

0.1326 g Sbst.: 0.2704 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.1098 g Sbst.: 22.2 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₁H₁₆N₄O₂. Ber. C 55.86, H 6.82, N 23.77.
Gef. » 52.62, » 6.77, » 23.70.

7-Benzyl-8-phenyl-guanin, C₁₈H₁₅N₅O.

Fügt man zu einer heissen, wässrigen Lösung des 2.4.5-Triamino-6-oxypyrimidins¹⁾ die berechnete Menge Benzaldehyd, so scheidet sich alsbald die Benzylidenverbindung der Base in gelben Nadeln ab, die bei 276° unter Zersetzung schmelzen und welche von Säuren leicht unter Abspaltung des Aldehyds zerlegt werden.

0.0904 g Sbst.: 23.7 ccm N (21°, 758 mm).

C₁₁H₁₁N₅O. Ber. N 30.63. Gef. N 30.36.

Erhitzt man diese Benzylverbindung weiter mit einem Molekulargewicht oder auch das obige Triamin direct mit zwei Molekulargewichten Benzaldehyd längere Zeit auf 180°, so entsteht ein Derivat des Guanins, das 7-Benzyl-8-phenyl-guanin.

Dasselbe hinterbleibt nach dem Erhitzen zunächst als dunkelbraune Masse, die sich leicht in heissem Alkohol löst. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den neuen Körper in hellgelben Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren sich nicht verändern.

0.1296 g Sbst.: 24.5 ccm N (18°, 770 mm).

C₁₈H₁₅N₅O. Ber. N 22.12. Gef. N 22.14.

42. E Vongerichten und Fr. Müller: Zur Kenntniss der Apiose.

[Mittheilung aus dem technisch-chemischen Institut der Universität Jena.]

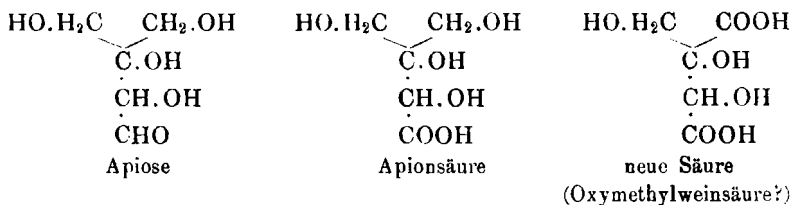
(Eingegangen am 8. Januar 1906.)

Vor einiger Zeit wurde von dem Einen von uns darauf hingewiesen, dass in dem Apiin²⁾, dem Glykoside des Petersiliensamens, ein Disaccharid enthalten ist, eine Combination von *d*-Glucose mit einer Pentose. Apiose genannt, die sich dadurch von den bekannten Pentosen unterscheidet, dass sie eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzt. Im Stengel und in den Blättern der Pflanze ist neben Apiin in grösserer Menge ein anderes Glykosid enthalten, das ein Homologes

¹⁾ Diese Berichte 33, 1377 [1900].

²⁾ Vongerichten, Ann. d. Chem. 318, 124; 321, 74. Diese Berichte 33, 2004 [1900].

des Apiins repräsentirt. Es ist bis jetzt nicht nachgewiesen worden, dass auch in diesem zweiten Petersilienglykosid, dem Oxyapiin-methyläther, Apiose vorkommt. Die Untersuchung hat nun ergeben, dass nicht nur im Samen, sondern auch in den grünen Theilen der Pflanze Apiose enthalten ist. Ausserdem bot diese Untersuchung willkommene Gelegenheit zur Controlle und Ergänzung der früheren Beobachtungen über die Eigenschaften der Apiose. Insbesondere wurde das Verhalten der Apiose gegen Salpetersäure eingehender geprüft. Es hat sich dabei ergeben, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Apiose sowohl als auf die ihr entsprechende Monocarbonsäure, Apionsäure, schliesslich eine Säure entsteht, die isomer, nicht identisch, ist mit den bekannten Trioxyglutarsäuren. Es bestehen nach unseren Beobachtungen folgende Beziehungen zwischen Apiose, Apionsäure und der neuen Säure:



Bei weiterer Oxydation mit Silberoxyd giebt letztere Säure Glykolsäure, es muss in ihr also noch die Gruppe $\text{CH}_2.\text{OH}$ enthalten sein. Im übrigen müssen wir darauf hinweisen, dass wir die Constitution der neuen Säure im wesentlichen aus dieser Thatsache und aus der Structur der Apiose und Apionsäure folgern.

