

Über
die chemischen Bestandteile grüner Pflanzen.
(Erste Mitteilung.)

Über den Blätteraldehyd;

von *Theodor Curtius* und *Hartwig Franzen*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 27. April 1912)

Im Jahre 1881 konnte I. Reinke¹⁾ und I. Reinke und L. Krätschmar²⁾ zeigen, daß in dem Destillate grüner Blätter eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz vorkommt, welche die Eigenschaft von Aldehyden besitzt. Reinke glaubt, gestützt auf verschiedene Gründe, daß wir es in dieser Substanz „wirklich mit Formaldehyd oder vielmehr dessen nächsten Abkömmlingen zu tun haben“. Die zerkleinerten Pflanzen wurden ausgepreßt, der Saft mit Natriumcarbonat neutralisiert, der Destillation unterworfen und das Destillat auf seine Reduktionsfähigkeit gegenüber alkalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung untersucht. Es zeigte sich, daß die Blätter sämtlicher, über fünfzig untersuchter Pflanzen Destillate gaben, die auf die beiden Reagenzien mehr oder weniger starke Reduktionswirkungen ausübten. Weiter wurden auch chlorophyllfreie Pflanzenteile, Wurzeln von *Salix*, auf dieselbe Weise untersucht und gefunden, daß auch das Destillat dieser alkalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung reduziert. Die reduzierende Substanz kann also auch in chlorophyllfreien Pflanzenteilen vorkommen. In Pilzen, von denen eine ganze Reihe untersucht wurde,

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2145 (1881); Untersuchungen a. d. botan. Labor. d. Univers. Göttingen III. 187 (1881).

²⁾ Untersuchungen a. d. botan. Labor. d. Univers. Göttingen IV, 61 (1883).

fehlt die reduzierende Substanz vollständig. Die Destillate etiologierter Keimlinge zeigten kein Reduktionsvermögen, während die von am Licht gezogenen Keimlingen Silberlösung kräftig reduzierten. Es erscheint Reinke hier nach als einigermaßen sicher gestellt, „daß diese Substanz ein Erzeugnis des Chlorophyllapparates unter Mitwirkung des Lichtes ist“. Daß die Bildung der reduzierenden Substanz tatsächlich vom Lichte abhängig ist, geht daraus hervor, daß das Destillat von Pflanzen, die längere Zeit im Dunkeln gestanden haben, kein Reduktionsvermögen mehr besitzt und daß es wieder erscheint, wenn die verdunkelten Pflanzen dem Lichte ausgesetzt werden. Über die Zusammensetzung des Blätteraldehydes geht aus den Arbeiten von I. Reinke und von I. Reinke und L. Krätschmar nichts hervor; nur soviel ist sicher, daß in den Blättern aller untersuchter Pflanzen ein mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger Körper von der Natur eines Aldehyds vorkommt.

Im Jahre 1897 haben Th. Curtius und I. Reinke¹⁾ die Arbeiten über die Natur des Blätteraldehyds wieder aufgenommen. Es gelang Th. Curtius in dem m-Nitrobenzhydrazid einen Körper aufzufinden, mit dessen Hilfe man aus dem Blätterdestillat den Aldehyd als schwer lösliches Kondensationsprodukt ausfällen kann. Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Kondensationsprodukt zeigte den Schmelzp. 154° und die Zusammensetzung $C_{15}H_{17}O_4N_3$. Kondensationsprodukte von ähnlichem Schmelzpunkt wurden aus Akazie, Esche, Pappel, Silberpappel und Ahorn erhalten. Aus dem Ahorndestillat wurde auch noch ein Kondensationsprodukt vom Schmelzp. $235-237^{\circ}$ und der Zusammensetzung $C_{15}H_{15}O_4N_3$ erhalten. Durch Zersetzung des Kondensationsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure und Wasserdampfdestillation wurde der freie Aldehyd gewonnen, welcher bei 20 mm zwischen $70-90^{\circ}$ siedete und einen

¹⁾ Ber. d. d. botan. Ges. 15, 201 (1897).

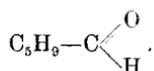
eigentümlichen charakteristischen Geruch besaß. Curtius glaubte, daß in dem Blätteraldehyd eventuell ein Aldehydalkohol des nicht vollständig hydrierten Benzolkerns vorliegt.

Etwas später haben dann I. Reinke und E. Braummüller¹⁾ mit Hilfe der von Curtius aufgefundenen Methode die Menge des in den Blättern verschiedener Pflanzen vorhandenen Aldehyds bestimmt und hier bedeutende Unterschiede aufgefunden. Auch wurde auf dieselbe Weise die Menge Aldehyd in verdunkelten und dem Lichte ausgesetzten Blättern ermittelt. Bei den letzteren Versuchen wurde kein einheitliches Ergebnis erzielt. In der Mehrzahl der Fälle wurde allerdings eine Abnahme des Aldehydgehaltes in den verdunkelten Blättern bemerkt, bei einigen blieb jedoch der Aldehydgehalt in beiden Versuchsreihen der gleiche. Es geht aber auch wohl aus diesen Versuchen, wie auch aus den früheren von Reinke und Krätschmar hervor, daß das Licht bei der Bildung des Blätteraldehyds eine entscheidende Rolle spielt.

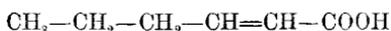
Durch Anwendung von Apparaten, welche die Verarbeitung großer Blättermassen gestatteten, zu deren Anschaffung uns von der Heidelberger Akademie der Wissenschaften Mittel in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden, ist es uns nun gelungen, so viel Material zu sammeln, daß wir die Konstitution eines, und zwar des überall sich findenden Blätteraldehyds ermitteln konnten. Bei unseren Untersuchungen gingen wir von der Hainbuche (*Carpinus betulus*) aus, weil vorläufige Versuche zeigten, daß in dieser Pflanze, wie auch schon Reinke nachgewiesen hatte, vergleichsweise große Mengen des Aldehyds vorhanden waren. Der Vorstand des städtischen Forstamts zu Heidelberg, Herr Oberförster Krutina, stellte uns das Material in liebenswürdiger Weise zur Verfügung, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.

¹⁾ Ber. d. d. botan. Ges. 17, 7 (1899).

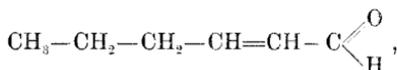
Im ganzen wurden etwa 600 kg Hainbuchenblätter der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und aus dem Destillat der Blätteraldehyd als Kondensationsprodukt mit sorgfältig durch Umkrystallisieren aus Alkohol von m-Nitrodibenzhydrazid befreitem m-Nitrobenzhydrazid ausgefällt. Aus den Elementaranalysen des Kondensationsproduktes mit m-Nitrobenzhydrazid und mit Benzhydrazid, des freien Aldehyds sowohl wie des Silbersalzes der aus dem Aldehyd durch Oxydation mit Silberoxyd gewonnenen Säure ergibt sich für den Aldehyd die Zusammensetzung



Die Oxydation des Aldehyds mit Silberoxyd gab ferner eine feste Säure vom Schmelzp. 32—33°, die in allen Eigenschaften mit der von Fittig und Baker¹⁾ aus der Hydrosorbinsäure dargestellten α, β -Hexylen-säure,



übereinstimmte. Auch das Dibromid dieser Säure, die α, β -Dibromcapronsäure, erwies sich in allen Eigenschaften mit der von Fittig und Baker gewonnenen Säure identisch. Daraus geht mit aller Sicherheit hervor, daß in dem fraglichen Blätteraldehyd der α, β -Hexylenaldehyd,



vorliegt.

