

Über das Vorkommen von Citronensäure und Äpfelsäure im *Chelidonium majus*.

Von Ludwig Haitinger.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1881.)

Im Kraute von *Chelidonium majus* wurde von Probst, Lerch und Anderen neben Chelidonsäure auch Äpfelsäure aufgefunden, welches Resultat in einer neueren Abhandlung von O. Lietzenmayer¹ insoweit anerkannt wurde, dass wohl eine Säure der Formel $C_4H_6O_5$ im Schöllkraute enthalten sei, dass aber diese Säure in mehreren wesentlichen Punkten von der gewöhnlichen Äpfelsäure verschieden, daher mit dieser bloss isomer sei. So soll namentlich das Bleisalz der betreffenden Säure unter Wasser nicht schmelzbar, ein saures Calciumsalz derselben nicht zu erhalten sein. Zudem stimmen Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse mehrerer Salze, sowie der hohe Schmelzpunkt der freien Säure nicht mit den vorhandenen Angaben überein.

Da mir Herr Prof. Lieben gelegentlich der Darstellung einer grösseren Menge Chelidonsäure das zur Gewinnung der fraglichen in theoretischer Hinsicht viel versprechenden Säure nöthige, ziemlich kostspielige Material in sehr liebenswürdiger Weise überliess, unternahm ich die Darstellung derselben nach der von Lietzenmayer angegebenen Methode. Es war jedoch nicht möglich, ein Product zu erhalten, welches alle von Lietzenmayer angegebenen Eigenschaften besass und bei eingehender Untersuchung ergab sich, dass dasselbe wesentlich aus Citronensäure bestand. Da es sich somit um eine Widerlegung positiver Angaben handelt und die Gegenwart von Citronensäure

¹ Ein Beitrag zur Kenntniss der Chelidonsäure und Äpfelsäure. Inaugural-Dissertation. Erlangen 1878.

im *Chelidonium majus* bisher nicht vollkommen sichergestellt war, bin ich zu einer ausführlichen Beschreibung meiner Versuche genöthigt, obgleich der Gegenstand an und für sich dies nicht erfordert haben würde.

Zur Darstellung der Äpfelsäure verfährt man nach Lietzenmayer in der Weise, dass man zunächst den mit Salpetersäure angesäuerten Krautsaft mit Bleinitrat ausfällt. Der Niederschlag enthält alle Chelidonsäure und einen Theil der Äpfelsäure. Man zersetzt ihn mit Calciumhydrosulfid und verdampft die mit etwas Salzsäure versetzte Lösung der Calciumsalze bis zum Auskrystallisiren des Calciumchelidonates, wonach die Mutterlaugen nach Neutralisation mit Kalkwasser den gesuchten äpfelsauren Kalk geben. Bei den grossen Flüssigkeitsmengen, mit denen ich zu operiren hatte, habe ich es im letzteren Falle manchmal vorgezogen, Ammoniak statt Kalkwasser zu verwenden. Eine zweite Partie von äpfelsaurem Kalk erhält man durch Neutralisation des Filtrates von dem obenerwähnten Bleiniederschlage mit Natronlauge, weiterem Zusatz von Bleinitrat und Zersetzung der erhaltenen Fällung mit Calciumhydrosulfid.

Die vereinigten Kalksalze werden in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Soda zerlegt. Hierbei geht nun ein beträchtlicher Theil der organischen Säure in den Niederschlag von Calciumcarbonat, ein Umstand, der mich veranlasste, bei der Verarbeitung einer anderen Partie die Abscheidung des Kalkes durch Kochen mit einer unzureichenden Menge Oxalsäure zu bewirken. Die geringe, in Lösung gegangene Kalkmenge wurde durch Natriumcarbonat abgeschieden, das Natriumsalz wie sonst in Bleisalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die so erhaltene, etwas gelblich gefärbte Säurelösung war in allen Fällen stark phosphorsäurehaltig, ein Umstand, den Lietzenmayer durchaus nicht erwähnt. Durch Eindampfen auf dem Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum wurden indess schön ausgebildete, grosse, wasserhelle Krystalle erhalten, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen von Phosphorsäure befreit werden konnten. Dieselben zeigten dann nach dem Trocknen im Vacuum einen Schmelzpunkt von 150—152° (statt 144° nach L.) und waren

nicht hygroskopisch entgegen der Angabe Lietzenmayer's, der aus diesem Grunde auf die Verbrennung der freien Säure verzichtete. Behufs der Analyse wurde eine grössere Partie durch Auflösen im Wasser und Eindunsten im Vacuum in zwei Fractionen gespalten, von denen ergaben:

