

hierbei wieder die bei 148° schmelzende Base erhalten, welche nach Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt, sowie Untersuchung der Pikrate und Hydrochloride mit dem Tetrahydro-palmatin identisch war. Auch die Methoxylbestimmung stand mit diesem Ergebnis im Einklang.

0.0713 g Subst. (nach Zeisel): 0.1912 g AgJ.

$C_{17}H_{13}(OCH_3)_4N$. Ber. CH_3O 34.93. Gef. CH_3O 35.43.

Die alkali- und alkalicarbonat-löslichen Fraktionen der beiden untersuchten Drogen verschiedener Provenienz zeigten nach der Methylierung und Reduktion das gleiche Verhalten.

Schließlich hatte Hr. Prof. Leitmeier die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung des Tetrahydro-palmatins und der Hydroverbindungen der methylierten Phenolbasen der Colombo-Alkaloide vorzunehmen, worüber er Folgendes berichtet:

Die Krystalle der drei vorgelegten Substanzen erscheinen unter dem Mikroskop als Rhomboeder. Der spitze Winkel der Rhomboederfläche beträgt im Mittel 46–47°. Bei gut ausgebildeten Krystallen wurde der Winkel zu 46.5° gemessen. Die Krystalle aller drei Präparate sind unbedingt identisch.

327. Hartwig Franzen und Rudolf Ostertag: Über die Nicht-Existenz der Crassulaceen-Äpfelsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. Juni 1922.)

In den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie findet sich bei der Beschreibung der Äpfelsäure immer ein Hinweis, daß in den Crassulaceen eine besondere optisch-aktive Äpfelsäure, die Crassulaceen-Äpfelsäure, vorkommt, deren Eigenschaften in manchen Punkten von denen der *d*- und *l*-Äpfelsäure abweichen. Eine dritte optisch-aktive Form der Äpfelsäure läßt sich aus der stereochemischen Theorie ohne weiteres nicht ableiten, und Alfred Werner widmet ihr deshalb in seinem Lehrbuch der Stereochemie einen besonderen Abschnitt, aus dem hervorgeht, daß der Forscher von der Existenz dieser Säure überzeugt ist.

Werner schreibt: »Welch zahlreiches Material durch die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom zusammengefaßt werden kann, ist im Vorhergehenden zur Genüge nachgewiesen worden; es darf aber nicht verschwiegen werden, daß auch eine Beobachtung vorliegt, welche mit den Folgerungen dieser Hypothese im Widerspruch steht; sie betrifft die Existenz einer dritten aktiven Äpfelsäure, deren Beziehungen zu den beiden anderen Äpfelsäuren nicht vollständig klargelegt sind.

Diese dritte Äpfelsäure, Crassulaceen-Äpfelsäure genannt, ist zuletzt von J. H. ABERSON untersucht worden, nachdem E. SCHMIDT und ADOLF MAYER ihre Verschiedenheit von der gewöhnlichen Äpfelsäure erkannt hatten.

J. H. ABERSON hat sicher festgestellt, daß eine neue Äpfelsäure vorliegt, die im Verhalten folgende Unterschiede von der gewöhnlichen Äpfelsäure zeigt (folgt die Tabelle von ABERSON). Auch die sämtlichen anderen Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure, die von J. H. ABERSON zusammengestellt wurden, lassen an der Existenz dieser dritten aktiven Äpfelsäure keinen Zweifel bestehen. Wenn man die Eigenschaften der Isomeren zusammenfaßt, so erkennt man, daß diejenigen der gewöhnlichen Äpfelsäure den Charakter einer β -Oxy-carbonsäure haben, diejenigen der Crassulaceen-Äpfelsäure den Charakter einer α -Oxy-carbonsäure in auffallender Weise in den Vordergrund treten lassen.

