

lactose fehlte demnach in allen Fällen. Auch vermochten wir in keinem jener Präparate eine Pentaglucose nachzuweisen.

Ausführlichere Mittheilungen über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse, welche zusammen mit den Resultaten der in meiner ersten Mittheilung <sup>1)</sup> besprochenen Untersuchungen den Beweis dafür liefern, dass die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen eine sehr mannigfaltige ist, sollen in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

#### 414. Eduard Buchner und Hugo Witter: Ueber symmetrische Trimethylencarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Aus dem Additionsproducte von Fumarsäureäther und Diazotessigäther lässt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat<sup>2)</sup>, unter Stickstoffabspaltung und Verseifung eine Säure  $C_6H_6O_6$  vom Schmp.  $220^{\circ}$  erhalten, welche von Permanganat bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen wird und als symmetrische Tricarbonsäure des Trimethylens aufgefasst wurde.

Die weitere Untersuchung hat diese Annahme vollkommen bestätigt. Die Säure wird gleich den drei Trimethylencarbonsäuren<sup>3)</sup> von Natriumamalgal in kochender Lösung nicht hydriert. Bei der Behandlung mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure bleibt sie unverändert, ja selbst bei dreistündigem Erhitzen im Einschmelzrohr auf  $100^{\circ}$  erfolgt keine Anlagerung. Zur Vervollständigung der letzteren Beobachtung haben wir *Trans*-Trimethylen-1, 2-dicarbonsäure (dargestellt nach Conrad und Guthzeit<sup>4)</sup>) in bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure gelöst und fünf Tage im geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Im Vacuum über Aetzkali krystallisirte die unveränderte Säure wieder aus. Demnach ist die ausserordentlich leichte Aufnahme von Bromwasserstoff unter Spaltung des Trimethylenringes, wie sie

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1192.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2641.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 704.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 1186.

sowohl Fittig<sup>1)</sup> als Perkin jun.<sup>2)</sup> für Trimethylen-1, 1-dicarbon-säure nachgewiesen haben, durchaus keine gemeinsame Eigenschaft der Polycarbonsäuren des Trimethylens.

Schon früher wurde erwähnt, dass die symmetrische Trimethylen-tricarbon-säure, Schmp. 220<sup>0</sup>, grosse Aehnlichkeit mit der sog. Pseudo-akonitsäure, welche Schacherl<sup>3)</sup> aus Bromfumaräther und Natrium-äthylmalonat dargestellt hat, besitzt<sup>4)</sup>. Wir haben die Reaction nach Schacherl durchgeführt, bedienten uns aber bei der Synthese der Methyläther. Die Hauptfraction destillirte bei 205—215<sup>0</sup> (50 mm Druck) und lieferte aus Aether derbe Krystalle, welche bei 85<sup>0</sup> schmelzen und bei der Analyse gute Zahlen für den erwarteten Tetracarbonsäureäther, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(COOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, gaben. Die Säure, durch Verseifen erhalten, zeigt alle Eigenschaften der sogen. Propargylentetracarbonsäure, nur wird sie von Permanganat in alkalischer Lösung nicht angegriffen, wie man es bei Zugrundelegung einer ungesättigten Constitutionsformel wohl erwarten müsste. Im Schmelzröhrchen rasch erhitzt, zersetzt sie sich bei 196—198<sup>0</sup> unter Kohlensäureabspaltung; es entsteht eine Tricarbon-säure vom Schmp. 220<sup>0</sup>. Dieselbe krystal-lisirt aus Wasser in den charakteristischen, zu Kugeln vereinten Nadelchen, aus Aether in harten Krusten, wird von Permanganat nicht verändert und ist in der That identisch mit der oben beschrie-benen symmetrischen Trimethylen-tricarbon-säure. Diese Säure kann also synthetisch sowohl mittelst Diazoessigäther als mittelst Malon-äther erhalten werden. Schacherl's Propargylentetracarbonsäure ist nichts anderes als 1, 1, 2, 3-Trimethylen-tetracarbonsäure.