Fr. I aus 0·3735 Grm. Substanz: 0·1418 Grm. H₂O und 0·5058 CO₂,

Fr. II aus 0·3918 Grm. Substanz: 0·1530 Grm. H₂O und 0·5362 CO₂,

woraus sich in Procenten berechnet:

	I	II	<u>C₆H₈O₇ verlangt</u>	<u>C₄H₆O₅ verlangt</u>
C....	36·93	37·31	37·50	35·82
H....	4·22	4·32	4·17	4·48

Da noch immer die Möglichkeit einer Verunreinigung nicht ganz ausgeschlossen war, wurden beide Fractionen wieder vereinigt und mit Äther behandelt. Aus den Angaben Lietzenmayer's geht hervor, dass seine Säure in Äther ziemlich leicht löslich war, was ich bei meiner Substanz nicht bestätigt fand; sie löst sich vielmehr nur schwierig in Äther, doch gelang es, durch Verwendung eines Extractionsapparates die vollständige Auflösung herbeizuführen. Die erste Hälfte der in Lösung gegangenen Substanz sei mit III bezeichnet, die zweite mit IV. Weiter wurde der von der unten folgenden Analyse der Fraction IV verbleibende Rest zur Hälfte mit Kupfercarbonat neutralisirt und aus dem eingetrockneten Gemisch die ungebunden gebliebene Säure mit Äther extrahirt: Fr. V.

Bei der Analyse der im Vacuum getrockneten Fractionen wurden erhalten:

Fr. III aus 0·3749 Grm. Substanz: 0·1423 Grm. H₂O und 0·5125 CO₂,

Fr. IV aus 0·2727 Grm. Substanz: 0·1037 Grm. H₂O und 0·3741 CO₂,

Fr. V aus 0·4364 Grm. Substanz: 0·1692 Grm. H₂O und 0·5964 CO₂,

entsprechend in Procenten:

	III	IV	V	$C_6H_8O_7$ verlangt
C....	37·31	37·41	37·27	37·50
H....	4·22	4·22	4·31	4·17

Durch alle diese verschiedenartigen Trennungsversuche war daher die Zusammensetzung der Substanz nicht wesentlich verändert worden. Auch ist bewiesen, dass sie der Formel $C_6H_8O_7$ entspricht. Dass sie weiters mit gewöhnlicher Citronensäure identisch, zeigen alle mit ihr ausgeführten Reactionen, insbesondere und mit voller Gewissheit die mit den vorhandenen Angaben vollständig übereinstimmenden krystallographischen Bestimmungen der freien Säure sowohl, wie des sauren Ammonsalzes, welche Herr Prof. Lang auszuführen die Güte hatte. Ich ergreife die Gelegenheit, ihm hiefür meinen besonderen Dank auszudrücken.

Das eben erwähnte Ammonsalz wurde bereitet durch Übersättigung der freien Säure mit Ammoniak, mehrmaliges Eindampfen mit Wasser auf dem Wasserbade und Krystallisation aus wässriger Lösung. Durch Kochen von 0·7708 Grm. Substanz mit Kalilauge wurden 0·1184 Grm. Ammoniak erhalten, welche titrimetrisch bestimmt wurden.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_7(NH_4)_2$
$15\cdot35\%$	$15\cdot04\%$

In Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen stimmt dieses Salz sowohl, wie das Kupfer-, Silber- und Kaliumsalz vollständig überein mit den entsprechenden Citraten. Behandelt man das Kaliumsalz mit Brom, so erhält man Pentabromaceton (Schmelzpunkt gefunden $75-76^\circ$ statt 76°), ebenso wie es für Kaliumcitrat angegeben.