Hexylenaldehyd-m-nitrobenzhydrazid,



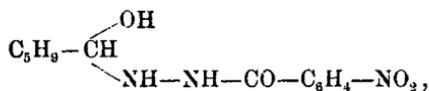
15—20 kg frische Hainbuchenblätter werden in einer durch einen einpferdigen Motor getriebenen großen Fleischhackmaschine fein gemahlen und der Blätterbrei mit seinem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Der so er-

¹ Diese Annalen 283, 118 (1894).

haltene noch immer ziemlich dicke Brei wird der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Als Destillierapparat diente eine kupferne, innen verzinnte Destillierblase von 60 Liter Inhalt, die außen mit einem Heizmantel versehen war. Verschllossen ist die Blase mit einem abnehmbaren Helm, der zu einer zinnernen Kühlschlange führt. Das Destillat, welches einen eigentümlichen Geruch besitzt, wird in großen, 8 Liter fassenden Filtrierstutzen aufgefangen.

Bei der Verarbeitung der Hainbuchenblätter wurden bei jeder Destillation 7 Liter aufgefangen; in den weiteren Destillaten ist kein durch *m*-Nitrobenzhydrazid fällbarer Aldehyd mehr vorhanden. Das Destillat wird nun unter fortwährendem Rühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 7 g *m*-Nitrobenzhydrazid versetzt; es tritt bald Trübung ein und bei weiterem Rühren setzt sich das Kondensationsprodukt in gelblichen Flocken ab. Am nächsten Tage wird auf gehärteten Filtern abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Durchschnittlich wurden so aus 1 kg Hainbuchenblättern 0,3706 g Kondensationsprodukt erhalten. Im ganzen wurden 565 kg Blätter verarbeitet und 209,4 g Kondensationsprodukt gewonnen. Der rohe Körper beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei 158—159° zu einer braungelben Flüssigkeit, man reinigt ihn am besten durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. 5 g des Rohproduktes lösen sich in 250 ccm siedendem Benzol mit gelber Farbe; beim Erkalten krystallisieren 3,5 g wieder aus. Man erhält schwach gelbe, zu Warzen vereinigte Nadelchen, die bei 155° zu sintern beginnen und bei 166 bis 167° zu einer hellgelben Flüssigkeit schmelzen. Wird der rohe Körper mit weniger Benzol als angegeben erwärmt, so geht zunächst alles in Lösung; plötzlich erstarrt aber die ganze Masse und erst bei weiterem Zusatz von Benzol tritt wieder klare Lösung ein. Zur Erklärung dieser Erscheinung nahmen wir zuerst an,

daß das aus wäßriger Lösung zunächst abgeschiedene Kondensationsprodukt um 1 Mol. Wasser reicher sei,



und daß das Wasser erst beim Kochen mit Benzol abgespalten würde und dabei das wahre Hydrazon entsteht. Es zeigte sich aber, daß das aus reinem Aldehyd durch Fällen mit *m*-Nitrobenzhydrazid in wäßriger Lösung erhaltene Kondensationsprodukt dieselben Eigenschaften besaß, während eine Analyse die normale Zusammensetzung ergab. Die richtige Erklärung für dies eigentümliche Verhalten ist wohl die, daß das aus der wäßrigen Lösung in außerordentlich feiner Verteilung abgeschiedene Hydrazon zunächst mit dem Benzol eine übersättigte Lösung bildet und daß diese übersättigte Lösung dann plötzlich krystallisiert. — 1,5 g des Rohproduktes lösen sich in etwa 13 ccm siedendem 95 prozentigem Alkohol; beim Erkalten auf Zimmertemperatur krystallisieren 1,2 g wieder aus. Man erhält feine, schwach gelbe Nadeln; sie beginnen bei 160° zu sintern und schmelzen bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2161 g	gaben	0,4735 CO ₂	und	0,1181 H ₂ O.
0,1949 g	„	0,4311 CO ₂	„	0,1068 H ₂ O.
0,1998 g	„	0,4420 CO ₂	„	0,1102 H ₂ O.
0,2412 g	„	34,9 ccm Stickgas	bei 20° u. 744 mm Druck.	
0,1671 g	„	24,3 ccm	„ 21° „ 744 mm	„

Ber. für C₁₃H₁₅O₃N₃

Gef.

C	59,72	59,77	60,34	60,33
H	5,79	6,12	6,13	6,17
N	16,12	16,20	16,20	—

Um zu sehen, ob das durch Umkrystallisieren gewonnene Hydrazon wirklich rein ist, wurde es umgekehrt nochmals aus dem konstant siedenden Aldehyd (siehe weiter unten) dargestellt. 1,6 g reiner Aldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst und unter Umrühren in 1 Liter Wasser gegossen, wobei eine klare Flüssigkeit entstand. In diese wäßrige Aldehydlösung wird unter fortwährendem

Umrühren die heiße alkoholische Lösung von 2,5 g m-Nitrobenzhydrazid eingetragen; die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, trübt sich dann nach einiger Zeit und beim öfteren Umrühren scheidet sich allmählich das Hydrazon in schneeweißen Flocken ab; nach 4 Stunden wird abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; Ausbeute 3 g einer weißen, sehr lockeren Masse; dieselbe beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 164–165° zu einer braungelben Flüssigkeit.

0,2558 g gaben 37,2 ccm Stickgas bei 24° und 755 mm Druck.

	Ber.	Gef.
N	16,12	16,19

2 g des so gewonnenen Hydrazons lösen sich in 100 ccm siedendem Benzol mit schwachgelber Farbe. Beim Erkalten krystallisieren feine, zu Warzen vereinigte farblose Nadeln. Sie beginnen bei 160° zu sintern und schmelzen bei 167–168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1304 g gaben 0,2869 CO₂ und 0,0727 H₂O.
 0,1772 g „ 0,3916 CO₂ „ 0,1003 H₂O.
 0,2643 g „ 0,5785 CO₂ „ 0,1396 H₂O.
 0,2170 g „ 0,4789 CO₂ „ 0,1206 H₂O.
 0,2092 g „ 0,4615 CO₂ „ 0,1163 H₂O.
 0,1426 g „ 21,4 ccm Stickgas bei 24° und 744 mm Druck.

	Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.			
C	59,72	60,00	60,27	59,70	60,19	60,17
H	5,79	6,24	6,33	5,91	6,21	6,22
N	16,12	16,38	—	—	—	—

Hexylenaldehyd-benzhydrazid,

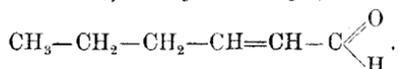


Das aus 2 g α,β -Hexylenaldehyd-m-nitrobenzhydrazid durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewonnene aldehydhaltige Destillat (siehe weiter unten) wird mit Wasser auf 1/2 Liter verdünnt und unter fortwährendem Umrühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 1,5 g Benzhydrazid versetzt. Die zunächst klare Lösung trübt sich allmählich und beim häufigen Umschütteln scheidet sich das Kondensationsprodukt bald als farblose krystalline Masse

ab; nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 1,2 g. Farblose, krystalline Masse; beginnt bei 105° zu sintern und schmilzt bei 108—109° zu einer schwachgelben Flüssigkeit; löst sich sehr leicht in kaltem Benzol, schwer in Ligroin. Am besten wird die Substanz aus einem siedenden Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert; 1 g löst sich in einem siedenden Gemisch von 30 ccm Ligroin und 10 ccm Benzol. Farblose, blättrige Krystalle, dieselben beginnen bei 110° zu sintern und schmelzen bei 112—113° zu einer schwach gelben Flüssigkeit. Daß kein unverändertes Benzhydrazid vom Schmelzp. 112,5° vorliegt, geht daraus hervor, daß das Kondensationsprodukt mit Benzhydrazid gemischt schon bei 90° schmilzt.

