

schaften, so erwies sich auch nach der krystallinischen Form dieses Salz mit dem soeben beschriebenen Kaliumfluorhyperborat vollkommen identisch.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0.2605 g Sbst.: 59.1 ccm KMnO_4 (1 ccm = 0.000772 g Sauerstoff).

0.3032 g Sbst.: 0.2228 g K_2SO_4 .

0.5936 g Sbst.: 0.6302 g KBFl_4 .

Ber. O (activer) 17.02, K_2O 40.01, B 9.36.

Gef. » 17.13, » 39.7, » 9.26.

Also, wenn auch die Ueberborsäure selbst keine salzartigen Verbindungen mit Metallhyperoxyden giebt, so ist doch die Fluorhyperborsäure, im Stande, Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metallhyperoxydreste ersetzen zu lassen.

Odessa. Universität.

494. H. Erdmann: Ueber Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoides.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]

(Eingegangen am 24. November.)

Nachdem die Untersuchungen von P. Walden¹⁾ die Aufmerksamkeit wieder auf die verschiedenen Formen der natürlichen Aepfelsäure gelenkt haben, dürfte auch ein kurzer Hinweis auf eine sehr verbreitete, aber bisher von den Chemikern wenig beachtete Elaeagnacee am Platze sein, welche Aepfelsäure in grossen Mengen enthält und deren kiloweise Gewinnung mit Leichtigkeit gestatten dürfte: die Hippophaë rhamnoides (Sanddorn).

Bei einem Sommeraufenthalt auf der Nordseeinsel Texel fielen mir die goldgelben, saftigen Beeren, welche dieser die breiten Dünenflächen vollständig bedeckende, bei den Holländern unter dem Namen »duindorn« bekannte Strauch in grossen Massen producirt, dadurch auf, dass sie selbst in ganz reifem Zustande sehr erhebliche Mengen von freier Säure enthalten. Einige Liter orangegelben Saftes waren durch Zerstampfen und Auspressen der Beeren schnell gewonnen und lieferten nach dem Neutralisiren mit Schlemmkreide und Coliren eine nur noch schwach gefärbte Lösung, da der orangegelbe Farbstoff in Oelform mit der überschüssigen Schlemmkreide auf dem Filtertuch hinterblieb.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2706, 2849.

Beim Erhitzen der klaren Lösung bis zum Sieden fiel in sehr reichlicher Menge ein rein weisses, körniges Krystallpulver von den Eigenschaften des äpfelsauren Calciums nieder, dessen Kalkgehalt auf die Zusammensetzung $C_4H_4O_5Ca + 1\frac{1}{2}aq$ hinwies.

1.0331 g Sbst. (lufttrocken): 0.5239 g $CaCO_3$.

$C_8H_{11}O_{13}Ca_2$. Ber. Ca 20.10. Gef. Ca 20.31.

Nach den Angaben von Beilstein¹⁾ sollte man annehmen, dass das äpfelsaure Calcium, in der Kälte durch doppelten Umsatz erhalten, 3 Moleküle Wasser bindet, beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung aber wasserfrei niederfällt. Letzteres ist entschieden nicht richtig; Iwig und Hecht²⁾ fanden bereits, dass das äpfelsaure Calcium auch bei höherer Temperatur sein Krystallwasser sehr festhält, und damit stimmt das Verhalten des von mir aus Hippophaë rhamnoides erhaltenen Salzes vollkommen überein: mein Präparat verlor beim Trocknen bis zur Gewichtsconstanz nur 0.73 pCt an Gewicht. Da Iwig und Hecht das Krystallwasser des äpfelsauren Calciums durch Trocknen nicht bestimmen konnten, stellten sie das Salz auf drei verschiedene Arten her, um den Krystallwassergehalt durch die Kalkbestimmung zu ermitteln. Sie fanden im Mittel 20 pCt.; es ist daher anzunehmen, dass sie ebenfalls ein Salz mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser in Händen hatten.

Durch Umwandlung in Cumalinsäure wurde vollends der sichere Nachweis erbracht, dass das aus Hippophaë rhamnoides erhaltene, in heissem Wasser unlösliche Salz aus äpfelsaurem Calcium bestand. 10 g des Salzes wurden mit einer Mischung aus 20 ccm gewöhnlicher concentrirter und 24 ccm rauchender Schwefelsäure (10 pCt. SO_3) im Kolben mit kurzem Steigrohr auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxyd stattfand und sich Calciumsulfat in Krystallen abschied. Nach Beendigung der Reaction wurde auf Eis gegossen und mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten gelbe Krystalle zurückblieben, welche gegen 200^0 schmolzen und alle Reactionen der Cumalinsäure³⁾ lieferten. Zur näheren Identificirung wurde die Säure in Cumalinsäuremethylester (Schmp. 73^0), in Cumalanilidsäuremethylester und in Oxynicotinsäure übergeführt⁴⁾.

Zur Bestimmung des optischen Drehvermögens wurde das Calciumsalz durch Behandlung mit Ammoniumcarbonat in das Ammoniumsalz übergeführt, 16.77 g dieses Salzes (Molekulargewicht 167.7) zu 100 ccm gelöst und die Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes mittels des Lippich'schen Halbschattenapparates zu -0.289^0 für 10 cm

¹⁾ Handbuch dritte Auflage I, 743.

²⁾ Ann. d. Chem. [1886], 233, 170.

³⁾ Pechmann, Ann. d. Chem. 264, 272.

⁴⁾ Vgl. Erdmann, Chemische Präparatenkunde II, 331.