Specieller Theil.

Apiose aus dem Kraut der Petersilie.

40 kg frisches Petersilienkraut wurden auf Apiin verarbeitet. Ausbeute: 150 g Rohapiin (trocken) = 0.37 pCt. Dieses Rohapiin besteht zum grösseren Theil aus Oxyapiinmonomethyläther. Bei der Darstellung der Apiose aus diesem Apiin durch Spaltung mit 1 pCt. Schwefelsäure gaben 35 g Apiin 6–7 g Apiose und 25 g *d*-Glucoseapigenin (resp. homologes Product). Theoretisch verlangt sind etwa 9 g Apiose und 26.8 g *d*-Glucoseapigenin. Die so erhaltene Apiose ist identisch mit dem aus Apiin des Samens gewonnenen Körper.

Das Osazon schmilzt bei 155–157°.

0.1452 g Sbst.: 0.3308 g CO_2 , 0.082 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 20.0 ccm N (20°, 750 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 62.17, H 6.07, N 17.07.
Gef. » 62.12, » 6.27, » 17.11.

Mit Bromphenylhydrazin erhaltenes Bromosazon, Schmp. 212°.

0.1170 g Sbst.: 0.0910 g AgBr. — 0.1530 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 19.0 ccm N (16°, 756 mm).

C₁₇H₁₈Br₂N₄O₃. Ber. C 41.97, H 3.70, N 11.52, Br 32.92.

Gef. » 41.84, » 3.72, » 11.39, » 33.09.

Die Oxydation der Apiose mit Brom gab Apionsäure, deren Phenylhydrazid bei 126—127° schmolz. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Essigester.

Apiose-benzylphenylhydrazon. 10 g Apiose, in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 10 g Benzylphenylhydrazin in alkoholischer Lösung 4—5 Stunden stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol im Vacuum verjagt und die zurückgebliebene, krystallinisch erstarrte Masse mit heissem Benzol aufgenommen. Beim Erkalten schieden sich aus der Benzollösung farblose, krystallinische Flocken ab, die aus Benzol mehrmals umkrystallisirt wurden, bis der Schmp. 135° constant blieb.

0.1096 g Sbst.: 0.2631 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1558 g Sbst.: 12.05 ccm N (26°, 754 mm).

C₁₈H₂₂N₂O₄. Ber. C 65.40, H 6.71, N 8.50.

Gef. » 65.46, » 6.81, » 8.51.

Aus Apiosebenzylphenylhydrazon (6 g) wurde Apiose durch Behandlung des Hydrazons mit Formaldehyd zurückgewonnen. Aber auch jetzt konnte die Apiose nicht in fester Form, krystallisirt, erhalten werden. Sie bildet einen fast farblosen Syrup. Sie ist rechtsdrehend: in wässriger Lösung:

$$\alpha = +0.252^{\circ} \quad l = 200 \text{ mm} \quad c = 3.40$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +3.8^{\circ}.$$

Die Apiose, zurückgewonnen aus Apiosebenzylphenylhydrazon, stimmte in allen Eigenschaften mit dem Ausgangsproducte überein. Die Osazone der Apiose sind der Theorie entsprechend optisch inactiv.

Reductionswerth der Apiose.

Das specifische Gewicht einer Lösung von Apiosesyrup in Wasser war 1.0523 bei 15°, was nach der Extracttabelle von K. Windisch einem Gehalte von 13.55 g Extract (Apiose) in 100 ccm entsprechen würde. Zur Bestimmung des Reductionswerthes der Apiose gegen Fehling'sche Lösung wurden 5 ccm dieser Lösung mit Wasser von 15° auf 100 ccm verdünnt. Je 25 ccm dieser Lösung dienten zur Reduction des Kupfers in Fehling'scher Lösung. Das abgeschiedene Kupferoxydul wurde im Allihn'schen Röhrchen gesammelt und unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln zu Kupfer reducirt. Es wurde

erhalten 0.2421 g Kupfer und 0.2426 g Kupfer, entsprechend 125.2 mg Traubenzucker = 500.8 mg Traubenzucker in 100 ccm der Apioselösung (5 ccm auf 100 ccm). Das Reductionsverhältniss von Apiose zu Traubenzucker ist also wie 1 : 0.74.