Durch alle soeben dargelegten Resultate meiner Untersuchungen glaube ich bewiesen zu haben, dass im Kraute von *Chelidonium majus* Citronensäure und zwar in reichlicher Menge vorkommt. Nachdem erwiesen war, dass die von Lietzenmayer als isomere Äpfelsäure beschriebene Substanz hauptsächlich aus Citronensäure und Phosphorsäure besteht, konnten auch die älteren, weit unbestimmteren Angaben über die Gegenwart der Äpfelsäure im Schöllkraute zweifelhaft erscheinen.

Es gelang jedoch, auch letztere Säure vollkommen sicher nachzuweisen. Die Hauptmenge derselben ist in den Mutterlaugen des aus der zweiten Bleifällung des Krautsaftes erhaltenen Calciumsalzes enthalten, welche nach mehrmonatlichem Stehen (auffallender Weise nicht bei allen Darstellungen) eine beträchtliche Menge von kleinen, harten Krystallen abschieden, die sich nach entsprechender Reinigung als Magnesiummalat erwiesen.¹

0.8768 Grm. dieses Salzes verloren beim Trocknen bei einer schliesslich bis auf 200° gesteigerten Temperatur 0.3232 Grm. Wasser und hinterliessen beim Glühen 0.1439 Grm. Magnesiumoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_5Mg + 5H_2O$
H ₂ O	36.86%	36.59%
MgO	16.41%	16.26%

Das Salz zeigte alle Reactionen des gewöhnlichen äpfelsauren Magnesiums, es wurde aus concentrirter wässriger Lösung durch Alkohol in weissen, beim Erhitzen zusammenbackenden Flocken gefällt, gab mit Bleinitrat einen unter Wasser schmelzbaren Niederschlag etc.

Durch Überführung in Bleisalz und Behandlung mit Schwefelwasserstoff wurde daraus die freie Säure isolirt, die aus concentrirter Lösung in kleinen, strahlig gruppirten Nadeln anschiesst. Nach dem Trocknen im Vacuum zeigte sie den Schmelzpunkt von 100°, entsprechend den Angaben Pasteur's.

Zur Bestimmung der optischen Activität wurde ein Polari-
mètre von Laurent benützt und zeigte eine 58.05 Mm. lange Schichte der Säurelösung eine Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles (Natriumflamme) von 1° 58' nach rechts bei einer

¹ Da die Quantität des in diesem Salze enthaltenen Magnesiums eine nicht unbedeutliche war und im Verlaufe der Operationen nie direct ein Magnesiumsalz zugesetzt wurde, ist man wohl genöthigt, anzunehmen, dass durch Zusatz von Bleinitrat aus dem Krautsafte — der, wie directe Versuche ergaben, viel Magnesium enthielt — ein Bleimagnesiumsalz ausfalle, ähnlich, wie schon Lerch auf eine Verunreinigung des rohen Bleichelidonates mit Calciumsalz aufmerksam gemacht hat. Es sei jedoch erwähnt, dass der zur Darstellung des Calciumsulfhydrates verwendete Ätzkalk kein chemisch reiner war und zufälligerweise vielleicht grössere Mengen Magnesia enthalten konnte.

Temperatur von 20°. Die Lösung hatte bei 20° ein spezifisches Gewicht von 1·34486 bezogen auf Wasser von 4° und enthielten 100 Grm. derselben 68·74 Grm. Äpfelsäure. Aus diesen Daten berechnet sich die spezifische Drehung auf + 3·66°, während Schneider¹ dieselbe für eine 70·125percentige Lösung von der Dichte 1·3488 zu +3·34° fand. Die Übereinstimmung der untersuchten Substanz mit gewöhnlicher Äpfelsäure ist also in allen Stücken eine vollkommene und es erscheint fast überflüssig, zu bemerken, dass auch das saure Calciumsalz mit Leichtigkeit erhalten werden konnte.

¹ Schneider, Annalen 207, 257.