

ausschließlich Säuren der Stearinsäure-Reihe beteiligt sind. Es bleibt unentschieden, ob regelmäßig neben gesättigten Säuren auch ungesättigte Säuren (Ölsäuren, Linolsäuren usw.) vorkommen. Nach den bisher bekannt gewordenen Resultaten der Verseifung selbst weitgehend vorgereinigter Eigelb-Lecithine wurde regelmäßig neben Säuren mit 18 Kohlenstoffatomen, auch Palmitinsäure gefunden, so daß die Frage, ob es Lecithine gibt, die ausschließlich im Molekül Säuren der Stearinsäure-Reihe enthalten, bisher nicht sicher beantwortet werden konnte. Dies dürfte nun einwandfrei sichergestellt sein. Andererseits ist durch die Feststellung der Eigenschaften des reinen Distearyl-lecithins die Möglichkeit gegeben, im Eigelb selbst nach einheitlichem gesättigtem Lecithin zu suchen.

Berlin-Britz, Wissenschaftl. Laboratorium der J. D. Riedel A.-G.

79. William Küster und Johannes Weller: Über die Synthese der Hämatinsäure.

[Aus dem 3. Chemischen Institut der Königl. Techn. Hochschule Stuttgart.]
(Eingegangen am 6. Februar 1914.)

Während die bei 175—176° schmelzende Form der Hämotricarbonsäure, die bei der Reduktion der Hämatinsäure entsteht¹⁾, später von W. H. Perkin und W. N. Haworth²⁾ auf synthetischem Wege gewonnen und als Pentan- $\beta, \gamma, \varepsilon$ -tricarbonsäure bezeichnet worden ist, steht die Synthese der Hämatinsäure selbst noch aus. Ein von dem einen von uns mit O. Mezger³⁾ bereits 1902 unternommener, diesbezüglicher Versuch führte nicht zum Ziele, da unter den damals eingehaltenen Bedingungen eine Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat. Wir haben nun den Versuch wieder aufgenommen, nachdem sich gezeigt hatte, daß die Hämatinsäure beim Kochen mit starker Kalilauge die Elemente des Wassers addiert⁴⁾, und daß die entstandene Oxysäure unter der gleichen Behandlung wieder in Hämatinsäure übergeht. Es zeigte sich nämlich, daß die Umwandlung der letzteren nie vollständig wird; es kommt unter den eingehaltenen Bedingun-

¹⁾ A. 345, 45 [1905].

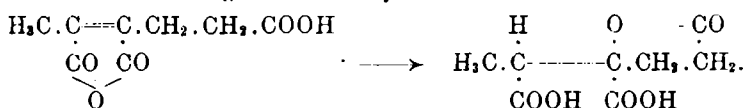
²⁾ Soc. 93, 573; C. 1908, 1780. Der Schmelzpunkt wird hier bei 177° angegeben.

³⁾ O. Mezger, Beiträge zur Kenntnis des Hämatins. Würzburg, C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei 1902.

⁴⁾ In Fortführung von Untersuchungen, die 1905 angekündigt wurden. H. 44, 401.

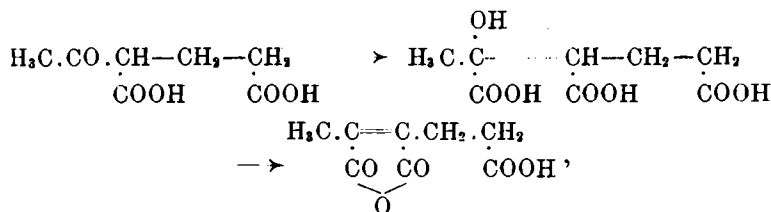
gen vielmehr zu einem Gleichgewicht, wenn etwa $\frac{1}{5}$ der angewendeten Säure chemisch verändert worden sind, was durch Extraktion der angesäuerten Lösung mit Chloroform, in dem nur die Hämaminsäure löslich ist, festgestellt werden konnte. Das Reaktionsprodukt wurde darauf mit Äther entzogen und in Form eines optisch-inaktiven Sirups erhalten, der nach einiger Zeit krystallisierte. Doch gelang die Isolierung eines scharf bei 170° schmelzenden Körpers nur mit Schwierigkeit, was nach Feststellung der Tatsache, daß in dem isolierten Produkt das Lacton einer Oxysäure vorliegt, nicht wundernehmen kann, da durch Anlagerung von Wasser an das Molekül der Hämaminsäure Gemische stereoisomerer Körper entstehen müssen. Aus den unscharf schmelzenden Reaktionsprodukten wurde dann, wie erwähnt, durch Kochen mit Kalilauge und auch durch Erhitzen unter vermindertem Druck Hämaminsäure zurück erhalten.