J. H. ABERSON sucht die Isomerie auf stabile Konfigurationen, die infolge beschränkter Drehbarkeit der beiden mittleren Kohlenstoffatome des Äpfelsäure-Moleküls entstehen, zurückzuführen und verdeutlicht sie deshalb durch folgende Formelbilder (folgen die Formeln).«

Soweit ALFRED WERNER. Wenn nun aber wirklich eine besondere Crassulaceen-Äpfelsäure existiert, so muß folgerichtig die Annahme einer freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome fallen gelassen und die Stereochemie, welche sich bisher als absolut sicherer Führer erwiesen hat, auf andere Grundlagen gestellt werden. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes war es wünschenswert, die Frage nach der Existenz der Crassulaceen-Äpfelsäure wieder einmal aufzunehmen, um sie in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden.

Die Unterschiede zwischen der gewöhnlichen und der Crassulaceen-Äpfelsäure sind nach den Untersuchungen von ADOLF MAYER¹⁾, ERNST SCHMIDT²⁾ und J. H. ABERSON³⁾ im wesentlichen die, daß die erste Säure selbst und ihr saures Ammonium- und Calciumsalz gut krystallisieren, während die zweite Säure und die entsprechenden Salze nicht zur Krystallisation zu bringen sind; in einigen Fällen zeigte die Crassulaceen-Äpfelsäure auch noch ein der gewöhnlichen Äpfelsäure entgegengesetztes Drehungsvermögen. Sieht man die Arbeiten über Crassulaceen-Äpfelsäure kritisch durch, dann drängt sich der Verdacht auf, daß die Forscher keine reinen Körper in Händen gehabt haben, denn die angewandten Reinigungsmethoden, wie z. B. mehrmaliges Füllen der Säure als Blei- oder Silbersalz, gewährleiten keineswegs die Entfernung von Begleitstoffen, wie sie doch sicher in den aus Crassulaceen-Preßsäften durch Alkohol oder Bleiacetat erhaltenen Fällungen vorhanden sind.

1) Landw. Vers.-Stat. 21, 298 [1878].

2) Ar. 224, 535 [1886].

3) B. 31, 1432 [1898].

Es liegt also sehr wohl die Möglichkeit vor, daß die abweichenden Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure durch Verunreinigungen bedingt werden.

Für unsere Untersuchungen standen uns 28 kg *Echeveria secunda glauca*, eine Pflanze, die auch sonst schon zur Gewinnung von Crassulaceen-Äpfelsäure gedient hatte, zur Verfügung. Durch Mahlen der Blätter und Auspressen wurden 23.7 l eines schwach gelben, wasserklaren Saftes erhalten. Zunächst galt es nachzuweisen, ob sich aus dem Saft Körper von den Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure und ihrer Salze gewinnen ließen. Durch Alkohol wurde eine Calciumsalz-Fällung erhalten, welche nach Adolf Mayer und nach Ernst Schmidt crassulaceen-äpfelsaures Calcium sein soll. Aus dieser Fällung konnte durch Einwirkung von verd. Salpetersäure unter besonderen Vorsichtsmaßregeln saures äpfelsaures Calcium in geringen Mengen erhalten werden, während äpfelsaures Calcium unter gleichen Umständen sehr gute Ausbeuten an dem gleichen Salz lieferte. Der durch Alkohol erhaltene Calciumsalz-Niederschlag zeigte also Eigenschaften, wie sie dem crassulaceen-äpfelsauren Calcium zukommen sollen.

Die Fällung ist nun aber keineswegs reines äpfelsaures Calcium; sie enthält z. B. recht beträchtliche Mengen Phosphorsäure. Außerdem zeigte ihre wäßrige Lösung auf Zusatz verschiedener Reagenzien ganz andere Fällungserscheinungen als äpfelsaures Calcium; so gab z. B. Quecksilberacetat-Lösung einen dicken weißen Niederschlag, während sich ein solcher in einer wäßrigen Lösung von äpfelsaurem Calcium nicht bildete.

Aus der wäßrigen Lösung des Calciumsalz-Niederschlages wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Extraktion mit Äther die Säure gewonnen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und Verdampfen des Wassers im Vakuum bei einer 60° nicht übersteigenden Außentemperatur wurde ein klarer, zäher Sirup, der auch bei mehrtägigem Stehen im Vakuum über Kali und Schwefelsäure nicht krystallisierte, erhalten. Äpfelsäure, unter gleichen Umständen aus wäßriger Lösung abgeschieden, erstarrte sofort nach dem Abdestillieren des Äthers und des Wassers zu einem farblosen Krystallkuchen. Die aus dem Calciumsalz-Niederschlag gewonnene Säure zeigte also die Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure.