Oxydation der Apiose und der Apionsäure mit Salpetersäure.

Zahlreiche Oxydationsversuche der Apiose mit Salpetersäure (1.2 spec. Gewicht) haben ergeben, dass mit der Länge der Einwirkung der Säure und mit der Temperatur der Einwirkung Säuren mit steigendem Calciumgehalt ihrer Calciumsalze entstehen bis zu einem Calciumgehalt von ungefähr 18 pCt. Darüber hinaus tritt völlige Zerstörung unter reichlicher Oxalsäurebildung ein, die übrigens schon bei verhältnissmässig gelinder Einwirkung des oxydirenden Agens beobachtet werden kann.

10 g Apiose wurden mit 18 g Salpetersäure (1.2 spec. Gewicht) 48 Stunden bei 35° behandelt. Geringe Krystallabscheidung (Oxalsäure).

Dann wurde die Flüssigkeit zur Verjagung der Salpetersäure in der Platinschale eingedampft, mit Wasser aufgenommen, wieder eingedampft, bis die Diphenylaminreaction keine Salpetersäure mehr nachweisen liess. Der Rückstand, in der Wärme mit Calciumcarbonat abgesättigt, gab ein Calciumsalz, das durch Alkohol abgeschieden wurde:

0.1498 g Subst.: 0.038 g CaO = 0.0274 Ca = 18.12 pCt. Ca. Zerlegung des Calciumsalzes mit Oxalsäure (ber. Menge) gab einen nichtkrystallisirenden Syrup.

Ein Salz mit demselben Calciumgehalt gab die Oxydation des ersten Oxydationsproductes der Apiose mit Brom, der Apionsäure. Das Calciumsalz der Apionsäure enthält 10.8 pCt. Calcium, das der Oxalsäure 27.8 pCt. Calcium. Auch hier gelangte man, wie bei der Apiose nur bis zu einem Calciumsalze mit 18.4 pCt. Calcium vor der Bildung der Oxalsäure.

10 g apionsaures Calcium wurden mit 30 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.2) 5—6 Tage auf 50° gehalten. Von Zeit zu Zeit entnommene Proben zeigten steigenden Calciumgehalt der Calciumsalze der gebildeten Säuren an. Schliesslich war eine ziemliche Menge von Oxalsäure abgeschieden. Nach sorgfältigem Verjagen der Salpetersäure wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt und im concentrirten Filtrat das Calciumsalz mit Alkohol gefällt. Farblose Flocken; bei 105° getrocknet, gaben sie bei der Analyse:

0.200 g Sbst.: 0.0506 g CaO. — 0.2014 g Sbst.: 0.2032 g CO₂, 0.0422 g H₂O.
 C₅H₆O₇Ca. Ber. C 27.52, H 2.33, Ca 18.07.
 Gef. » 27.51, » 2.74, » 18.34.

Dieses Calciumsalz entspricht einer Säure C₃H₃O₇, die isomer ist mit den Trioxyglutarsäuren. Das Calciumsalz mit 18 pCt. Calcium ist rechtsdrehend:

$$\alpha = +0.25^{\circ}, \quad l = 200, \quad c = 1,90, \quad [\alpha]_{D}^{20} = +6.58^{\circ}.$$

Apionsaures Calcium ist linksdrehend:

$$\alpha = -0.05^{\circ}, \quad l = 200, \quad c = 2.23, \quad [\alpha]_{D}^{20} = -1.34^{\circ}.$$

Durch Zerlegung des Salzes mit Oxalsäure konnte die Säure nicht krystallisiert erhalten werden. Die eine Hälfte der syrupösen Säure wurde zur Oxydation mittels Silberoxyd verwandt, die andere zur Darstellung von Brucinsalzen.

Die Oxydation mit Silberoxyd (5 Stunden auf 50°) ergab Spuren von Ameisensäure, keine Bildung von Essigsäure, also keine flüchtige Säure, dagegen im Destillationsrückstand nach dem Absättigen mit Calciumcarbonat u. s. w. ein Calciumsalz, das bei 105° getrocknet 21.06 pCt. Calcium enthielt.

0.1872 g Sbst.: 0.0552 g CaO (für wasserfreies glykolsaures Calcium berechnet: 21.02 pCt. Ca).

