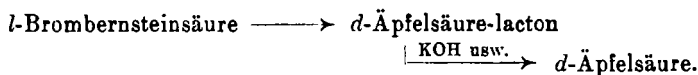


Basen auf Halogenbernsteinsäuren durch das folgende Glied komplettieren:



Nach verschiedenen Beobachtungen zu urteilen, ist das Äpfelsäure-lacton sehr unbeständig sowohl in alkalischen wie auch in sauren Lösungen, und ich glaube daher kaum, daß es gelingen wird, es zu isolieren, wenn nicht möglicherweise als Salz einer geeigneten Base. Jedenfalls erlaubt die obige Auffassung die Formulierung vieler neuen Fragestellungen, welche der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und ich möchte die Fortsetzung der Untersuchung in verschiedenen Richtungen einige Zeit mir und meinen Mitarbeitern reservieren.

Lund, Universität, Mai 1912.

218. Theodor Curtius und Hartwig Franzen: Das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 17. Mai 1912.)

Nach der Baeyerschen Assimilations-Hypothese reduziert die Pflanze die Kohlensäure zunächst zu Formaldehyd und kondensiert diesen dann weiter zu Kohlehydraten. Um die Baeyersche Hypothese sicher zu stellen, ist es von besonderer Wichtigkeit, Formaldehyd in den Pflanzen nachzuweisen. An dahin zielenden Versuchen hat es nicht gefehlt. Meistens wurde versucht, diesen Aldehyd in den Pflanzen selbst oder in Pflanzendestillaten mit Hilfe von Farbenreaktionen aufzufinden; gelegentlich wurden auch Fällungsreaktionen verwendet.

Wir haben die sämtlichen Reaktionen, welche zum Nachweis des Formaldehyds in den Pflanzen versucht worden sind, nachgeprüft und namentlich das Verhalten anderer Aldehyde, welche ebenfalls schon in Pflanzen nachgewiesen wurden, gegenüber den verwendeten Reagenzien untersucht. Es zeigte sich hierbei, daß diese Aldehyde, namentlich der so allgemein verbreitete α,β -Hexylenaldehyd, zum Teil ganz ähnliche Reaktionen wie der Formaldehyd geben. Namentlich die Fällungsreaktionen traten mit diesem Aldehyd in genau derselben Weise wie mit dem Formaldehyd ein. Die Farbenreaktionen der in Betracht kommenden Aldehyde waren denen des Formaldehyds meistens sehr ähnlich. War dies nicht der Fall, so überdeckten sie

die dem Formaldehyd zukommenden vollständig und ließen seine Erkennung nicht zu. Mit Hilfe der bisher verwendeten Farbenreaktionen läßt sich der Formaldehyd in den Pflanzen ebensowenig nachweisen wie mit den Fällungsreaktionen.

Die sämtlichen bisher vermeintlich geführten Beweise für das Vorkommen von Formaldehyd in den Pflanzen sind also als unzulänglich zu betrachten. Formaldehyd wurde bisher noch nicht in Pflanzen nachgewiesen.

Wir haben folgenden Weg eingeschlagen, um die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen, verläufig nur in der Hainbuche, sicher zu stellen. Die in den Blättern vorhandenen Aldehyde wurden, nach Entfernung der flüchtigen Säuren, durch Oxydation mit Silberoxyd in die entsprechenden Säuren verwandelt und in dem so erhaltenen Säuregemenge die dem Formaldehyd entsprechende Säure, die Ameisensäure, welche sich ja in ganz charakteristischer Weise von allen übrigen Säuren unterscheidet, nachgewiesen.

Größere Mengen Hainbuchenblätter werden auf einer Fleischhackmaschine fein gemahlen, mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat keine reduzierenden Eigenschaften mehr besitzt. Das schwach sauer reagierende Destillat, 42 l aus 30 kg Blätter, wird mit Barytwasser schwach alkalisch gemacht und 15 l abdestilliert. Die flüchtigen Säuren der Hainbuchenblätter bleiben dann als Bariumsalze in dem Destillationsrückstand. Die 15 l Destillat werden längere Zeit mit frisch gefälltem Silberoxyd gerührt und hierdurch die Aldehyde in die entsprechenden Säuren verwandelt. Nach vollendeter Oxydation wird Barytwasser hinzugefügt, hierdurch das Silber ausgefällt und die Säuren in die Bariumsalze überführt. Dann wird vom Silber und Silberoxyd abfiltriert, das Filtrat der Destillation unterworfen und hierdurch die vorhandenen Alkohole und Ketone abgetrieben. In dem Destillationsrückstand sind die den ursprünglichen Aldehyden entsprechenden Säuren als Bariumsalze vorhanden. Die Lösung der Bariumsalze wird dann zur Trockne eingedampft. Im ganzen wurden auf diese Weise 1500 kg Hainbuchenblätter verarbeitet.

20 g der so gewonnenen Bariumsalze wurden mit 60 ccm Wasser übergossen, 30 ccm 50-prozentige Phosphorsäure hinzugefügt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte; das trübe Destillat wurde dreimal ausgeäthert. Die wäßrige Lösung, in welcher sich die ev. vorhandene Ameisensäure finden mußte, wurde mit Natronlauge neutralisiert und auf dem Wasserbade ziemlich weit eingedampft. In dieser Lösung der Natriumsalze wurde dann die Ameisensäure durch folgende Reaktionen nachgewiesen.