Zur Gewinnung größerer Mengen der Säure schieden wir sie aus dem Preßsaft nach dem von J. H. Aberson angewandten Verfahren durch Fällen mit Bleiacetat-Lösung ab. Der Bleiniederschlag wurde zerlegt und aus der wäßrigen Lösung die Säure mit Äther herausgelöst.

Nach einer bestimmten Zeit wurde die Extraktion unterbrochen, der Äther aus dem Extrakt abdestilliert und das Wasser bei einer 60° nicht übersteigenden Außentemperatur verdampft. In allen Fällen wurden nichtkrystallisierende Sirupe erhalten; die Säure zeigt also auch hier bei dieser Abscheidungsmethode die Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure. Das Wasser wurde deshalb bei so niedriger Temperatur verdampft, um eine Wasserabspaltung aus der Äpfelsäure auszuschließen, denn Walden führt die abweichenden Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure auf eine Beimischung von Äpfelsäure-anhydriden, die bei der Isoiierung entstanden sein sollen, zurück. Die Anhydrisierung der Äpfelsäure tritt ja sehr leicht ein, jedoch überzeugten wir uns durch einen besonderen Versuch, daß sie auch bei 100° noch verhältnismäßig langsam verläuft.

Um aber noch weiter zu erhärten, daß die Anhydridbildung bei der Abscheidung der Äpfelsäure nicht die Ursache der abweichenden Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure sein kann, haben wir in gleicher Weise wie aus dem Echeveria-Preßsaft auch aus Vogelbeerensaft¹⁾ Äpfelsäure hergestellt. Immer erhielten wir nach dem Abdestillieren des Äthers und des Wassers sofort feste, krystalline Rückstände von annähernd reiner Äpfelsäure und niemals Sirupe. Anhydridbildung während der Abscheidung der Äpfelsäure aus Echeveria ist also nicht die Ursache des Nichtkrystallisierens der Crassulaceen-Äpfelsäure.

Um nun zu sehen, ob die aus Echeveria gewonnene Crassulaceen-Äpfelsäure einheitlich ist, wurde sie verestert und die Ester der gebrochenen Destillation im Vakuum unterworfen; hierbei wurde schließlich folgendes Siedepunktsbild erhalten.

Druck 11—12 mm

1. $88-105^{\circ}$	0.7 g	7. $155-165^{\circ}$	1.1 g
2. $105-125^{\circ}$	3.1 »	8. $165-170^{\circ}$	3.1 »
3. $125-128^{\circ}$	39.2 »	9. $170-176^{\circ}$	4.0 »
4. $128-130^{\circ}$	28.8 »	10. $176-180^{\circ}$	10.7 »
5. $130-135^{\circ}$	0.7 »	11. $180-184^{\circ}$	2.7 »
6. $135-155^{\circ}$	0.9 »		

Aus der Siedepunktstabelle folgt ohne weiteres, daß die Crassulaceen-Äpfelsäure aus Echeveria secunda glauca ein Gemisch ist. Die durch Bleiacetat-Fällung gewonnene Säure ist also keineswegs, wie J. H. Aberson annimmt, reine Äpfelsäure. Die Hauptfraktion vom Sdp. $125-130^{\circ}$ besteht allerdings nach dem Siedepunkt aus dem Äthylester dieser Säure, jedoch sind noch erhebliche Mengen Ester anderer Säuren vorhanden.

Um die neben der Äpfelsäure in der Crassulaceen-Äpfelsäure vorhandenen Säuren kennen zu lernen, wurden die einzelnen Ester-

¹⁾ H. 119, 150 [1922].

Fractionen systematisch in ihre Hydrazide bzw. deren Benzylidenverbindungen umgewandelt, eine Methode, welche sich schon bei der Untersuchung der Johannisbeeren¹⁾, der Vogelbeeren²⁾ und von wäßrigen Blätterauszügen³⁾ recht gut bewährte. Es zeigte sich, daß Fraktion 1 (88—105°) Bernsteinsäure-ester enthält; es konnten aus ihr kleine Mengen Benzyliden-bernsteinsäure-dihydrazid vom Schmp. 233—234° gewonnen werden.

