarsäure auch die aus Configuration II sich bildende Maleinsäure.

Ausser der Configuration II wird auch die durch Fig. III dargestellte Configuration gebildet werden können.

In dieser Lage könnte Wasser nicht in der Weise austreten, dass eine doppelte Bindung entsteht; die Anhydridbildung findet deshalb aus zwei Molekülen statt.

Nach Wislicenus sind die Configurationn II und III die weniger bevorzugten; wenn die Ursache ihrer Entstehung aufhört, gehen sie in die stabile Lage Fig. I über.

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 180. — Diese Berichte 23, 2079. — Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 408.

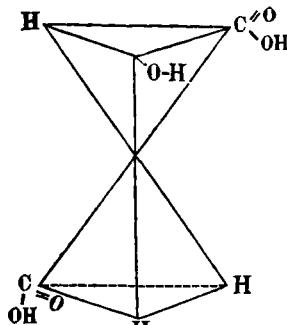


Fig. I.

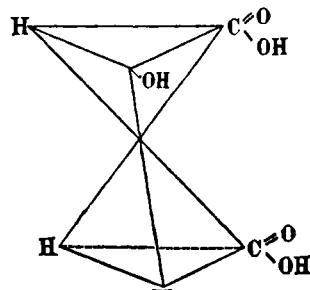


Fig. II.

Nach dieser Vorstellung giebt es nur eine stabile Configuration,
Fig. I.

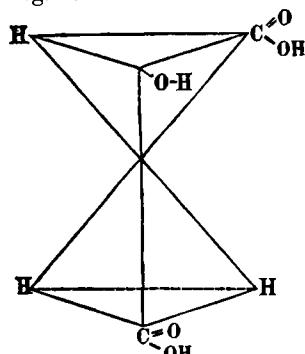


Fig. III.

Die Säure der Crassulaceen ist, wie aus dem experimentellen Theil hervorgeht, eine sehr stabile Verbindung. Durch Erhitzen mit Wasser auf 170° ändert sich die Verbindung nicht, während gewöhnliche Aepfelsäure ganz in Fumarsäure übergeht.

Die Thatsache, dass die Crassulaceensäure die Ebene des polarisirten Lichtes dreht, zwingt anzunehmen, dass die Moleküle der Crassulaceensäure durch eine der obengenannten Configurationn dargestellt wird.

Mit dieser Annahme fällt entweder die freie Rotation um die Verbindungsachse oder die intramolekulare Wirkung der Atome und Atomgruppen. Jedenfalls ist die Voraussetzung, dass die Configuration I die einzige stabile Form vorstellt, nicht festzuhalten.

Auf Grund der im experimentellen Theil mitgetheilten That-sachen leite ich Folgendes ab:

Die Aepfelsäure kann in drei stereoisomeren Formen auftreten, wovon zwei bekannt sind, die Vogelbeerensäure und die Crassulaceensäure; das dritte Isomere ist noch nicht erhalten worden; vielleicht tritt es bei Erhitzung der Vogelbeerensäure vorübergehend auf, geht aber durch Wasserverlust unmittelbar in Maleinsäure über.

Merkwürdig ist schliesslich die Uebereinstimmung zwischen den Änderungen der Crassulaceensäure und der *d*-Milchsäure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

Crassulaceen-Aepfelsäure.

Polarisiert nach rechts. Wird in concentrirter Lösung linksdrehend durch Anhydridbildung.

Durch anhaltende Erhitzung entsteht Malid, eine lacticartige Verbindung.

Die Salze polarisieren links.

Nach vielen erfolglosen Versuchen glaube ich eine Methode zur synthetischen Darstellung der Säure gefunden zu haben.

Wageningen, März 1898. Chemisches Laboratorium der Staats-landwirtschaftlichen Schule.

***d*-Milchsäure.**

Polarisiert nach rechts. Wird in concentrirter Lösung linksdrehend durch Anhydridbildung.

Durch anhaltende Erhitzung entsteht Lactid.

Die Salze polarisieren links.