Etwas der Natriumsalz-Lösung wurde mit Silbernitrat-Lösung versetzt; es fiel ein farbloses Silbersalz aus, welches beim Erwärmen schwarz wurde.

Etwas der Natriumsalz-Lösung wurde mit Mercurichlorid-Lösung versetzt; in der Kälte entstand kein Niederschlag; beim Erwärmen schied sich jedoch allmählich ein farbloser, krystalliner Körper ab, der sich in verdünnten Säuren nicht löste. Der abfiltrierte Niederschlag wurde beim Übergießen mit Ammoniak schwarz. In dem Niederschlag liegt also Kalomel vor. Nun hat H. Finke¹⁾ gelegentlich seiner Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure gezeigt, daß außer der Ameisensäure und der in den unreifen Vogelbeeren vorkommenden Sorbinsäure, die anderen, bisher in den Pflanzen nachgewiesenen, flüchtigen Säuren Mercurichlorid nicht reduzieren. Sorbinsäure kann aber in unserem Falle die Reduktion des Mercurichlorids nicht veranlaßt haben, da sie in dem Säuregemisch nicht aufgefunden werden konnte. Außerdem dürfte sich die in kaltem Wasser fast unlösliche, in Äther leicht lösliche Sorbinsäure in dem in Äther löslichen Anteile finden und nicht unter den in Äther unlöslichen Säuren.

Weiter wurde dann noch die Ameisensäure durch ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure, welche sie ja unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt, nachgewiesen.

1 g der scharf getrockneten Natriumsalze wurde in einem kleinen Kölbchen mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen und in einem Ölbade schwach erwärmt. Gleichzeitig wurde ein langsamer Kohlendioxyd-Strom zunächst durch den Kolben und dann durch eine Lösung von Kupferchlorür in Kochsalzlösung geleitet; die Gasentwicklung begann schon bei ganz niedriger Temperatur. Nach Beendigung der Reaktion gab die Kupferchlorür-Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorür-Lösung sofort einen kräftigen schwarzen Niederschlag von metallischem Palladium. Dieselbe Kupferchlorür-Lösung, welche nicht mit den Gasen in Berührung gewesen war, gab nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Palladiumchlorür-Lösung auch bei mehrstündigem Stehen keinen Niederschlag von metallischem Palladium.

Weiter wurde dann noch die Menge des in den Hainbuchenblättern vorhandenen Formaldehyds in folgender Weise ermittelt. Die Natriumsalze der wasserlöslichen Säuren aus 180 kg Blättern wurden zu 250 ccm aufgelöst und in 75 ccm dieser Lösung die Ameisensäure nach der von Hartwig Franzen und F. Egger²⁾ angegebenen Methode bestimmt. Es wurden erhalten 0.7296 g Kalomel. In 75 ccm Lösung sind also enthalten 0.0713 g und in 250 ccm 0.1377 g Ameisen-

¹⁾ Ztschr. Unters. Nahrungs- und Genußmittel **22**, 88 [1911].

²⁾ J. pr. [2] **83**, 323 [1911].

säure. Daraus berechnet sich, daß in 180 kg Hainbuchenblättern 0.1550 g und in 1 kg nur 0.0008613 g Formaldehyd vorhanden sind.

Es wurden dann noch viele Versuche unternommen, die Ameisensäure als solche aus dem Säuregemisch abzuscheiden. Aber alle dahin zielenden Versuche sind fehlgeschlagen, was auch weiter nicht verwunderlich ist, wenn man die durch den vorhergehenden Versuch ermittelten kleinen Mengen Ameisensäure, welche in dem Säuregemisch vorhanden sind, in Betracht zieht. Man erhält aus 180 g Blättern 12 g trockne Natriumsalze der in Äther unlöslichen Säuren. Aus der eben aufgeführten quantitativen Bestimmung geht hervor, daß in diesen 12 g 0.3514 g ameisen-saures Natrium vorhanden sind; es sind also 34-mal soviel andere Natriumsalze als Natriumformiat vorhanden, und es dürfte nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse unmöglich sein, solche kleine Mengen Ameisensäure aus einer Mischung mit ihren nächst höheren Homologen abzuscheiden.

Die drei Reaktionen zeigen in einwandfreier Weise, daß in dem in Äther unlöslichen Säuregemisch Ameisensäure vorhanden ist. Da diese Ameisensäure durch Oxydation ihres Aldehyds mit Silberoxyd entstanden ist, so schließt ihr Nachweis auch den Nachweis von Formaldehyd in der Hainbuche in sich.

Durch unsere Untersuchungen ist also die Gegenwart von Formaldehyd in den Pflanzen und damit die Grundlage der Baeyerschen Assimilationshypothese sichergestellt.

219. M. Scholtz:

Über die Natur des Picolids und Pyrrocolins.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald; pharmazeut. Abteilung.]

(Eingegangen am 13. Mai 1912.)

Vor kurzem zeigte ich, daß aus α -Picolin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen auf 220° eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_2N$ entsteht, die keine basischen Eigenschaften besitzt, und der ich den Namen Picolid beilegte¹⁾. Die Natur dieser Verbindung ist noch nicht aufgeklärt, doch ließ sich nachweisen, daß sie zwei Acetyle in der durch die folgende Formel ausgedrückten Anordnung enthält: $C_8H_5 \begin{cases} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ N \cdot CO \cdot CH_3 \end{cases}$. Beim Kochen mit Salzsäure werden

¹⁾ B. 45, 734 [1912].