2.779 mg Subst.: 0.424 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 17.39. Gef. N 17.47.

Fraktion 2 (105—125°) besteht zum allergrößten Teil schon aus Äpfelsäure-ester, denn die Ausbeute an Äpfelsäure-dihydrazid betrug 94 % der berechneten. Fraktion 3 (125—128°) und Fraktion 4 (128—130°) waren reiner Äpfelsäure-ester, sie gaben 100 % Ausbeute an Hydrazid. Auch Fraktion 5 (130—135°) war zum allergrößten Teil dieser Ester, denn die Ausbeute an Äpfelsäure-dihydrazid war 94 %.

0.1110 g Subst.: 0.1210 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.1221 g Subst.: 0.1357 g CO_2 , 0.0695 g H_2O . — 0.0574 g Subst.: 17.0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_4H_{10}O_3N_4$. Ber. C 29.61, H 6.22, N 34.57.

Gef. » 29.73, 30.31, » 6.27, 6.37, » 34.45, 34.41.

Auch in Fraktion 6 (135—155°) sind noch erhebliche Mengen Äpfelsäure-ester vorhanden, jedoch schied sich auch ein klebriges Hydrazid ab, was auf die Gegenwart von Citronensäure-ester hindeutet. Bei Fraktion 7 (155—165°) trat beim Mischen der alkoholischen Lösung des Esters mit Hydrazin-Hydrat eine Erscheinung auf, welche bisher noch bei keinem der aus Pflanzen gewonnenen Ester beobachtet wurde. Die Mischung blieb zunächst klar; nach einigen Sekunden trübte sie sich plötzlich, und nach wenigen Minuten war das Ganze zu einem steifen, farblosen Brei geronnen. Am Boden des Gefäßes hatte sich wieder eine klare, schmierige Schicht abgesetzt, was auf die Gegenwart von Citronensäure-ester hindeutet. Ähnlich verhielten sich die Fraktion 8 (165—170°) und Fraktion 9 (170—176°); die Fractionen enthalten also ebenso wie Fraktion 7 neben wenig Citronensäure-ester einen unbekannten Ester.

Besonders interessant gestaltete sich die Untersuchung der zweiten Hauptfraktion vom Sdp. 176—178°. Sie gab bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat unter den weiter oben erwähnten Erscheinungen in sehr guter Ausbeute Äpfelsäure-dihydrazid.

¹⁾ H. 113, 9 [1921].

²⁾ H. 119, 150 [1922].

³⁾ H. 115, 270 [1921], 116, 168 [1921].

Aus 1 g Ester 0.97 g Hydrazid. Farblose Masse, die den Schmp. 178—179° des Äpfelsäure-dihydrazids zeigte; in Mischung mit letzterem trat keine Schmelzpunkts-Erniedrigung ein. Bei 300-facher Vergrößerung war keine krystalline Struktur zu erkennen; die gleiche Eigenschaft zeigt Äpfelsäure-dihydrazid.

0.0929 g Sbst.: 27.3 ccm N (17°, 748 mm). — 0.1326 g Sbst.: 39.2 ccm N (17°, 749 mm).

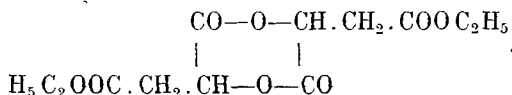
$C_4H_{10}O_3N_4$. Ber. N 34.57. Gef. N 34.01, 34.30.

Durch Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd wurde die Benzylidenverbindung erhalten; sie zeigte den gleichen Schmp. 163—164° wie der aus Äpfelsäure-dihydrazid gewonnene Körper. Ein Gemisch beider Stoffe gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Durch Verseifen des Esters und Fällen der mit Salpetersäure neutralisierten Flüssigkeit mit Silbernitrat-Lösung wurde äpfelsaures Silber erhalten.

0.1133 g Sbst.: 0.0704 g Ag.