0,2814 g	gaben	0,7428 CO ₂	und	0,1883 H ₂ O.
0,2966 g	„	0,7829 CO ₂	„	0,2019 H ₂ O.
0,1152 g	„	14,0 ccm	Stickgas bei 24°	und 748 mm Druck.
0,2378 g	„	28,7 ccm	„	25° „ 749 mm „ .
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₆ ON ₂		Gef.
C		72,15		71,99 71,99
H		7,46		7,49 7,61
N		12,99		13,40 13,25

α,β-Hexylenaldehyd,



15 g rohes Hydrazon werden in einer Reibschale mit Wasser zu einem feinen Brei zerrieben, mit 1 Liter Schwefelsäure (50 ccm konz. Schwefelsäure + 250 ccm Wasser) in einen 2 Liter fassenden Rundkolben gespült und mit Wasserdampf destilliert. Das Hydrazon geht sehr rasch in Lösung und der Aldehyd geht mit den Wasserdämpfen als schwach gelb gefärbte Öltropfen über; die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis keine Öltropfen mehr übergehen. Ein Teil des Hydrazons verwandelt sich bei dieser Behandlung mit Schwefelsäure in eine schwarze teerige Masse, während die Flüssigkeit selbst eine dunkel braungelbe Farbe annimmt. Das

Destillat wird viermal ausgeäthert, die Auszüge über Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Es wurden aus 30 g Hydrazon erhalten:

4,4 g	Destillat vom Siedep.	47,5°	(17 mm).
0,8 g	„	„	50—60° (17 mm).
0,5 g	„	„	60—85° (17 mm).

Im Kolben blieb etwa 1 g eines dickflüssigen dunkelbraunen Öls zurück, welches bei einer Außentemperatur von 130° noch nicht überdestillierte. Um zu sehen, ob die höher siedenden Destillate einen zweiten Aldehyd enthielten, wurden sie mit *m*-Nitrobenzhydrazid behandelt, um eventuell anders schmelzende Hydrazone zu erhalten. Fraktion 50—60° wurde zu diesem Zweck in Alkohol gelöst, die Lösung in 1½ Liter Wasser gegossen und unter heftigem Umrühren mit einer heißen alkoholischen Lösung von 1,5 g *m*-Nitrobenzhydrazid versetzt; die zunächst klare Lösung trübte sich bald und beim Umrühren setzten sich farblose Flocken ab, während Klärung eintrat. Die Substanz wurde abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln, die bei 155° zu sintern beginnen und bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die höchstsiedende Fraktion 60—85° wurde auf dieselbe Weise behandelt; es wurden nur einige Flocken des bei 167—168° schmelzenden Hydrazons erhalten, während die Lösung milchig getrübt blieb. Auch der Destillationsrückstand wurde nach dem Lösen in Alkohol in Wasser gegossen, wobei keine klare, sondern eine milchig getrübt Flüssigkeit entstand; mit *m*-Nitrobenzhydrazid schieden sich auch bei tagelangem Stehen keine Flocken eines Hydrazons ab. Aus diesem Versuch geht jedenfalls hervor, daß neben dem α,β -Hexylenaldehyd kein zweiter Aldehyd in irgend erheblichen Mengen in dem rohen Kondensationsprodukt vorhanden ist.

Die erste Fraktion wurde zur Reinigung nochmals im Vakuum destilliert. Der allergrößte Teil ging bei 47—48° (17 mm) über; im Kolben blieb wieder etwas

α, β -Hexylenaldehyd	Bruttoformel	Mol.-Gew.	$d_4^{17,9^\circ}$	Sdp.	$N_{H_\alpha}^{17,9}$	$N_D^{17,9}$	$N_{H_\beta}^{17,9}$	$N_{H_\gamma}^{17,9}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$	98,076	0,8470		1,44235	1,44602	1,45559	1,46377

ber. Werte für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ mit der At.-Refraktion von F. Eisenlohr¹⁾

Exaltationen der gef. gegen die ber. Werte } in: dem 100fachen absoluten Betrag:
Prozenten der gef. gegen die ber. Werte:

Exaltationen der gef. gegen die ber. Werte beim Crotonaldehyd²⁾ } in: dem 100fachen absoluten Betrag:
Prozenten der gef. gegen die ber. Werte:

d_4^t = Dichte bei der Temperatur t , bezogen auf Wasser von 4° .

N_λ^t = Brechungsindex bei der Temperatur t , für die Wellenlängen (H_α ; D ; H_β ; H_γ).

dunkel gefärbtes Öl zurück. Der Aldehyd scheint also im Vakuum nicht ganz ohne Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen destillierbar zu sein. Der α, β -Hexylenaldehyd ist ein farbloses Öl von eigentümlichem charakteristischem Geruch.

0,1484 g gaben 0,3998 CO_2 und 0,1391 H_2O .

0,1926 g „ 0,5156 CO_2 „ 0,1810 H_2O .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

Gef.

C	73,41	73,49	73,03
H	10,27	10,41	10,52

Die Ausbeuten an Aldehyd beim Verseifen des Hydrazons sind recht schlechte. Wenn man die erste und die zweite Fraktion als reinen Aldehyd ansieht, so wurden im ganzen aus 30 g Hydrazon 5,2 g Aldehyd erhalten, während sich 11,26 g berechnen; die Ausbeute entspricht also nur 46,17 Proz. der theoretischen. Diese schlechte Ausbeute rührt wohl daher, daß erstens ein Teil des Hydrazons unter dem Einflusse der heißen

¹⁾ Zeitsch. f. physik. Chem. 75, 605 (1911)

²⁾ Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 14 (1911).

\mathfrak{M}_{H_α}	\mathfrak{M}_D	\mathfrak{M}_{H_β}	\mathfrak{M}_{H_γ}	$\mathfrak{M}_\beta - \mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	\mathfrak{R}_{H_α}	\mathfrak{R}_D	\mathfrak{R}_{H_β}	\mathfrak{R}_{H_γ}	$\mathfrak{R}_\beta - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$
30,66	30,87	31,45	31,94	0,79	1,28	0,313	0,315	0,321	0,326	0,008	0,013
29,27	29,45	29,85	30,18	0,58	0,90	0,299	0,300	0,304	0,308	0,006	0,009
+139	+142	+160	+176	+21	+38	+1,41	+1,45	+1,64	+1,79	+0,23	+0,38
+5 ⁰ / ₁₀	+5 ⁰ / ₁₀	+5 ⁰ / ₁₀	+6 ⁰ / ₁₀	+36 ⁰ / ₁₀	+42 ⁰ / ₁₀	+5 ⁰ / ₁₀	+5 ⁰ / ₁₀	+6 ⁰ / ₁₀	+6 ⁰ / ₁₀	+33 ⁰ / ₁₀	+44 ⁰ / ₁₀
+124	+130			+21	+37	+1,77	÷ 1,85				
										+49 ⁰ / ₁₀	+55 ⁰ / ₁₀

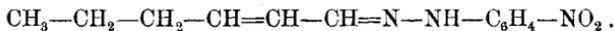
\mathfrak{M}_λ = Molekular-Refraktion } für die Wellenlänge λ (= H_α ; D ; H_β ; H_γ) be-
 \mathfrak{R}_λ = spezifische Refraktion }

rechnet nach der Formel von Lorentz und Lorenz: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$.

Schwefelsäure verharzt und daß zweitens ein Teil des Aldehydes beim Abdestillieren des Äthers sich mit diesem verflüchtigt.

Die optischen Konstanten des Aldehydes, deren Messung Hr. Prof. Ebler in liebenswürdiger Weise ausgeführt hat, finden sich in der vorstehenden Tabelle.

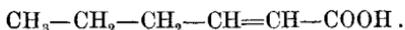
p-Nitrophenylhydrazon des α, β -Hexylenaldehydes,



1,7 g p-Nitrophenylhydrazin wurden in 20 ccm siedendem Alkohol gelöst und zu der heißen Lösung 1 g α, β -Hexylenaldehyd hinzugegeben. Beim Erkalten schieden sich reichliche Mengen dunkler Krystalle aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, rotbraune Blättchen mit metallischem Oberflächenschimmer, die bei 137° unter vorherigem Sintern schmelzen.