Der bei 170° schmelzende Körper dürfte als das Lacton einer γ -Oxy- β, γ, ϵ -pentan-tricarbonensäure anzusprechen sein, also als γ -Lacton in Beziehung zum Carboxyl ϵ :



Zu einer strukturisomeren Oxysäure mußte die Anlagerung von Cyanwasserstoff an die α -Acetyl-glutarsäure mit nachfolgender Verseifung führen.

In der Tat sind wir zu einer solchen auf dem angedeuteten Wege gelangt, haben aber auch dieses Produkt vorerst nur in Gestalt eines optisch-inaktiven Sirups erhalten, in dem jedenfalls Gemische stereoisomerer Körper vorliegen. Es gelang nun nicht, durch Kochen mit Kalilauge daraus Hämaminsäure zu erhalten, wohl aber entstand letztere, und zwar mit fast quantitativer Ausbeute, als der Sirup bei 9 mm Druck langsam bis auf 183° erhitzt wurde. Die Synthese der Hämaminsäure vollzieht sich also gemäß den Formelbildern:



und es ist nunmehr die analytisch schon bewiesene Konstitution¹⁾ auf synthetischem Wege bestätigt worden.

¹⁾ A. 345, 1 [1905].

Experimenteller Teil.

Die eiskalte Lösung von 9.5 g α -Acetyl-glutarsäureester (Sdp. 265—270° unkorrr.), in 27 g wasserfreiem Äther wurde mit 6.5 g fein gepulvertem Cyankalium versetzt und darauf die berechnete Menge Salzsäure (9.3 g vom spez. Gew. 1.19) in 5 Portionen eingetragen. Nach jedem Zusatz wurde eine Stunde geschüttelt, alsdann eine Stunde durch Eis gekühlt; das Schütteln und Kühlen wurde fortgesetzt, bis die Blausäure vollständig aufgenommen erschien, was in der Regel nach zwei Tagen erreicht war. Die ätherische Lösung wurde nun abfiltriert, das auf dem Filter bleibende Salz mit Äther ausgewaschen und aus den gesamten Filtraten der Äther abdestilliert, worauf der Rückstand durch Erhitzen mit 70 g 25-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade verseift wurde. Hierzu ist eine längere Einwirkung nötig, es wurde etwa 14 Stunden erhitzt. Die salzsaure Lösung wurde nunmehr mit Äther extrahiert, das Extrakt in Wasser gelöst, und dieser Lösung durch Chloroform die als Nebenprodukt auftretende γ -Acetyl-buttersäure entzogen; sie hinterließ beim Eindampfen im besten Fall 6.1 g eines farblosen Sirups, das sind etwa 70% der theoretisch möglichen Menge an Oxysäure. Daß eine solche im Gemisch mit ihrem Lacton vorlag, zeigte die Titration: 1.1992 g verbrauchten 70.8 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Barytwasser bei Z. T. und weitere 8.3 ccm nach einstündigem Erwärmen.

$C_8H_{12}O_7$. Ber. 81.76 ccm. Gef. 79.1 ccm.

Aus dem sehr leicht in Wasser löslichen Bariumsalz, dessen 44-prozentige, kalt bereitete Lösung beim Eintauchen in kochendes Wasser erstarrt, wurde das Silbersalz dargestellt.

0.2602 g Sbst. (bei 90° getrocknet): 0.1676 g CO_2 , 0.0415 g H_2O , 0.1538 g Ag.

$C_8H_9O_7Ag_3$. Ber. C 17.75, H 1.66, Ag 59.89.

Gef. » 17.57, » 1.77, » 59.11.

Aus dem in Benzol suspendierten Silbersalz wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl der Ester bereitet und dessen Siedepunkt bei 10 mm Druck bei ca. 170° liegend bestimmt.

0.1675 g Sbst.: 0.4388 g AgI (Zeisel).

$C_9H_9(CH_3)_3O_7$. Ber. CH_3 17.17. Gef. CH_3 16.71.

Es handelte sich nun darum, aus dem Gemisch der β -Oxy- β, γ, ϵ -pentan-tricarbonsäuren ein Molekül Wasser abzuspalten. Ein Versuch zeigte, daß beim Erhitzen des Sirups unter gewöhnlichem Druck bis 180° Wassertröpfchen auftraten, daneben wurde aber auch die Entwicklung von Kohlensäure, wenn auch in geringer Menge beobachtet. Um diese Zersetzung, die zum Methyl-äthyl-maleinsäure-anhydrid geführt hätte, möglichst zu vermeiden, wurden dann 1.37 g des Sirups bei 9 mm Druck langsam bis auf 183° erhitzt, wobei ein

Aufschäumen bei 120° beobachtet wurde. Der bräunlich gefärbte Rückstand war über Nacht erstarrt und zeigte bereits deutlich die für Hämatinsäure charakteristischen Krystallformen. Zur Reinigung wurde er in wenig Wasser gelöst und die Hämatinsäure durch Chloroform extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterblieben 0.83 g in krystallisiertem Zustande, aber noch ein wenig gefärbt. Die Reinigung gelang nunmehr leicht durch Umkrystallisation aus heißem Wasser, worauf der Schmelzpunkt bei 97—98° gefunden wurde. Bei derselben Temperatur schmolz eine Mischung der synthetisch gewonnenen Säure mit einem aus Hämatin dargestellten Präparat. Die mit Hilfe frisch gefällten Calciumcarbonats resp. basischen Kupfercarbonats bei Z. T. hergestellten Lösungen des Calcium- und des Kupfersalzes gaben beim Erhitzen die für die Hämatinsäure charakteristischen Fällungen.