$C_4H_4O_5Ag_2$. Ber. Ag 62.05. Gef. Ag 62.13.

Äpfelsäure-äthylester kann der bei 176—180° siedende Ester nicht sein, dafür liegt der Siedepunkt viel zu hoch; außerdem war die Ausbeute an Äpfelsäure-dihydrazid viel größer, als sie aus diesem Ester sein konnte. Die beiden eben erwähnten Tatsachen weisen darauf hin, daß der Körper Malyl-äpfelsäureester oder Malyl-äpfelsäure-anhydridester (Malid-diäthylester) ist.



Die Verseifungszahl des Esters macht es wahrscheinlich, daß der letztere Körper vorliegt.

Das dem Ester zugrunde liegende Malyl-äpfelsäure-anhydrid kann, wie schon weiter oben betont wurde, nicht während der Isolierung der Säuren aus Echeveria durch Wasserabspaltung aus Äpfelsäure entstanden sein, denn das Eindampfen der ätherischen Extrakte wurde im Vakuum bei einer 60° nicht übersteigenden Außentemperatur vorgenommen und außerdem wurde bei der parallel in gleicher Weise durchgeführten Aufarbeitung der Vogelbeeren immer sofort krystallinische Äpfelsäure und niemals Sirupe erhalten. Ferner wurden bei der Fraktionierung der aus Vogelbeeren erhaltenen Ester niemals Fraktionen vom Sdp. 176—180° beobachtet. Es ist also sicher, daß in Echeveria von vornherein Malyl-äpfelsäure-anhydrid vorhanden ist.

Der Nachweis des Vorkommens des eben erwähnten Körpers in *Echeveria* ist auch vom biochemischen Standpunkt aus von einigem Interesse. Bei der Zusammenlagerung von 2 Mol. Äpfelsäure zu 1 Mol. Malyl-äpfelsäure-anhydrid verschwinden zwei Carboxyle. Eine Äpfelsäure-Lösung wird also bei der Bildung des Anhydrides um die Hälfte weniger sauer, vorausgesetzt, daß die Dissoziationskonstante beider Säuren gleich groß ist; dadurch ist der Pflanze ein Mittel an die Hand gegeben, sich zu entsäuern, ohne dafür Basen zu benötigen. Soll die Äpfelsäure dann wieder mobilisiert werden, vielleicht für Atmungszwecke, so ist lediglich eine fermentative Aufspaltung des Anhydrides notwendig.

Das Malyl-äpfelsäure-anhydrid bedingt nun die geringe Krystallisationsfähigkeit der aus *Echeveria* gewonnenen Äpfelsäure. Setzt man einer wäßrigen Äpfelsäure-Lösung eine kleine Menge Äpfelsäure-anhydride, wie sie durch Erhitzen von Äpfelsäure auf höhere Temperatur gewonnen werden können, hinzu und dunstet das Gemisch im Vakuum-Exsiccator ein, so erhält man einen klaren, nicht krystallisierenden Sirup von den Eigenschaften der Crassulaceen-Äpfelsäure. Die Säure läßt sich also auf künstlichem Wege leicht gewinnen.

Es dürfte jetzt sicher sein, daß es eine besondere Crassulaceen-Äpfelsäure nicht gibt. Die an die Existenz einer dritten, aus der stereochemischen Theorie nicht ableitbaren, optisch-aktiven Äpfelsäure geknüpften Erörterungen sind hinfällig, und damit ist eine der Grundlagen der Stereochemie, die Annahme der freien Drehbarkeit der einfach gebundenen Kohlenstoffatome, wieder ohne Ausnahme gültig.

328. Hans Pringsheim und Karl Schmalz: Über Tetralävoglucosan und Tetraglucosan.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1922.)

Die aus Stärke und Glykogen durch Vergärung mit dem *Bacillus macerans* gewinnbaren polymeren Anhydro-zucker, welche unter dem Namen »Polyamylosen« zusammengefaßt wurden, zeichnen sich unter anderem durch zwei charakteristische Eigenschaften aus: Sie werden beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink zu den Acetylprodukten ihrer Grundkörper