0,2724 g gaben 45,2 ccm Stickgas bei 21° und 736 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$	Gef.
N	18,03	18,14
		7*

α,β -Hexylensäure,

Die Oxydation des α,β -Hexylenaldehydes zur α,β -Hexylensäure wurde nach der Methode von Délepine ausgeführt.

2,2 g α,β -Hexylenaldehyd werden in 50 ccm Alkohol gelöst, eine Lösung von 6 g Silbernitrat (ber. 5,343 g) in 30 ccm Wasser hinzugefügt und nun langsam unter fortwährendem Umschütteln eine etwa $\frac{1}{2}$ -Lösung von 2,2 g Natron (ber. 1,886 g) innerhalb einer Stunde hinzugefügt; zum Schlusse wird dann noch 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nun wird vom Silber abfiltriert, die Salzlösung im Vakuum bei niedriger Temperatur ziemlich weit eingedampft und mit Schwefelsäure angesäuert. Die Hexylensäure scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber beim Kühlen mit Eis sofort zu einer farblosen krystallinen Masse. Sie wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die noch in den Mutterlaugen vorhandenen Säuremengen werden durch Wasserdampf übergetrieben; das Destillat wird mit Natronlauge neutralisiert und im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft; durch Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man dann weitere Mengen der Säure.

Die Säure wurde durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt. Sie wird bei Zimmertemperatur darin gelöst und die Lösung in eine Kältemischung gestellt. Die Lösung erstarrt dann nach kurzer Zeit zu einem Brei feiner Krystalle, die abgesaugt und mit gekühltem Petroläther nachgewaschen werden. Farblose, flache Nadeln, die bei 32—33° schmelzen. Fittig und Baker geben den Schmelzpt. 32,7—33,1° an. Permanganat wird von der so gewonnenen Hexylensäure in sodaalkalischer Lösung sofort entfärbt.

0,2571 g	gaben	0,5925 CO ₂	und	0,2034 H ₂ O.
0,1024 g	„	0,2360 CO ₂	„	0,0828 H ₂ O.
0,2124 g	„	0,4900 CO ₂	„	0,1696 H ₂ O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$		Gef.	
C	63,11	62,85	62,86	62,92
H	8,83	8,85	9,04	8,93

Das Silbersalz der α, β -Hexylensäure wurde durch Fällen ihrer Ammonsalzlösung mit Silbernitrat als farblos-er amorpher Niederschlag, der sich nur sehr schwer in siedendem Wasser löste, erhalten.

0,3189 g gaben 0,3815 CO_2 und 0,1211 H_2O .

0,3625 g „ 0,4311 CO_2 „ 0,1362 H_2O .

0,4820 g „ 0,2354 Ag.

0,4842 g „ 0,2364 Ag.

	Ber. für $C_6H_9O_2Ag$		Gef.	
C	32,58	32,63	32,44	
H	4,10	4,25	4,20	
Ag	48,84	48,84	48,82	

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurde aus ihr durch Anlagerung von Brom noch die α, β -Dibromcapronsäure nach der von Fittig und Baker gegebenen Vorschrift dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden farblose Krystalle erhalten, die bei $71-72^\circ$ schmolzen, während die genannten Forscher $71,1-71,5^\circ$ angeben.

0,2047 g gaben 0,2802 AgBr.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2Br_2$	Gef.
Br	58,36	58,25

Die Menge des aus den Hainbuchenblättern gewinnbaren Kondensationsproduktes blieb während der Zeit, in welcher wir die Destillationen ausführten, annähernd konstant. Die Schwankungen, welche die unten aufgeführten Zahlen zeigen, rühren daher, daß manchmal trockne, manchmal durch Regen benetzte Blätter verarbeitet wurden. Die erste Destillation wurde am 12. Mai und die letzte am 16. Juni gemacht.

Mai	Kondensationsprodukt aus 1 kg Blättern	Mai	Kondensationsprodukt aus 1 kg Blättern
12.	0,4396 g	25.	0,3823
13.	0,4176	27.	0,4445
14.	0,4722	28.	0,5000
23.	0,4133	31.	0,4387
24.	0,4216		

Juni	Kondensationsprodukt aus 1 kg Blättern	Juni	Kondensationsprodukt aus 1 kg Blättern
1.	0,3867 g	9.	0,4000
2.	0,3219	10.	0,3235
3.	0,3118	13.	0,3456
6.	0,2667	14.	0,3161
7.	0,3176	15.	0,4250
8.	0,3368	16.	0,4069

Nachdem die Konstitution des Blätteraldehydes der Hainbuche erkannt worden war, wurde auch noch eine Reihe anderer Pflanzen auf das Vorhandensein von α,β -Hexylenaldehyd geprüft.

Das Verfahren war dasselbe wie bei der Verarbeitung der Hainbuchenblätter. Eine größere Menge Blätter wurde auf der Fleischhackmaschine fein gemahlen, der Blätterbrei mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat wurde in 8 Liter fassenden Filtrierstutzen aufgefangen und bei jeder Destillation 2 oder 3 mal 7 Liter aufgefangen. Die Destillate wurden mit einer heißen alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzhydrazid versetzt, am nächsten Tage das ausgefallene Kondensationsprodukt abgesaugt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Während sich bei der Verarbeitung der Hainbuchenblätter gezeigt hatte, daß der gesamte Aldehyd in den ersten 7 Litern vorhanden war, fiel bei manchen Pflanzen auch noch in den zweiten und dritten 7 Litern Kondensationsprodukt aus. Aber auch dieses besteht, wie die Untersuchungen lehrten, zum überwiegenden Teil aus α,β -Hexylenaldehyd-m-nitrobenzhydrazid. Die aus den verschiedenen Pflanzen gewonnenen Kondensationsprodukte wurden, um nachzuweisen, daß wirklich α,β -Hexylenaldehyd vorliegt, aus Alkohol umkrystallisiert, der Schmelzpunkt bestimmt und eine Analyse ausgeführt. Es genügt unserer Ansicht nach keineswegs, um α,β -Hexylenaldehyd nachzuweisen, zu sehen, ob in dem Destillat der betreffenden Pflanze mit m-Nitrobenzhydrazid ein Niederschlag ausfällt, denn ein solcher kann

auch mit anderen Aldehyden entstehen; zum wenigsten muß verlangt werden, daß das erhaltene Kondensationsprodukt umkrystallisiert und sein Schmelzpunkt bestimmt wird; besser ist es jedenfalls außerdem noch eine Analyse auszuführen.

Wein; Vitis vinifera.

Destillation am 1. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,3500 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2929 g	gaben	0,6353 CO ₂	und	0,1511 H ₂ O.
0,2262 g	„	0,4917 CO ₂	„	0,1150 H ₂ O.
0,2177 g	„	32,0 ccm	Stickstoff bei 23° und	748 mm Druck.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		59,16 59,28
H		5,79		5,77 5,69
N		16,12		16,30 —

Edelkastanie; Castanea vesca.

Destillation am 8. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,2933 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2913 g	gaben	0,6349 CO ₂	und	0,1522 H ₂ O.
0,2961 g	„	43,2 ccm	Stickgas bei 23° und	750 mm Druck.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		59,45
H		5,79		5,84
N		16,12		16,22

Traubeneiche; Quercus sessiliflora.

Destillation am 13. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,1100 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 164—165° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1852 g	gaben	0,4039 CO ₂	und	0,0998 H ₂ O.
0,2635 g	„	37,7 ccm	Stickgas bei 18° und	748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,48
H	5,79	6,03
N	16,12	16,26

Adlerfarn.

Destillation am 12. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,1923 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei 167 — 168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1896 g gaben 0,4150 CO_2 und 0,0993 H_2O .

0,2807 g „ 40,6 ccm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,70
H	5,79	5,86
N	16,12	16,14

Traubenflieder; Sambucus racemosa.

Destillation am 13. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0600 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei 167 — 168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1855 g gaben 0,4057 CO_2 und 0,1002 H_2O .