Das Salz wurde umkrystallisiert (kleine, nadelförmige Drusen). Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthielt es 16.33 pCt. Calcium.

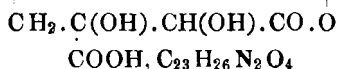
0.1500 g Sbst.: 0.0344 g CaO, entsprechend der Zusammensetzung des glykolsauren Calciums: (C₂H₃O₃)₂Ca + 3H₂O (verlangt: 16.39 pCt. Ca).

Der Rest der syrupösen Säure (Calciumsalz: 18.43 pCt. Calcium) wurde mit Brucin neutralisiert und die Lösung des Salzes concentrirt. Es schieden sich derbe Blättchen ab, die in kaltem Alkohol schwer löslich waren. Jedoch war die abgeschiedene Krystallmasse nicht einheitlicher Natur. Durch Kochen mit Aceton konnte sie in zwei gut charakterisirte Salze zerlegt werden. Das in Aceton unlösliche Salz, Schmp. (unter Zersetzung) 230°, gab bei der Analyse:

0.1581 g Sbst.: 0.3466 g CO₂, 0.0843 g H₂O. — 0.1806 g Sbst.: 0.3971 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.1375 g Sbst.: 6.2 ccm N (22°, 762 mm). — 0.2014 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 763 mm).

C₂₈H₃₂N₂O₁₀. Ber. C 60.43, H 5.75, N 5.08.
 Gef. » 59.79, 59.97, » 5.93, 6.08, » 5.12, 5.10.

Molekulargewicht: (Gefrierpunktserniedrigung in Wasser) 551 und 573 (Ber. 556). Dieses Salz muss demnach als das Brucinsalz einer Lactonsäure angesehen werden mit folgender Formel:



Es ist linksdrehend, in wässriger Lösung:

$$\alpha = -0.47^{\circ}, \quad l = 200 \text{ mm}, \quad c = 0.9898, \quad [\alpha]_D^{20} = -23.7^{\circ}.$$

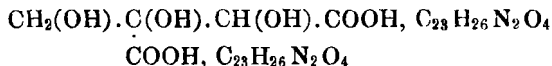
Wird dieses Salz mit Barythydrat zerlegt, das Brucin mit Chloroform ausgeschüttelt, der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt, das Filtrat mit Kalkhydrat gekocht und der Ueberschuss mit Kohlensäure entfernt, so enthält das mit Alkohol gefällte Calciumsalz 18.2 pCt. Calcium, ein Beweis für die Richtigkeit obiger Structurformel für die Säure, welche als Oxymethyl-weinsäure ein neutrales Calciumsalz mit 18.3 pCt. Calcium voraussehen lässt. Durch Kochen mit Barythydrat war also aus der Lactonsäure die zweibasische Oxysäure zurückgebildet worden.

Das in Aceton lösliche Brucinsalz schmilzt unter Aufschäumen bei 148—150°.

0.1810 g Sbst.: 0.4256 g CO₂, 0.1048 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 11.0 ccm N (19°, 762 mm).

$$\begin{array}{l} \text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_{15}. \quad \text{Ber. C } 63.23, \text{ H } 6.19, \text{ N } 5.79. \\ \text{Gef. } \gg 64.12, \gg 6.43, \gg 6.33. \end{array}$$

Die Analysenzahlen stimmen annähernd mit folgender Formel überein:



Ebenso deutet die Molekulargewichtsbestimmung auf eine solche Formel hin. Molekulargewicht (in Wasser) Gef. 1040, Ber. 968.

Das Salz ist ebenfalls linksdrehend, in wässriger Lösung:

$$\alpha = -0.33^{\circ}; \quad l = 200 \text{ mm}, \quad c = 0.6124, \quad [\alpha]_D^{20} = -27.2^{\circ}.$$

Für Brucinsalze inactiver Säuren¹⁾ ist $[\alpha]_D^{20} = -34^{\circ}$.

Unter den vollständig bekannten Trioxyglutarsäuren besitzt nur eine, die inactive Ribotrioxylglutarsäure, die Fähigkeit, eine Lactonsäure zu bilden. Von dieser ist aber die oben beschriebene Säure bestimmt verschieden.

¹⁾ Tykocyner, Rec. d. trav. chim. Pays Bas 1, 48.
