

Die graphische Darstellung kann natürlich, infolge der Autoracemisation, nur über den allgemeinen Verlauf des Drehungsvermögens Aufschluß geben.

Frl. Dr. Soph. Matissen, die mich bei vorliegender Arbeit eifrig unterstützt hat, spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.

Zürich, Universitätslaboratorium, November 1914.

#### 486. Edmund O. von Lippmann: Organische Säuren aus dem Saft des Zucker-Ahorns.

(Eingegangen am 13. November 1914.)

Vor einer Reihe von Jahren überschickte mir ein Fachgenosse, Hr. W. Skife, damals in Montreal (Canada), eine Büchse mit kalkhaltigen Niederschlägen, die sich bei der Zuckerdarstellung aus Ahornsaft an den Wänden der Verdampfpfannen abgeschieden hatten, mit der Bitte, zu ermitteln, ob sie wirklich, wie ihm ein Sachverständiger versichere, in der Hauptsache »Malonsäure« enthielten? Obwohl nun Malonsäure als Bestandteil pflanzlicher Säfte in einigen Fällen nachgewiesen ist, schien es mir doch von vornherein wahrscheinlich, daß es sich diesmal nicht um sie handeln sollte, sondern um Äpfelsäure, deren Namen »malic acid« und »acide malique« Anlaß zu häufigen, besonders in der referierenden Literatur immer wiederkehrenden Verwechslungen bieten. Die Aufarbeitung der weißen, harten Niederschläge, die aus einem zu Blättern und Stückchen verkitteten, feinkrystallinischen Grieße zu bestehen schienen, bestätigte diese Annahme, zeigte aber, daß außer der Äpfelsäure, deren schon seit langem behauptetes Vorkommen seither von verschiedenen Seiten sichergestellt worden ist, wenigstens im vorliegenden Falle auch noch andere Säuren gegenwärtig waren; von diesen gelang es Weinsäure in merklicher und Tricarallylsäure in geringer Ausbeute rein zu gewinnen, und zwar nach dem nämlichen wohlbekanntem Verfahren, das ich bereits 1878 bei der ersten Darstellung der Tricarallylsäure aus Niederschlägen der Rübensaft-Verdampfkörper<sup>1)</sup>, und später noch bei verschiedenen gleichartigen Untersuchungen zur Anwendung brachte; seine Einfachheit macht es empfehlenswert, sofern genügende Mengen Rohmaterial zur Verfügung stehen, so daß die unvermeidlichen größeren Verluste keine Rolle spielen.

Die Tricarallylsäure, die angesichts ihrer verhältnismäßig leichten Löslichkeit in Äther unschwer abgeschieden und gereinigt

<sup>1)</sup> B 11, 707 [1878]; 12, 1649 [1879].

werden kann, bildete, wiederholt umkrystallisiert, schöne weiße Nadeln vom Schmp. 166° und von der Zusammensetzung  $C_6H_8O_6$  (gef. C 40.82, H 4.76, O 54.42; ber. C 40.91, H 4.55, O 54.54); das krystallinische Salz  $C_6H_7Ag_2O_6$  enthielt Ag 65.23 (ber. 65.17), das amorphe Salz  $(C_6H_7O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$ , das in kaltem Wasser ziemlich löslich ist,  $H_2O$  13.23 (ber. 13.38) und wasserfrei Ca 25.59 (ber. 25.75).

Die Weinsäure krystallisierte in gut ausgebildeten, glänzenden Prismen, die, rasch erhitzt, bei 168° schmolzen, sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Äther lösten, und der Zusammensetzung  $C_6H_8O_6$  entsprachen (gef. C 31.85, H 4.12, O 64.03; ber. C 32.00, H 4.00, O 64.00); sie erwies sich als *d*-Weinsäure, die ich vor langer Zeit auch aus Kalkniederschlägen der Verdampfapparate von Rübenzuckerfabriken isolierte<sup>1)</sup>, und zeigte in wäßriger Lösung, unter genau denselben Bedingungen, die Landolt (der 1884 die optische Prüfung meines Präparates vornahm) damals angab, auch genau die nämliche Drehung  $\alpha_D^{20} = +13.65^\circ$ . Das charakteristische, krystallinisch-pulverige, in 350 Tl. kochenden Wassers lösliche Salz  $C_4H_6O_6 \cdot Ca + 4H_2O$ , enthielt 27.75 Wasser (ber. 27.69), und wasserfrei Ca 21.39 (ber. 21.27).

Die Äpfelsäure schied sich, ausnahmsweise leicht und rasch, in weißen, ziemlich zerfließlichen Nadelchen ab, die gegen 100° schmolzen, leicht in Wasser und Weingeist, aber kaum in Äther löslich waren, und die Zusammensetzung  $C_4H_6O_6$  besaßen (gef. C 35.70, H 4.56, O 59.74; ber. C 35.82, H 4.47, O 59.71); die 10-prozentige wäßrige Lösung zeigte  $\alpha_D^{20} = -3.1^\circ$ , das Präparat war also wohl erheblich einheitlicher oder reiner als das von mir seinerzeit aus Rübensaft gewonnene, für das Landolt nur  $\alpha_D^{20} = -1.96^\circ$  gefunden hatte<sup>2)</sup>. Das Salz  $C_4H_5Ag_2O_6$  enthielt Ag 62.14 (ber. 62.03), das schön krystallisierte Salz  $(C_4H_5O_6)_2Ca + 6H_2O$  25.79 Wasser (ber. 26.09), und wasserfrei Ca 13.16 (ber. 13.07); die Entwässerung gelang nur schwierig und ungleichmäßig, Salze mit mehr oder weniger als 6 Mol. Krystallwasser, die sich in der älteren Literatur erwähnt finden, konnten nicht beobachtet werden.

Daß *d*-Weinsäure, *l*-Äpfelsäure, wie auch Tricarballoylsäure, neben einander in verschiedenen zuckerreichen Pflanzensäften auftreten, wenigstens zuweilen, bleibt jedenfalls beachtenswert, wenngleich sich bestimmte Folgerungen aus dieser Tatsache auch auf Grund unserer heutigen Kenntnisse noch nicht ziehen lassen.

<sup>1)</sup> B. 24, 3300 [1891].

<sup>2)</sup> a. a. O.