0,2611 g „ 38,6 ccm Stickgas bei 24° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,65
H	5,79	6,04
N	16,12	16,26

Lupine; Lupinus polyphyllus.

Destillation am 19. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,027 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 164 — 165° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,0958 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
N	16,12	16,32

Schwarzerle; Alnus glutinosa.

Destillation am 21. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0732 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine

schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 157° zu sintern und schmilzt bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2456 g	gaben	0,5351 CO ₂	und	0,1315 H ₂ O.
0,2698 g	„	39,4 ccm	Stickgas bei 22°	und 748 mm Druck.
		Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		59,42
H		5,79		5,99
N		16,12		16,28

Haselnuß; Corylus avellana.

Destillation am 21. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0667 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei 162—163° zu einer gelbbraunen Flüssigkeit.

0,1626 g	gaben	0,3571 CO ₂	und	0,0869 H ₂ O.
0,1915 g	„	27,6 ccm	Stickgas bei 21°	und 755 mm Druck.
		Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		59,89
H		5,79		5,98
N		16,12		16,28

Roßkastanie; Aesculus Hippocastanum.

Destillation am 22. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0323 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1070 g	gaben	0,2350 CO ₂	und	0,0593 H ₂ O.
0,1598 g	„	23,7 ccm	Stickgas bei 23°	und 747 mm Druck.
		Ber. für C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		59,90
H		5,79		6,20
N		16,12		16,41

Birke; Betula alba.

Destillation am 27. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,1444 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei 164—165° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,3006 g	gaben	0,6531 CO ₂	und	0,1571 H ₂ O.
0,2714 g	„	39,8 ccm	Stickgas bei 22°	und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,26
H	5,79	5,85
N	16,12	16,31

Rotbuche; Fagus sylvatica.

Destillation am 2. August. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,1375 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 150° zu sintern und schmilzt bei $167-168^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1800 g gaben 0,3947 CO_2 und 0,0961 H_2O .

0,2745 g „ 40,5 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,80
H	5,79	5,97
N	16,12	16,27

Steinklee; Trifolium repens.

Destillation am 27. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0240 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 159° zu sintern und schmilzt bei $167-168^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit. Die gewonnene Menge Kondensationsprodukt war zu gering, um Analysen ausführen zu können; es geht jedoch aus dem Schmelzpunkt ganz klar hervor, daß auch im Steinklee α, β -Hexylenaldehyd vorhanden ist.

Himbeere; Rubus Idaeus.

Destillation am 25. Juli. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0588 g Kondensationsprodukt. Das aus der Himbeere erhaltene Kondensationsprodukt löste sich in Alkohol viel leichter als das aus den übrigen Pflanzen gewonnene; es war also jedenfalls noch mit anderen Körpern gemischt. Beim Abkühlen krystallisierten nur wenig gelbliche Nadelchen aus, deren Menge zu gering war, um eine Analyse auszuführen. Die Nadelchen begannen bei 155° zu sintern und schmolzen bei $161-162^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit. Der Körper war also jedenfalls noch nicht ganz rein; jedoch läßt der Schmelzpunkt

darauf schließen, daß auch in der Himbeere α, β -Hexylenaldehyd vorhanden ist.

Weide.

Destillation am 3. August. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0225 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 160° zu sintern und schmilzt bei 165° zu einer gelben Flüssigkeit. Die erhaltene Menge war zu gering um eine Analyse ausführen zu können. Nach dem Schmelzpunkt des Kondensationsproduktes kommt aber auch in der Weide α, β -Hexylenaldehyd vor.

Walnuß; Juglans regia.

Destillation am 21. Juni. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,0800 g Kondensationsprodukt. Das Kondensationsprodukt war schmierig, da es durch größere Mengen ätherisches Walnußblätteröl verunreinigt war. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei $166-167^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1504 g	gaben	0,3343 CO ₂	und	0,0807 H ₂ O.
0,1241 g	„	18,3 ccm	Stickgas bei 21°	und 749 mm Druck.
	Ber. für	C ₁₃ H ₁₅ O ₃ N ₃		Gef.
C		59,72		60,62
H		5,79		6,00
N		16,12		16,53

Die Analyse deutet darauf hin, daß die Substanz noch mit geringen Mengen einer anderen Substanz verunreinigt ist; der Schmelzpunkt beweist jedoch, daß auch in den Walnußblättern α, β -Hexylenaldehyd vorhanden ist.

Spitzahorn; Acer platanoides.

Destillation am 28. Juni. Ausbeute aus 1 kg Blätter 0,1537 g Kondensationsprodukt. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 155° zu sintern und schmilzt bei $167-168^{\circ}$ zu einer gelben Flüssigkeit.

0,2404 g gaben 34,6 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
N	16,12	16,25

Pappel.

Alteres Präparat von Th. Curtius. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 163° zu sintern und schmilzt bei 167—168° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1270 g gaben 0,2769 CO_2 und 0,0671 H_2O .

0,1655 g „ 23,8 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	59,72	59,47
H	5,79	5,91
N	16,12	16,35

Akazie; Robinia Pseudacacia.

Älteres Präparat von Th. Curtius. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadelchen; beginnt bei 162° zu sintern und schmilzt bei 166—167° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1534 g gaben 22,55 ccm Stickgas bei 20° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
N	16,12	16,36

Esche; Fraxinus excelsior.

Älteres Präparat von Th. Curtius. Aus Alkohol feine, schwach gelbe Nadeln; beginnt bei 157° zu sintern und schmilzt bei 166—167° zu einer gelben Flüssigkeit.

0,1940 g gaben 27,8 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}O_3N_3$	Gef.
N	16,12	16,11

Der α, β -Hexylenaldehyd kommt also, wie aus den eben beschriebenen Untersuchungen hervorgeht, in folgenden 20 Pflanzen vor: Hainbuche, Wein, Edelkastanie, Traubeneiche, Adlerfarn, Traubenflieder, Lupine, Schwarzerle, Haselnuß, Roßkastanie, Birke, Rotbuche, Steinklee, Himbeere, Weide, Walnuß, Spitzahorn, Pappel, Akazie, Esche. Auch die Fällungen, welche Reinke und Braun-

müller in den Destillaten einiger anderer Pflanzen mit m-Nitrobenzhydrazid erhielten, sind zweifellos in der Hauptsache Kondensationsprodukte des α,β -Hexylenaldehyds, obwohl die Körper durch Schmelzpunkt oder Analyse nicht charakterisiert wurden. Dadurch kämen zu den von uns untersuchten Pflanzen noch *Syringa vulgaris*, *Aegopodium Podagraria*, *Polygonum sachalinense*, *Ulmus campestris*, *Sambucus nigra*, *Alnus incana* und *Vinca minor*, welche ebenfalls α,β -Hexylenaldehyd enthalten. Wir haben in keiner der von uns untersuchten Pflanzen den α,β -Hexylenaldehyd nicht gefunden und man darf deshalb wohl heute schon mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß er in allen grünen Pflanzen vorkommt. Sein Vorkommen hängt eng mit der Assimilation der Kohlensäure zusammen, denn Reinke und Krätschmar wiesen nach, daß die Destillate von Pflanzen, die einige Tage im Dunkeln gestanden hatten, kein Reduktionsvermögen mehr besaßen, während es wieder auftrat, wenn die Pflanzen dem Lichte ausgesetzt wurden. Ein Abfallprodukt ist der Blätteraldehyd jedenfalls nicht; er ist wohl ein Zwischenprodukt bei der Bildung anderer zum Leben der Pflanzen notwendiger Körper und es dürfte deshalb interessant sein, seinen Beziehungen zu anderen in den Pflanzen vorkommenden Körpern nachzugehen.

