

säuren waren meist Kahlbaumsche reinste Präparate, die durch wiederholtes Umkrystallisieren bis zu konstanten Absorptionswerten vorher gereinigt waren.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Seiten fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für die Unterstützung dieser Arbeit unsern aufrichtigen Dank aus.

33. Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen¹⁾.

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

I. Vorkommen von Citronensäure und Glykonsäure.

Beim Entleeren eines im Spätsommer frisch gekalkten Zuckermagazins, in dem dann, nach gutem Austrocknen, längere Zeit und zuletzt bei großer Hitze minderwertiger Rohzucker gelagert hatte, bemerkte der Aufseher beim Abräumen der Säcke an einigen Stellen der Wände harte Krusten, die im auffallenden Lichte lebhaft glitzerten und sich leicht ablösen ließen oder auch von selbst abbröckelten; die Hauptmenge wurde leider verschleudert, wie meist in derlei Fällen. Die Untersuchung des Restes ergab, daß hauptsächlich das Calciumsalz der Citronensäure vorlag, aus dem diese auf üblichem Wege ohne weiteres ganz rein gewonnen werden konnte; sie bildete, gut getrocknet, schöne klare Krystalle vom Schmp. 153°, besaß alle wohlbekannten Eigenschaften der Substanz und enthielt 37.34% C, 4.22% H (ber. für $C_6H_8O_7$, C 37.50, H 4.17%). Neben diesem unlöslichen Calciumsalze war noch ein in Wasser lösliches vorhanden, das gut krystallisierte und sich als jenes der α -Glykonsäure erwies: gef. 9.38% Ca (ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$ 9.30% Ca); das aus ihm dargestellte Lacton schied sich in schönen Krystallen vom Schmp. 136° ab und enthielt 40.34% C, 5.68% H (ber. für $C_6H_{10}O_6$ C 40.43, H 5.66%). Beide Säuren entstanden wohl zweifellos aus dem Zucker oder Invertzucker des ausgesickerten Sirups durch Oxydations-Gährung unter dem Einfluß gewisser Mikroben, doch waren solche bei der Prüfung durch einen Sachverständigen nicht mehr sicher nachweisbar oder gar erkennbar; bemerkt sei, daß einen ganz ähnlichen Fall, bei dem es sich jedoch nur um α -Glykonsäure handelte, schon V. Staněk²⁾ 1909 beschrieb und die Säure, sowie mehrere ihrer Derivate rein darstellte.

II. Vorkommen von Tricarballoylsäure.

Bei Verarbeitung noch recht unreifer Rüben in einer norditalienischen Zuckerfabrik schieden sich nach Betriebsbeginn in den Saftvorwärmern dünne, sehr harte Krusten eines Calciumsalzes ab, die den Gang der Verarbeitung außerordentlich störten, sich aber glücklicherweise nur wenige Tage lang bemerklich machten. Eine vom damaligen Direktor, Hrn. Dr. H. Büttner, übersandte Probe wurde in der schon früher öfters beschriebenen Weise aufgearbeitet und ergab als einzigen, wesentlichen und ohne Schwierigkeit faßbaren Bestandteil Tricarballoylsäure; sie krystallisierte in durch-

¹⁾ vergl. B. 60, 191 [1927]. ²⁾ Ztschr. Zucker-Ind. Böhmen 33, 547.

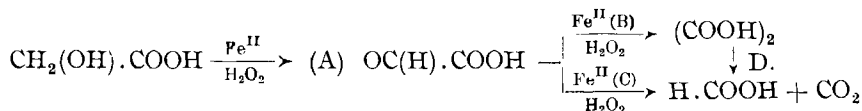
sichtigen Prismen vom Schmp. 166^o, enthielt 40.82% C, 4.60% H (ber. für C₆H₈O₆ C 40.91, H 4.54%), zeigte die charakteristische, wenn auch nur geringe Löslichkeit in Äther (etwa 1%), und lieferte das in kaltem Wasser lösliche, in heißem Wasser so gut wie unlösliche Calciumsalz (C₆H₅O₆)₂Ca₃, das wasserfrei 25.66% Ca enthielt (ber. 25.75%). Bei der Verarbeitung der fraglichen Rüben machte sich eine ganz außergewöhnlich starke Entwicklung von Ammoniak bemerkbar, was die Vermutung bestätigt, daß ursprünglich ein Amid oder Imid der Tricarbaldehydsäure vorhanden sei³⁾; daß diese auch im Saft des Zucker-Ahorns gegenwärtig ist, zeigte ich 1914⁴⁾, während mein erster Nachweis ihres Vorkommens im Rübensaft, und damit in der Natur überhaupt, jetzt gerade 50 Jahre zurückliegt⁵⁾.

34. Stefan Goldschmidt, Paul Askenasy und Spiros Pierros: Über den Mechanismus der Oxydationsreaktionen des Wasserstoff- superoxyds bei Gegenwart von Ferro-Eisen: Die Oxydation der Glykolsäure.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]
(Eingegangen am 17. Dezember 1927.)

Es ist lange bekannt, daß Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen charakteristische Oxydationsreaktionen auszulösen vermag. So hat Fenton¹⁾ gezeigt, daß Oxy-säuren bei Anwendung dieser Reaktion in die zugehörigen Aldehyd- bzw. Keton-säuren übergehen. Trotz der mannigfachen Bearbeitung, welche diese Reaktionen — auch mit Rücksicht auf ihre biologische Bedeutung²⁾ — erfahren haben, kann die Theorie ihres Verlaufs noch nicht als geklärt gelten. Von besonderer Wichtigkeit ist eine sorgfältige, umfassende Studie von H. Wieland und W. Franke³⁾, auf die noch zurückzukommen sein wird.

Wir haben uns mit der Durcharbeitung der Reaktion, besonders auch hinsichtlich Menge und Art der Reaktionsprodukte, am Beispiel der Glykolsäure beschäftigt; aus Gründen, die hier bedeutungslos sind, hatten wir Interesse dafür, ob es möglich ist, Glykolsäure durch Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Fe(II) ausschließlich zu Glyoxylsäure zu oxydieren. Nach dem vorliegenden Untersuchungsmaterial erscheint es nämlich unzweifelhaft, daß die erste Stufe der Reaktion in der Überführung der Glykolsäure in Glyoxylsäure (A) besteht. Dagegen kann die Glyoxylsäure durch weitere Oxydation Oxalsäure (B) wie Ameisensäure und Kohlendioxyd (C) liefern.



³⁾ B. 57, 258 [1924].

⁴⁾ B. 47, 3094 [1149].

⁵⁾ B. 11, 707 [1878], 12, 1649 [1879].

¹⁾ Chem. News 23, 190 [1876], 43, 110 [1881]; Journ. chem. Soc. London 65, 899 [1894], 77, 20 [1900].

²⁾ In der Reaktion liegt möglicherweise ein Modellschema der natürlichen Peroxydase-Wirkung vor.

³⁾ A. 457, 1 [1927]. — Die vorliegenden Untersuchungen waren beim Erscheinen der Arbeit bereits abgeschlossen (Diplomarbeit Spiros Pierros, Karlsruhe, März 1927).