

93. O. Loew. Ueber das Verhalten der Chinasäure zu den Spaltpilzen.

[Aus dem pflanzenphysiologischen Institut zu München.]

(Eingegangen am 3. März.)

Da alle hochhydroxylierten Verbindungen in Berührung mit Gährungspilzen leicht einer Metamorphose unterliegen und in stabilere Verbindungen übergeführt werden, so versuchte ich die in mehrfacher Hinsicht interessante Chinasäure nach dieser Richtung zu prüfen.

Um zunächst das Resultat der oxydirenden Wirkung der Spaltpilze kennen zu lernen, wurde eine Lösung, welche je 1 pCt. chinasäuren Kalk und Asparagin enthielt, unter Zusatz von 0.1 pCt. Dikaliumphosphat und 0.01 pCt. Magnesiumsulfat in einem grossen lufthaltigen mit lockerem Baumwollenpfropf versehenen Kolben sich selbst überlassen. Die bald üppig wuchernde Spaltspitzvegetation bedingte allmählich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine Braunfärbung, welche, durch Umschütteln entfernt, bald sich wieder erneuerte. Die durch Zersetzung des Asparagins alkalisch gewordene Flüssigkeit wurde nach 4 Wochen neutralisirt, eingeeengt, angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess nach dem Abdestilliren einen krystallinischen Rückstand, der sich leicht in warmem Wasser löste und aus einem Gemenge von Protocatechusäure und Bernsteinsäure bestand. Letztere (aus dem Asparagin stammend) wurde durch Neutralisiren mit Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium entfernt, erstere aus dem wieder angesäuerten Filtrat mit Aether extrahirt und beim Verdunsten desselben in Form noch schwach gelb gefärbter Nadeln erhalten. Ihr charakteristisches Verhalten gegen Eisenchlorid und Soda, sowie der Schmelzpunkt (gef. 198°) liessen keinen Zweifel an der Identität zu.

Eine zweite Mischung, bei welcher statt des Asparagins Pepton (0.2 pCt.) als guter Nährstoff angewandt wurde, lieferte ebenfalls Protocatechusäure. Die oxydirende Wirkung der Spaltpilze führt also bei der Chinasäure zu demselben Resultate, wie die Behandlung der wässrigen Lösung mit Brom.

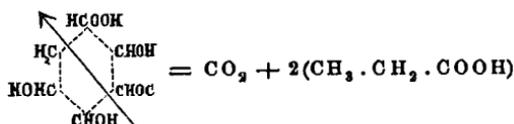
Der Versuch wurde nun mit 3 L Nährlösung in den soeben erwähnten Verhältnissen (mit Pepton), aber bei Luftabschluss durch Quecksilber und Zusatz von 4 pCt. Kreide wiederholt. Hierbei entstand keine Protocatechusäure, auch von Benzoesäure war keine Spur gebildet; sondern es fand ZerreiSSung des Ringes statt, wobei Propion-, Essig- und Ameisensäure auftraten. Nach 5 Wochen wurde der Kalk durch Oxalsäure ausgefällt, das Filtrat der Destillation unterworfen, dieses mit Natron genau neutralisirt, die nur geringe Menge Ameisensäure durch Silbernitrat zerstört und fraktionirte Silberfällung

vorgenommen. Die zweite ¹⁾ Fraktion gab 59.8 pCt., die fünfte 36.9 pCt. Silber.

Die Propionsäure wurde überdies noch aus dem trocknen Natriumsalze durch etwas concentrirte Schwefelsäure als in Wasser in jedem Verhältnisse lösliche Oelschicht abgeschieden.

Bei einem weiteren Versuche, bei welchem statt des Peptons Ammonsulfat als Stickstoffquelle diente, war das Resultat im Allgemeinen dasselbe, nur schien etwas mehr Essig- und Ameisensäure vorhanden zu sein im Verhältniss zur Propionsäure. Asparagin wurde bei dieser Versuchsreihe als Nährstoff vermieden, da, wie ich fand, auch Bernsteinsäure eine Propionsäuregährung eingehen kann.