Denkt man sich den α,β -Hexylenaldehyd Reduktionsprozessen, wie sie sich ja hauptsächlich in den Pflanzen abspielen, unterworfen, so wird zunächst die Doppelbindung der Carbonylgruppe gelöst und es entsteht der α,β -Hexylenalkohol,

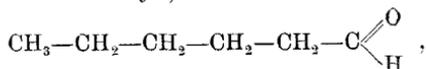


Ein Hexylenalkohol ist von van Romburgh¹⁾ im ätherischen Teeblättersöl nachgewiesen worden. Seine Konstitution wurde allerdings nicht mit voller Sicherheit ermittelt, aber sein Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln, bei deren Einwirkung n-Buttersäure entsteht,

¹⁾ Ber. d. botan. Gartens in Buitenzorg 1895, 119.

deutet darauf hin, daß ihm tatsächlich die Konstitution eines α,β -Hexylenalkohols zukommt.

Dieser α,β -Hexylenalkohol wird nun durch Verschiebung der Doppelbindung leicht in den Hexylaldehyd, den Capronsäurealdehyd,



welcher von Schimmel & Co. in dem Öl von Eucalyptus globulus nachgewiesen wurde, übergehen.

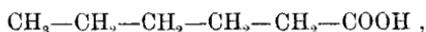
Durch weitere Reduktion entsteht dann aus dem Capronaldehyd der Hexylalkohol,



welcher als Ester im Wurmarnöl, im Bärenklauöl und im Öl von Heracleum giganteum vorkommt.

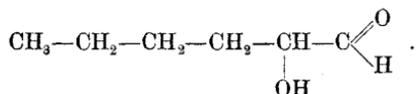
Die möglichen Reduktionsprodukte des α,β -Hexylenaldehyds sind also sämtlich im Pflanzenreiche nachgewiesen worden.

Noch ein weiterer in den Pflanzen oft vorkommender Körper, die Capronsäure,



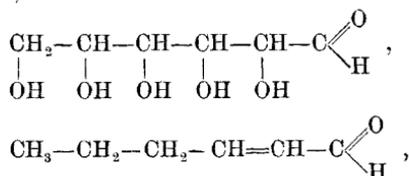
steht sicher in naher Beziehung zu dem α,β -Hexylenaldehyd. Man kann sich ihre Bildung aus dem Blätteraldehyd so vorstellen, daß er in der vorhin geschilderten Weise zunächst über den Hexylenalkohol in den Capronsäurealdehyd verwandelt und daß dieser dann durch Oxydationsprozesse in die Capronsäure übergeführt wird. Nach dieser Vorstellung wird der α,β -Hexylenaldehyd zunächst reduziert und dann wieder oxydiert; die Pflanze müßte also zur Bildung der Capronsäure einen Umweg einschlagen, was wenig wahrscheinlich ist; plausibler ist die Anschauung, daß die Capronsäure direkt aus dem α,β -Hexylenaldehyd oder vielmehr aus seiner Muttersubstanz entsteht. Man darf wohl immer voraussetzen, daß ein in den Pflanzen vorkommender Körper mit doppelter Bindung als Muttersubstanz einen hydroxyhaltigen Körper

hat; die Muttersubstanz des α,β -Hexylenaldehydes wäre dann der α -Oxyhexylaldehyd,

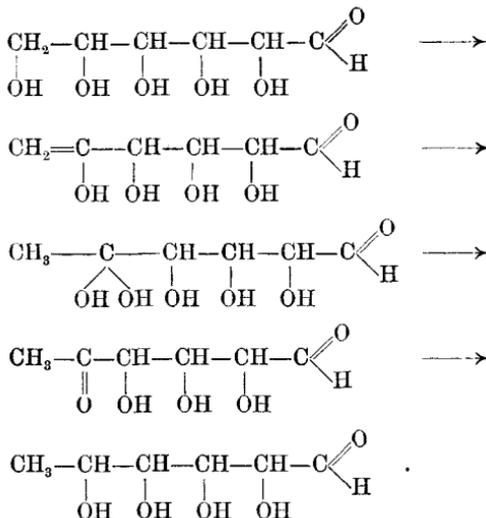


Dieser würde dann durch Wanderung des Hydroxylsauerstoffs in die Capronsäure übergehen und durch Wasserabspaltung den α,β -Hexylenaldehyd geben.

Es fragt sich nun weiter, aus welchen Körpern der α,β -Hexylenaldehyd gebildet wird. Schreibt man die Formeln einer Aldohehexose und des α,β -Hexylenaldehydes untereinander,

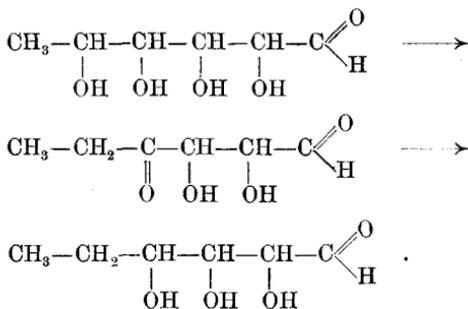


so sieht man auf den ersten Blick, daß in beiden Körpern dasselbe Kohlenstoffskelett vorhanden ist und daß beide Körper die Aldehydgruppe besitzen; es ist also möglich, daß der α,β -Hexylenaldehyd aus einer Aldohehexose, vielleicht aus der Glucose durch weitergehende Reduktion entsteht. Eine Vorstellung von dieser Reduktion kann man sich in folgender Weise machen, wenn man die Erfahrungen, die bisher über intramolekulare Oxydation und Reduktion vorliegen, zu Hilfe nimmt. Zunächst spaltet sich, genau wie bei der Bildung der Lävulinsäure aus Hexosen, an dem äußersten Ende der Kette 1 Mol. Wasser ab; an die entstandene Doppelbindung lagert sich wieder Wasser in anderer Weise an, das α,α -Glykol spaltet wieder Wasser ab unter Bildung einer Ketogruppe, welche dann zur CH.OH-Gruppe reduziert wird,



So entsteht also zunächst eine Methylpentose, und Methylpentosen, wie z. B. die Rhamnose, sind ja schon öfters im Pflanzenreiche aufgefunden worden.

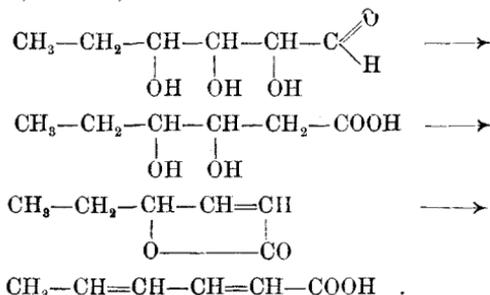
Nun wiederholt sich das ganze Spiel noch einmal; es bildet sich eine neue Ketogruppe, welche durch Reduktion die CH.OH-Gruppe liefert und es entsteht eine Äthyltetrose,



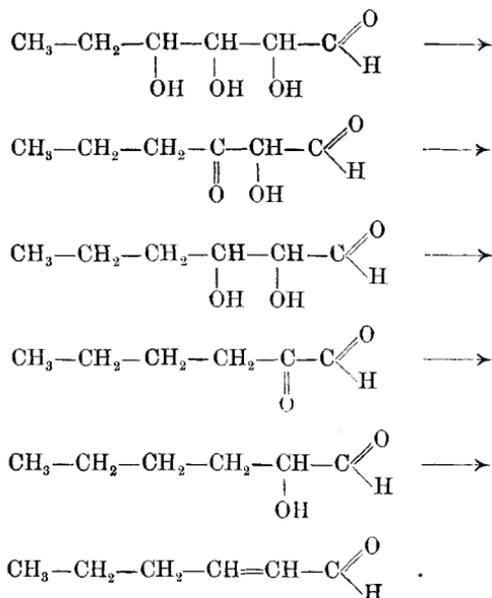
Derartige Körper sind auch schon im Pflanzenreiche aufgefunden worden; es sei nur an die Digitoxose erinnert, deren Konstitution allerdings noch nicht ganz feststeht.