0.1960 g Ca-Salz (90°) = 0.0584 g CaO = 21.28 % Ca¹).

Lactonsäure C₈H₁₀O₆.

10 g Hämatinsäure wurden mit 300 g 40-prozentiger Kalilauge 9 Stunden lang in einem Kupferkessel am Rückflußkühler gekocht; nach dem Erkalten wurde die nur wenig gefärbte Lösung angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Rückstand des Äthers — etwa 10 g — wurde in wenig Wasser gelöst und dieser Lösung mittels Chloroforms unveränderte Hämatinsäure (2 g) entzogen, worauf durch Äther etwa 8 g eines farblosen Sirups herausgelöst wurden. Durch Aufnehmen desselben in wasserhaltigem Äther und Zusatz von wasserfreiem Äther gelang es, einen kleinen Teil in fast zentimeterlangen Tafeln zu erhalten, die nach Wiederholung der angegebenen Reinigungsart und nach Umkrystallisation aus Wasser den Schmp. 169—170° zeigten²⁾.

0.1400 g Sbst. (110°): 0.2447 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₈H₁₀O₆. Ber. C 47.52, H 5.00.

Gef. » 47.66, » 5.18.

Titration. 0.212 g Sbst. brauchten bei 2. T. 21.8 % $\frac{1}{10}$ -n. KOH zur Neutralisation, nach halbstündigem Erhitzen noch 10.45 ccm.

C₈H₁₀O₆. Ber. zweibasisch 21 ccm, dreibasisch 31.5 ccm.

Gef. » » 21.8 » » 32.25 »

Mol.-Gew. in Aceton (K = 17.1). 0.2015 g Sbst. in 9.2 g gaben $\Delta = 0.194$.

C₈H₁₀O₆. Mol.-Gew. Ber. 202. Gef. 193.

¹⁾ H. 28, 18 [1899].

²⁾ Durch Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther wurden sehr schön ausgebildete Krystalle erhalten, die aber an der Luft verwitterten; sie dürften Krystalläther enthalten.

Aus den Mutterlaugen der Lactonsäure $C_8H_{10}O_6$ wurden ebenfalls kristallisierte Anteile erhalten, die aber keinen scharfen Schmelzpunkt zeigten. Ihre Abstammung von der Hämatinsäure zeigte sich beim Erhitzen auf 245° , wobei unter Abspaltung von Kohlendioxyd Methyl-äthyl-maleinsäure-anhydrid erhalten wurde, sowie dadurch, daß sowohl beim Kochen mit 40-prozentiger Kalilauge, als auch beim Erhitzen unter vermindertem Druck Hämatinsäure zurück-erhalten wurde.

Die vorliegende Untersuchung wurde mit Hilfe einer pekuniären Unterstützung aus dem »Allgemeinen Fonds zur Förderung chemischer Forschungen (Leo-Gans-Stiftung) der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften« ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen ergebsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

Stuttgart, am 4. Februar 1914.

80. Hermann Leuchs: Einige Versuche mit Tetrahydrostrychnin. (Über Strychnos-Alkaloide. XXI.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Februar 1914.)

Bei dem Abbau von Strychnin und Brucin erhält man bald Verbindungen mit der Carboxyl-, bald solche mit der Iminogruppe, die beide bisweilen wieder unter Entstehung eines Säureamids mit einander reagieren können. Nun enthalten die Strychnos-Alkaloide aber nach den Untersuchungen von J. Tafel schon eine Säureamid-Gruppe, die zudem ziemlich leicht aufspaltbar ist.

Für die Feststellung, ob eine Umsetzung einer der drei genannten Gruppen bei einem Abbauprodukt die der ursprünglich vorhandenen bzw. vorgebildeten oder aber die einer erst später entstandenen sei, war es deshalb wünschenswert, die Abbaureaktionen auch mit solchen Substanzen vorzunehmen, in denen die Säureamid-Gruppe der Alkaloide charakteristisch verändert und zugleich gegen den Angriff der Reagenzien geschützt war.

Ein geeigneter Körper schien das Tetrahydro-strychnin zu sein, das zuerst von J. Tafel¹⁾ neben überwiegenden Mengen Strychnidin bei der elektrolytischen Reduktion des Strychnins in schwefelsaurer Lösung erhalten worden war. Eine bequemere Darstellung ist

¹⁾ A. 301, 302, 315.