Nach van 't Hoff's Hypothese sind zwei verschiedene symme-trische Trimethylen-tricarbon-säuren denkbar, je nachdem sich die drei Carboxyle alle auf einer Seite der Ringebene oder auf beiden Seiten derselben vertheilt befinden. Was die Trimethylen-dicarbon-säuren be-trifft, so hat der Eine von uns vor Kurzem die Existenz einer zweiten, geometrisch isomeren 1, 2-Dicarbon-säure nachweisen können<sup>5)</sup>.

In der Hoffnung, vielleicht die zweite symmetrische Tricarbon-säure zu erhalten, haben wir Maleinsäureäther auf Diazoessigäther ein-wirken lassen. Die Addition erfolgt glatt schon bei etwa 60<sup>0</sup>. Durch Stickstoffabspaltung erhält man einen krystallisirenden Aether und aus diesem die Säure, welche sich aber als vollkommen identisch mit den aus Fumarsäureäther und Diazoessigäther entstehenden Tri-methylen-derivaten erwiesen. Von vornherein ist bei dieser Reaction

1) Ann. Chem. Pharm. 227, 18.

2) Journal of the chemical Society 47, 814.

3) Ann. Chem. Pharm. 229, 89.

4) Diese Berichte XXI, 2642.

5) Diese Berichte XXIII, 702.

die Bildung sowohl der einen wie der anderen symmetrischen Trimethylentricarbonsäure denkbar; es kommt lediglich auf die Art der Anlagerung des Diazoessigäthers an das Maleinäthermolekül an und könnten etwa beide Verbindungen neben einander entstehen. Bei den geringen, in Untersuchung gezogenen Mengen ist es nicht unmöglich, dass wir den einen Körper übersehen haben; doch war die erzielte Ausbeute an einheitlichem, krystallisirtem Trimethylentricarbonsäureäther eine ziemlich gute. (Wir erhielten aus 8 g Maleinmethyläther und 5.6 g Diazoessigmethyläther nach Stickstoffabspaltung und Fraktioniren 6 g Krystalle, 50 pCt. der Theorie.)

Ebensowenig konnte Schacherl isomere Verbindungen isoliren, als er Natriummalonäther einerseits auf Bromfumaräther, andererseits auf Brommaleinäther einwirken liess. Es resultirte immer dieselbe Trimethylentetra- und tricarbonsäure<sup>1)</sup>. Die gesuchte zweite symmetrische Trimethylentricarbonsäure scheint dagegen Perkin jun. dargestellt zu haben, als er Dibrombernsteinäther mit Natriummalonäther zusammenbrachte<sup>2)</sup>. Er erhielt eine Tetracarbonsäure  $C_7H_6O_8$ , die sich bei 95—100° zersetzt, unter Bildung einer Tricarbonsäure  $C_6H_6O_6$ , vom Schmp. 150—153°. Bei dem Interesse, welches die Untersuchung der geometrischen Isomeren unter den Polycarbonsäuren des Trimethylens vielleicht verdient, da über die Lagerung der Centren der Ring-Kohlenstoffatome in einer Ebene bei diesen einfachsten ringförmigen Gebilden kein Zweifel zulässig ist, werden wir uns bemühen, die Säuren Perkin's bezüglich ihrer Eigenschaften einer Prüfung zu unterziehen.

415. A. Günther und B. Tollens: Ueber die Fucose, einen der Rhamnose isomeren Zucker aus Seetang (Fucus - Arten).

(Eingegangen am 14. August.)

Wie wir vor Kurzem erwähnten<sup>3)</sup>, haben wir die von Bieler und Tollens begonnene Untersuchung von Seetang auf etwa daraus zu erhaltende Zuckerarten fortgeführt, und wir können jetzt über einen krystallisirten Zucker (Fucose) aus dem Fucus berichten.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 229, 99.

<sup>2)</sup> Journ. of the chem. Society 47, 822.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 1752.