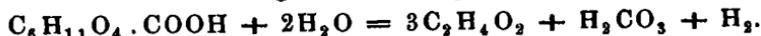
Meines Erachtens finden hier zwei Prozesse nebeneinander statt. Der Hauptprocess ist die Spaltung in zwei Moleküle Propionsäure, ein Vorgang, der mit der Milchsäuregährung der Glycose die grösste Aehnlichkeit hat. Denken wir uns die Gruppe COO als Kohlensäure aus dem Carboxyl der Chinasäure entfernt, so haben wir in beiden Fällen eine Halbiring des Moleküls und eine Wanderung von Wasserstoff und Sauerstoff nach den entgegengesetzten Enden:



Ferner erscheint dann der Ring als ein Derivat der Phenose, in welchem 2 Wasserstoffatome die Plätze von 2 Hydroxylgruppen einnehmen.

Dass die Phenose bei der Spaltpilzgährung bei richtig angestelltem Versuche Milchsäure liefern müsse, lässt sich hiernach als ziemlich sicher annehmen, obwohl Carius meinte, sie „scheine nicht zu gähren“.

Während also die Chinasäure einerseits Föhlung mit den Kohlehydraten hat, bildet sie andererseits ein Anfangsglied der aromatischen Reihe, und es ist wohl möglich, dass der Benzolkern der in den Pflanzen vorkommenden aromatischen Körper seine Bildung der aus den Kohlehydraten zunächst hervorgegangenen Chinasäure verdankt. Letztere dürfte eine sehr weite Verbreitung haben, doch ist ihre Isolirung bei Gegenwart von viel Glycose und andern Körpern oft sehr erschwert. Das oben erwähnte Auftreten der Ameisen- und Essigsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



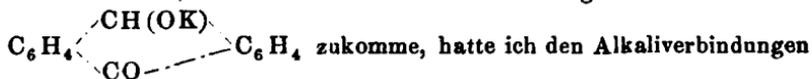
¹⁾ Die erste Fraktion musste etwas aus dem Pepton gebildete Buttersäure enthalten.

Es schien mir wahrscheinlich, dass die erwähnten Fettsäuren auch bei Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur entstehen müssten. Nach Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 138) liefert Chinasäure bei der Kalischmelze eine geringe Menge Protocatechusäure; nach andern Produkten wurde von ihm nicht gesucht. Als ich nun den Versuch wiederholte, fand ich eine beträchtliche Menge Essigsäure, etwas Ameisen- und Protocatechusäure, aber keine Propionsäure vor.

94. C. Liebermann: Ueber die Alkyloxanthranole.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Im vorigen Jahre habe ich in einer Abhandlung über „Reduktionsversuche am Anthrachinon“¹⁾ als Aethyloxanthranol und Amyloxanthranol zwei Verbindungen beschrieben, welche aus der Einwirkung der entsprechenden Alkyljodüre auf die Alkaliverbindung des mit Natronlauge und Zinkstaub reducirten Anthrachinons entstehen. In der Annahme, dass letzterer Alkaliverbindung die Constitution



die allgemeine Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CH(OR)} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} \diagup \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ zugeschrieben, in

welcher das Alkyl an den Sauerstoff gebunden erscheint. Die von mir gleichzeitig nachgewiesene Eigenthümlichkeit dieser Verbindungen, bei der Behandlung mit Jodwasserstoff glatt in Alkylanthracenhydrüre der Constitution



überzugehen, forderte zu einer Erklärung auf, warum die vorher an Sauerstoff gebundenen Alkyle nicht gleichzeitig mit diesem entzogen werden, sondern sich nachher in Verbindung mit dem Kohlenstoff des Anthracens befinden. Den Grund dieses Verhaltens hatte ich darin zu finden geglaubt, dass die mittleren Kohlenstoffe des Anthracens, an welchen diese Umwandlungen vor sich gehen, zu einander in der Orthostellung stehen, und in Folge derselben zu innerer Condensation neigen²⁾. Wegen des hervorragenden Interesses, welches ein solches Verhalten beansprucht, habe ich die damals durch die Ferien unterbrochene Arbeit in Gemeinschaft mit einigen jüngeren Chemikern (s. d. folgd. Abhdlg.) fortgesetzt und namentlich der Verallgemeinerung wegen auf einige weitere Homologe

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1596.

²⁾ Bezüglich der Details siehe die citirte Abhandlung.