Diese Äthyltetrose kann durch Wanderung des

α -Hydroxyls in eine Säure übergehen, welche durch zweimalige Wasserabspaltung die in den Vogelbeeren vorkommende Parasorbinsäure, die Muttersubstanz der Sorbinsäure, liefert,



Von der Äthyltetrose aus geht die Reaktion nun in der vorhin geschilderten Weise weiter, bis schließlich der α -Oxyhexylaldehyd und der α, β -Hexylenaldehyd entsteht,

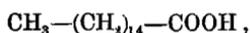


Die Anschauung, daß die Überführung der Glucose in den α, β -Hexylenaldehyd in der eben geschilderten oder in ähnlicher Weise verläuft, wird wesentlich dadurch ge-

stützt, daß einige der angenommenen Zwischenprodukte, wie die Methylpentose, die Äthyltetrose und davon abgeleitet die Parasorbinsäure tatsächlich im Pflanzenreiche aufgefunden worden sind. Selbstverständlich können die Reaktionen auch in etwas anderer Weise aufeinander folgen, aber das würde an der Vorstellung im Prinzip nichts ändern.

Nachdem nun gezeigt worden ist, daß der α, β -Hexylenaldehyd die Muttersubstanz mancher in den Pflanzen vorkommender Körper ist und daß er vielleicht durch weitgehende Reduktionsprozesse aus den Zuckerarten gebildet wird, fragt es sich, ob er noch die Muttersubstanz anderer Pflanzenkörper ist. Die bisher besprochenen Abkömmlinge des α, β -Hexylenaldehydes scheinen nicht regelmäßig in den Pflanzen vorzukommen, wenigstens sind sie bisher nur vereinzelt nachgewiesen worden. Der Hexylenaldehyd kommt aber, wie schon erwähnt, regelmäßig in beträchtlichen Mengen in den Pflanzen vor. Es liegt nun nahe daran zu denken, daß dieser in den Pflanzen allgemein verbreitete, schon weit reduzierte Körper die Muttersubstanz einer ebenfalls allgemein verbreiteten, weit reduzierten Körperklasse ist und als solche kommen die Fette in Betracht.

Die Konstitutionsformeln der Fettsäuren, z. B. der Palmitinsäure,



geben keinen Hinweis auf eine Entstehungsmöglichkeit. Es bleibt deshalb zunächst die Frage zu beantworten, aus welchem Material die Pflanze die Fettsäuren aufbaut.

Durch Untersuchungen an reifenden Fettsamen ist namentlich durch Pfeffer¹⁾ festgestellt worden, daß die anfangs vorhandenen großen Mengen Kohlenhydrate allmählich verschwinden und an ihrer Stelle reichliche Mengen Fett auftreten. Daraus geht mit Sicherheit

¹⁾ Jahrb. wiss. Bot. 8.

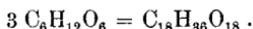
hervor, daß die Fettsäuren aus Kohlenhydraten entstehen müssen.

Wie nun die Überführung der Kohlenhydrate in die Fettsäuren erfolgt, ist noch vollkommen unbekannt, nur mehr oder minder wahrscheinliche Hypothesen lassen sich darüber aufstellen. Emil Fischer äußert sich zu dieser Frage in seinem glänzenden Vortrag „*Organische Synthese und Biologie*“ (Berlin 1908, Julius Springer) in folgender Weise:

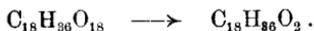
„Nicht minder kompliziert erscheint die Entstehung der Fette im Pflanzen- und Tierleibe. Daß dabei Kohlenhydrate als hauptsächlichste Quelle dienen, dürfte sicher sein. Aber über den wirklichen Verlauf dieser merkwürdigen Synthese wissen wir so gut wie gar nichts. Man kann sich zwar ohne große Schwierigkeit vorstellen, wie durch Spaltung von Traubenzucker Glycerin oder durch Zusammentreten von 3 Mol. Glucose eine Säure mit 18 Kohlenstoffatomen zustande kommt. Aber geheimnisvoll bleibt die starke Reduktion, die bei der Umwandlung des sauerstoffreichen Zuckers in die sauerstoffarme Fettsäure stattfinden muß. Ich denke mir, daß diese Arbeit ähnlich wie bei der alkoholischen Gärung durch Verschiebung von Sauerstoff innerhalb des Moleküls und Abspaltung von Kohlensäure geleistet wird. Das künstlich nachzumachen, wäre selbstverständlich für die organische Synthese eine interessante Aufgabe. Aber es ist zweifelhaft, ob sie sich mit rein chemischen Methoden ohne allzu große Umwege lösen läßt. Aller Wahrscheinlichkeit nach stehen dem Organismus für diese Zwecke eine Reihe von Fermenten zur Verfügung, die in rasch nacheinander ablaufenden Reaktionen die ganze Synthese vollbringen.“

Emil Fischer denkt sich also die Bildung von Fettsäuren in der Weise, daß zunächst eine Anzahl von einfachen Kohlenhydraten nach Art der Aldolkondensation zusammentreten und höhere Zuckerarten bilden. So würde

aus 3 Mol. Glucose ein Zucker mit 18 Kohlenstoffatomen entstehen:



Der so gebildete Zucker mit 18 Kohlenstoffatomen unterliegt nun einer weitgehenden Reduktion und geht dabei in eine Fettsäure mit 18 Kohlenstoffatomen, die Stearinsäure, über:



Für die Fischersche Hypothese spricht der Umstand, daß namentlich die Fettsäuren mit 18 Kohlenstoffatomen und ihre nächst benachbarten Glieder am reichlichsten in den natürlichen Fetten vorkommen. Auch gibt sie eine Erklärung für die Tatsache, daß die natürlichen Fettsäuren eine normale Kohlenstoffkette besitzen; bei der Aldolkondensation von Zuckerarten können nur normale Ketten gebildet werden. Es sind aber auch Gründe gegen diese Hypothese vorhanden. Die sämtlichen natürlichen Fettsäuren enthalten eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen; Fettsäuren mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen sind bisher in Pflanzenfetten nicht nachgewiesen worden. Nun lassen sich gewiß, wie auch schon gezeigt worden ist, nach dem Fischerschen Schema Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen aufbauen, so z. B. Stearinsäure aus 3 Mol. Hexose, Palmitinsäure aus 2 Mol. Pentose und 1 Mol. Hexose, Caprinsäure aus 2 Mol. Pentose, Laurinsäure aus 2 Mol. Hexose. Schwieriger liegt die Sache schon bei der Myristinsäure mit 14 Kohlenstoffatomen; eine Kette mit 14 Kohlenstoffatomen kann nicht einfach durch Kondensation von Hexosen und Pentosen entstehen; hier müßte der Glykolaldehyd zu Hilfe genommen werden und ihre Bildung durch Kondensation von 2 Mol. Hexose und 1 Mol. Glykolaldehyd gedacht werden.

Wenn sich nun aber 2 Mol. Pentose und 1 Mol. Hexose zu einer Kette von 16 Kohlenstoffatomen kondensieren, so ist nicht einzusehen, weshalb nicht auch 2 Mol.

Hexose und 1 Mol. Pentose zusammentreten und eine Kette von 17 Kohlenstoffatomen bilden können. Aus diesem Zucker mit 17 Kohlenstoffatomen müßte dann eine Fettsäure mit 17, also einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen gebildet werden. Ebenso kann man das Zusammentreten von 1 Mol. Hexose und 1 Mol. Pentose zu einer Kette von 11 Kohlenstoffatomen erwarten, aus welcher schließlich eine Fettsäure mit 11 Kohlenstoffatomen gebildet werden müßte. Die Fischersche Hypothese läßt also ebensogut die Bildung von Fettsäuren mit gerader wie mit ungerader Anzahl Kohlenstoffatomen zu, gibt also keine Erklärung dafür, weshalb in der Natur nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen vorkommen.

Eine andere Hypothese der Fettsäurebildung ist von Henry Stanley Raper¹⁾ und kurz darauf von Buchner und Meisenheimer²⁾ im Anschluß an ihre Untersuchungen über die Buttersäuregärung aufgestellt worden.

