

# 16. L. Zechmeister und P. Szécsi: Notiz über ein Vorkommen von Fumarsäure und von Inosit.

[Aus dem wissenschaftl. Laborat. der »Chinoïn«, Fabr. chem.-pharm. Produkte A.-G. in Budapest-Ujpest.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1920.)

Gelegentlich einer Versuchsreihe über das Hirtentäschelkraut (*Capsella bursa pastoris*) haben wir aus den alkoholischen Extrakten schöne, schleifsteinförmige Krystalle erhalten, deren Menge 0.14 % des trockenen Drogengewichtes betrug. Die Substanz erwies sich als ein übersaures Kaliumsalz der Fumarsäure, welche in der Familie der Cruciferaen wohl noch nicht beobachtet wurde. Das Salz hat die Zusammensetzung  $2 \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{K} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ; es löst sich in Wasser mit saurer Reaktion und zeigt die bekannte<sup>1)</sup> interessante Dissoziationerscheinung in Neutralsalz und freie Säure; durch Äther läßt sich nämlich reine Fumarsäure der wäßrigen Lösung entziehen, die durch Vergleich mit einem Präparat anderer Herkunft, sowie mittels Überführung in das Silbersalz und in den Methylester leicht identifiziert werden konnte.

Die Fumarsäure wird im Hirtentäschelkraut von einem zweiten, ebenfalls gut krystallisierenden, chemisch indifferenten Körper vom Schmp. 218—219° (unkorr.) begleitet, dessen Analyse die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ergab. Die Verbindung wurde als *i*-Inosit erkannt. Wir isolierten sie aus der wäßrigen Abkochung des Krautes nach einer modifizierten Fällungsmethode mit Bleiacetat; ein ähnlicher Weg wurde bekanntlich von E. Bombelon<sup>2)</sup> zur Bereitung seiner sog. »Bursasäure« beschritten. Die Ausbeute an reinem Inosit betrug nur 0.03 % der getrockneten Droge, wir glauben jedoch, daß diese Zahl durch den wahren Inosit-Gehalt der Pflanze bedeutend übertroffen wird.

Übersaures Kaliumfumarat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{K}_2$ . Das mit 70 proz. Weingeist bereitete Percolat des frisch getrockneten Krautes (1 kg) wurde im Vakuum vom Alkohol befreit, von öligen Ausscheidungen abgehoben und mit Benzol erschöpft. Den durch Einengen der wäßrigen Lösung erhaltenen braunen Sirup (465 g) haben wir dreimal mit Äthylalkohol, sodann mit Methylalkohol gründlich durchgeknetet, bis die Masse zu einem Pulver zerfiel. Die methylalkoholische Lösung wurde bei vermindertem Druck auf dünne Sirupkonsistenz eingedampft. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank war die Masse mit Krystallen des Fumarates durchsetzt, die bei einigen

<sup>1)</sup> Literatur s. bei Th. Sabalitschka, B. 53, 1383 [1920].

<sup>2)</sup> Pharm. Ztg. 33, 53 und 151 [1888].

Ansätzen etwas Kaliumnitrat enthielten. Den Sirup haben wir mit wenig eiskaltem Weingeist aufgenommen und das abfiltrierte Salz aus Wasser umkrystallisiert (1.4 g).

Schleifsteinförmige, zum Teil in Rosetten gruppierte Krystalle, leichtlöslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Der Körper erleidet bis 150° keinen Gewichtsverlust.

0.1142 g Sbst. (zweimal aus Wasser umkrystallisiert): 0.0466 g  $K_2SO_4$ . — 0.1254 g Sbst. verbrauchten 11.71 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{12}H_{10}O_{12}K_2$ . Ber. K 18.43, Äquiv.-Gew. 106.1.

Gef. » 18.30, » 107.1.

Das Salz läßt sich durch Eindampfen einer Fumarsäure-Lösung mit der berechneten Menge Kalilauge leicht bereiten und behält auch bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser seine Zusammensetzung (z. B. gef. 18.39 und 18.21 % K; Äquiv.-Gew. 105.0 und 104.7).

Die Fumarsäure, die durch Ausäthern der ursprünglichen oder der angesäuerten Lösung des natürlichen Salzes gewonnen wurde, schmolz bei 283° (unkorr., in zugeschmolzener Capillare) und zeigte die bekannten Sublimationserscheinungen. Schmp. des rohen Methylesters 99—101° (unkorr.).

0.0153 g Säure verbrauchten 27.05 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH.

$C_4H_4O_4$ . Ber. Äquiv.-Gew. 58.0. Gef. 56.6.

*i*-Inosit. Eine wäßrige Abkochung der Droge (1 kg) wurde mit Bleiacetat gefällt und das Filtrat mit basischem Bleiacetat behandelt, die entstandene Fällung in Wasser suspendiert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entbleit. Die filtrierte Flüssigkeit haben wir sodann im Vakuum zum Sirup eingedickt und mit Weingeist gründlich durchgearbeitet. Aus dem Alkohol schieden sich beim Stehen in der Kälte kurze, farblose Nadeln ab, die, aus verd. Weingeist umkrystallisiert, große, farblose Rosetten bildeten (0.3 g).

24.045 mg Sbst.: 35.140 mg  $CO_2$ , 15.290 mg  $H_2O$ .

$C_6H_{12}O_6$ . Ber. C 39.99, H 6.72.

Gef. « 39.87, « 7.12.

Die Substanz schmolz in Übereinstimmung mit der Angabe von H. Wieland<sup>1)</sup> bei 218—219° (unkorr.). Ein Gemisch mit reinem *i*-Inosit zeigte denselben Schmelzpunkt. Der Körper löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, nicht in Äther. Die wäßrige Lösung schmeckt süß, reagiert neutral, entfärbt Permanganat in Soda; sie reduziert Fehlingsche Lösung nicht, wohl aber eine ammoniakalische Silberlösung (Spiegel). Mit Chlorcalcium und Salpetersäure nach der Vorschrift von E. Salkowski<sup>2)</sup> behandelt, gab 1 mg der Substanz die charakteristische Reaktion auf Inosit (Rosafärbung).

<sup>1)</sup> B. 47, 2084 [1914].

<sup>2)</sup> Vergl. P. Mayer, Bio. Z. 2, 398 [1906].