Flüssigkeitssäule bestimmt; 1 Gramm-Molekül des Ammoniumsalzes dreht also die Ebene des polarisirten Lichtes um 2.89° nach links. Nach Schneider¹⁾ beträgt die Ablenkung für äpfelsaures Ammonium aus Vogelbeeren unter den gleichen Bedingungen -2.94° . Die Aepfelsäure aus Hippophaë rhamnoides ist demnach mit der Säure aus Vogelbeeren identisch.

Nach Ausführung dieser Versuche fand ich eine ältere Notiz von O. L. Erdmann²⁾, welcher einige Gramme getrockneter Beeren von Hippophaë rhamnoides bereits flüchtig untersucht und Aepfelsäure darin vermuthet hat. Diese Säure ist aber nicht die einzige, welche in diesem Saft vorkommt. Als ich die einige Liter betragende Mutterlauge von dem durch Erhitzen ausgeschiedenen äpfelsauren Calcium bis auf ein kleines Volumen eindampfte, entstanden weitere reichliche Abscheidungen von gelblicher Farbe, welche zwar noch äpfelsaures Calcium enthielten, aber vermischt mit dem leicht löslichen Calciumsalze einer neuen Säure. Es ergiebt sich das schon bei der Verarbeitung auf Cumalinsäure durch die sehr viel geringere Ausbeute.

10 g des gelblichen Calciumsalzes ergaben nur 1 g Cumalinsäure, während aus 10 g des oben beschriebenen, durch blosses Erhitzen der Lösung gewonnenen, reinen, äpfelsauren Calciums bei gleicher Behandlung 4 g Cumalinsäure gewonnen wurden. Daraus berechnet sich ein Gehalt des gelblichen Salzes an äpfelsaurem Calcium von nur etwa 25 pCt.

Es wurde nun versucht, aus der letzten braunen, syrupösen Mutterlauge die neue Säure abzuscheiden, was aber durch die reichliche Gegenwart eines Zuckers in dieser Lösung sehr erschwert wurde. Einige Monate sich selbst überlassen, schied die Lauge freilich grosse, glasglänzende Krystalle ab, die sich durch wiederholte Behandlung mit Methylalkohol und mit Aceton von der Mutterlauge ziemlich vollständig trennen liessen, aber im Wesentlichen aus einer Calciumverbindung des Mannits zu bestehen schienen. Es sind in der Literatur mehrere derartige Verbindungen beschrieben, von denen die eine auf ein Molekül Kalk ein Molekül Mannit enthält, beim Umkrystallisiren aber leicht in eine andere übergeht, die auf ein Molekül Kalk 2 Moleküle Mannit enthält. Dementsprechend gaben mir die Analysen des ursprünglichen (übrigens nicht ganz kalifreien) und des umkrystallisirten Productes verschiedene Werthe.

0.1630 g Subst.: 0.1930 g CO_2 , 0.0743 H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Ca}$. Ber. C 32.72, H 5.59.

Gef. » 32.70, » 5.10.

0.1992 g Subst.: 0.2619 g CO_2 , 0.0892 H_2O .

0.1757 g Subst.: 0.0613 g CaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_{12}\text{Ca}$. Ber. C 35.81, H 6.51, Ca 9.96.

Gef. » 35.89, » 5.01, » 10.28.

¹⁾ Ann. d. Chem. 207, 275. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [1852], 55, 191.

Die Analyse ergibt also, dass thatsächlich Kalkverbindungen des Mannits vorliegen. Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure trat dann auch der charakteristische Geruch nach Acrolein auf.

Aus den methylalkoholischen Mutterlaugen dieser Mannitverbindung wurde jedoch durch fractionirte Fällung mit Aceton das Calciumsalz einer Säure erhalten, die, in das Bleisalz verwandelt und mittels Schwefelwasserstoff wieder in Freiheit gesetzt, einen sehr leicht löslichen, stark sauer reagirenden Syrup bildete, der beim längeren Stehen krystallinisch erstarrte. Diese neue Säure schmolz unscharf gegen 150°; zur näheren Untersuchung und Reinigung reichte mein Material nicht mehr aus.

Das Eingangs erwähnte rothgelbe Oel, welches fast die Gesamtmenge des Farbstoffes enthielt, war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und erwies sich als ein fettes Oel¹⁾. Nach dem Behandeln mit concentrirter Natronlauge und Auswaschen mit Kochsalzlösung liess sich der entstandenen Seife durch Petroläther ein rothgelber Pflanzenfarbstoff entziehen.

495. Hans Stobbe: Ueber Condensationen cyclischer Ketone mit Bernsteinsäureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. November.)

Nachdem ich an einer Reihe von Beispielen gezeigt habe, dass sich aliphatische und aromatische Ketone leicht mit Bernsteinsäureester zu γ -disubstituirten Itaconsäuren und zu γ -Alkylenbrenzweinsäuren²⁾, z. B. Benzophenon und Desoxybenzoin, zu Diphenylitaconsäure, $C_6H_5 \cdot C(C_6H_5) : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, und Phenyl-Benzyliden-Brenzweinsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CH(COOH) \cdot CH_2 \cdot COOH$, condensiren lassen, lag es nahe, auch die cyclischen Ketone der gleichen Reaction zu unterziehen.

Ich durfte nach den bei den gewöhnlichen Ketonen gemachten Erfahrungen bei der Einwirkung von Cyclopentanon, C_5H_8O , auf Bernsteinsäureester entweder eine Dicarbonsäure erwarten, in welcher der gesättigte Cyclopentanring durch doppelte Bindung mit dem

¹⁾ Dass die Früchte des Sanddorns ein fettes Oel enthalten, kann nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass dieser Strauch mit dem Oelbaum in manchen anatomischen Details übereinstimmt.

²⁾ Ann. d. Chem. 308, 71, 79.