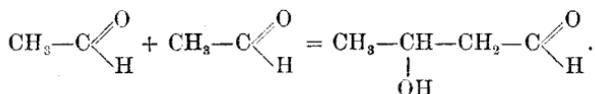
Buchner und Meisenheimer fanden, daß sowohl bei der Buttersäuregärung des Glycerins als auch bei der der Glucose qualitativ dieselben Produkte entstehen, nämlich n-Butylalkohol, n-Buttersäure, Äthylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure, Milchsäure, Kohlendioxyd und Wasserstoff. Die wichtigsten dieser Produkte sind n-Butylalkohol und n-Buttersäure. Die Tatsache, daß aus der dreigliedrigen Kette des Glycerins wie auch aus der sechsgliedrigen der Glucose der Hauptsache nach viergliedrige Ketten gebildet werden, läßt sich dahin deuten, daß beide zunächst in denselben Körper verwandelt werden und daß dieser erst der Umwandlung in die viergliedrige Kette unterliegt.

Buchner und Meisenheimer interpretieren diesen Vorgang in folgender Weise. Die Glucose wird bei der Buttersäuregärung ebenso wie bei der alkoholischen

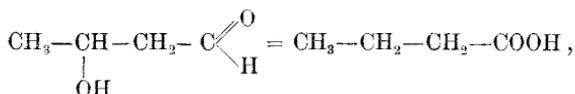
¹⁾ Proc. chem. Soc. **23**, 235 (1907); Journ. chem. Soc. **91**, 1831 (1907).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1410 (1908).

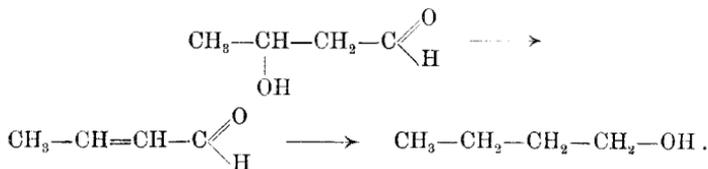
Gärung zunächst in einen Körper mit dreigliedriger Kette verwandelt. Nun zerfällt nach der Annahme von Schade die Milchsäure weiter in Acetaldehyd und Ameisensäure. Bei der alkoholischen Gärung wird der Acetaldehyd von der Ameisensäure zu Äthylalkohol reduziert, während bei der Buttersäuregärung der Acetaldehyd zum Aldol, einer viergliedrigen Kohlenstoffkette, kondensiert wird.



Das so gebildete Aldol kann dann in zweierlei Weise weiter verändert werden. Entweder es lagert sich unter Sauerstoffwanderung in Buttersäure um:



oder es geht zunächst unter Abspaltung von Wasser in Crotonaldehyd über und dieser wird dann weiter zu Butylalkohol reduziert:

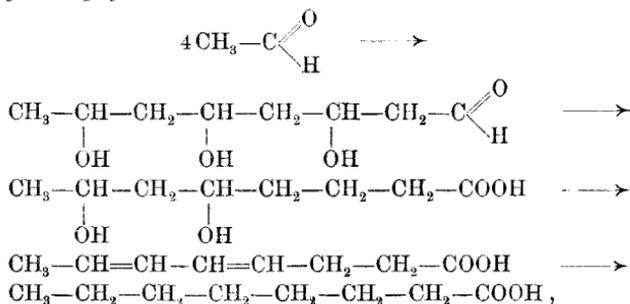


Ähnlich müssen die Verhältnisse bei der Buttersäuregärung des Glycerins liegen. Man muß annehmen, daß das Glycerin zunächst unter Sauerstoffwanderung und Oxydation in Milchsäure übergeht und daß diese dann den eben besprochenen Umwandlungen unterliegt.

Für das Verständnis der Fettsäurebildung in den Pflanzen ist es jedenfalls sehr wichtig, daß bei der Buttersäuregärung der Glucose eine wahre Fettsäure mit 4 Kohlenstoffatomen gebildet wird, und Buchner und Meisenheimer glauben, daß durch eine fortgesetzte Aldolkondensation des Acetaldehyds und darauffolgende

Reduktion auch höhere Fettsäuren wie Palmitinsäure und Stearinsäure gebildet werden können.

Nach dieser Theorie der Fettsäurebildung wird also der Zucker durch die Pflanze zunächst in Acetaldehyd verwandelt; er unterliegt weiterhin einer fortgesetzten Aldolkondensation, und die so entstandenen Aldole werden dann durch Sauerstoffverschiebung und Reduktion in Fettsäuren verwandelt. So würde sich aus 4 Mol. Acetaldehyd Caprylsäure bilden:



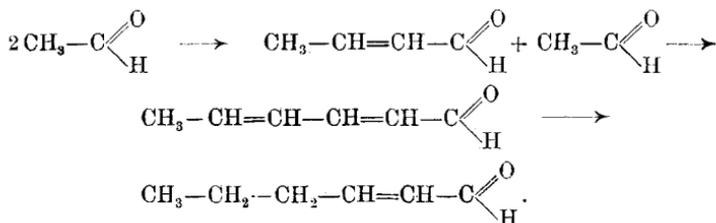
aus 5 Mol. Caprinsäure, aus 6 Mol. Laurinsäure, aus 7 Mol. Laurinsäure usw. Es können also nach dieser Bildungshypothese nur Fettsäuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen gebildet werden und das ist ihr großer Vorzug vor der Fischerschen Theorie. Es gibt aber noch eine kleine Schwierigkeit bei dieser Theorie. Nach der Liebenschenschen¹⁾ Regel besteht bei der Aldolkondensation von Aldehyden die Neigung, daß das Carbonyl des einen Aldehydmoleküls in die α -Stellung des zweiten Moleküls eingreift. Man müßte also nach dieser Regel bei fortgesetzter Aldolkondensation des Acetaldehyds auch zu verzweigten Ketten gelangen und dann wäre natürlich die Buchnersche Theorie der Fettsäurebildung hinfällig. Nun hat aber Henry Stanley Raper gezeigt, daß bei fortgesetzter Aldolkondensation des Acetaldehyds ein Aldehyd mit 8 Kohlenstoffatomen und unverzweigter Kette entsteht. Die Liebenschensche Regel ist also in diesem Falle nicht gültig, wodurch der

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 22, 289.

Nun braucht diese Sauerstoffverschiebung aber nicht bis zur Caprylsäure fortzuschreiten, sondern sie kann bei einer Vorstufe, z. B. dem α -Oxycaprylaldehyd, stehen bleiben und dieser kann sich dann mit einem weiteren Molekül Glykolaldehyd kondensieren unter Bildung einer zehngliedrigeren Kette; diese erleidet dann dieselbe Umwandlung wie die achtgliedrige und gibt schließlich Caprinsäure. So können die Kondensationen, Sauerstoffverschiebungen und Reduktionen weiter gehen, bis die sämtlichen höheren Fettsäuren entstanden sind.

Wenn es sich nun auch herausstellen sollte, daß die Buchner-Meisenheimersche Theorie die größere Berechtigung besitzt, so bliebe doch immer noch der α, β -Hexylenaldehyd ein Zwischenprodukt der Fettbildung. Man hätte sich dann seine Bildung im Anschluß an Buchner und Meisenheimer in folgender Weise vorzustellen. Der Zucker zerfällt zunächst in 2 Mol. Milchsäure und diese weiterhin in Acetaldehyd und Ameisensäure.

2 Mol. Acetaldehyd lagern sich nun zum Crotonaldehyd zusammen, welcher letzterer sich mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd zu einem Aldehyd mit zwei doppelten Bindungen kondensiert, dessen eine Doppelbindung weiterhin reduziert wird:



Von dem so entstandenen α, β -Hexylenaldehyd aus geht die Kondensation mit Acetaldehyd dann weiter und es entsteht eine achtgliedrige Kette, welche in Caprylsäure übergeht.