

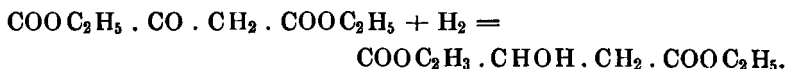
Der auf verschiedene Weise erfolgte Uebergang der Isarabinsäure in Weinsäure widerlegt die von Ballo behauptete Entstehung derselben durch Reduction der Weinsäure und damit auch die daran geknüpften pflanzenphysiologischen Hypothesen.

355. Wilhelm Wislicenus: Ueber den Aethylester der inactiven Aepfelsäure.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit habe ich die Darstellung der inactiven Aepfelsäure aus Oxalessigester beschrieben <sup>1)</sup>. Es ist dabei nachzutragen, dass bei derselben Reaction auch der Aethylester der Aepfelsäure erhalten werden kann:



Der Oxalessigester wird genau, wie angegeben, reducirt. Man führe die Reduction möglichst rasch und in stets sauer gehaltener Lösung unter guter Kühlung durch. Zu empfehlen ist es, das Natriumamalgame in Portionen von etwa 20 g zuzugeben. Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wird mit Natronlauge nahezu, aber nicht vollständig, neutralisirt und sofort zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Die trocken filtrirte Aetherlösung wird durch Destillation von der Hauptmenge Aether befreit und hinterlässt schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure den Aepfelsäureester als farbloses Oel, das durch Destillation im Vacuum gereinigt wird. Im günstigen Falle entspricht die Menge etwa der Hälfte des angewendeten Oxalessigesters. Die wässrige Lösung ergiebt ausserdem noch beträchtliche Mengen Aepfelsäure.

Der Ester siedet unter einem Druck von 27 mm bei 150—152°. Er ist vollkommen frei von Oxalessigester, denn er giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Ein Tropfen auf Lakmuspapier und mit Wasser angefeuchtet, färbt dieses rasch roth. Das specifische Gewicht bei 21° auf Wasser von 4° bezogen, wurde zu 1.124 gefunden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 3416.

	Gefunden		Ber. auf $C_6H_{14}O_5$ .
C	50.4	50.3	50.5 pCt.
H	7.5	7.5	7.4 »

Der reine Ester destillirt unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 255°. Analyse II ist mit einem auf diese Weise behandelten Präparate ausgeführt.

Diese Beobachtung zeigt, dass der Ester ein sehr beständiger Körper ist und weit weniger leicht Wasser abspaltet als die freie Säure. Nun geben Anschütz und Bennert<sup>1)</sup> an, dass der Linksäpfelsäuredimethylester bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in Fumarsäuremethylester und Wasser zerfällt. Würde sich der Aethylester in gleicher Weise spalten, dann wäre dies ein höchst merkwürdiger Unterschied zwischen den Estern der aktiven und der inactiven Aepfelsäure. Nach allem, was wir über die optisch isomeren Substanzen wissen, ist aber eine solche Verschiedenheit sehr unwahrscheinlich und es wäre daher von Interesse, Genaueres über das Verhalten des Linksäpfelsäureäthylesters<sup>2)</sup> zu erfahren.

Verseift man den in diesen Zeilen beschriebenen Ester in der Weise, wie ich es bei der  $\beta$ -Methyläpfelsäure<sup>3)</sup> angegeben habe so erhält man das Natriumsalz der inactiven Aepfelsäure als weisses Krystallpulver.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4O_5Na_2$
Na	25.6	25.8 pCt.

Das Salz zerfliesst an feuchter Luft und ist aus wässriger Lösung kaum anders als syrupartig zu erhalten. Zur Reindarstellung ähnlicher Natriumsalze ist daher die angeführte Art des Verseifens sehr zu empfehlen, zumal da man aus denselben die Säuren quantitativ und in sehr reinem Zustande gewinnen kann, wenn man verfährt, wie folgt. Das Natriumsalz wird mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit etwas Alkohol angerieben und mit siedendem Aether wiederholt ausgezogen. Die Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Aepfelsäure sofort in reinen weissen Krystallen.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 254, 164.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1952.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 1484.