

Untersuchungen über die Glykuronsäure.

Von

Dr. med. Hans Thierfelder,

Assistent am physiologisch-chemischen Institut in Strassburg.

(Der Redaction zugegangen am 5. April 1887.)

Im Jahre 1879 gelang es Schmiedeberg und Meyer¹⁾, aus dem Harn von Hunden, denen Campher eingegeben war, eine schön krystallisirende Substanz zu gewinnen, die sich als das Anhydrid einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$ erwies, Kupferoxyd in alkalischer Lösung beim Erwärmen reducirte und die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkte, also in naher Beziehung zu den Kohlehydraten zu stehen schien. Die Säure, die ihre Entdecker Glykuronsäure nannten, kam nicht im freien Zustande im Harn vor, sondern gebunden an einen Abkömmling des eingeführten Campher, als linksdrehende sogenannte Camphoglykuronsäure. Nach Analogie anderer gepaarter Verbindungen zerfiel letztere, mit verdünnten Säuren gekocht, unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Campherol und Glykuronsäure. Während nun leicht gelang, den aromatischen Paarling zu isoliren, machte die Gewinnung der Säure die allergrössten Schwierigkeiten: kaum freigeworden, zerfiel sie zum grossen Theil unter Braunfärbung in Kohlensäure und eine schwarze flockige Masse. Die Ausbeute war dementsprechend gering, sie genügte, die Zusammensetzung des Anhydrids und einiger Salze der Säure, sowie die schon erwähnten Eigenschaften festzustellen, zu einer eingehenden Untersuchung

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. III, S. 422, 1879.

reichte sie nicht aus. Säuren, die, wie die Camphoglykuronsäure, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links drehen und bei ihrer Spaltung einen leicht reducirenden Körper liefern, waren schon vor der Entdeckung von Schmiedeberg und Meyer bekannt: einige Jahre vorher hatten von Mering und Musculus¹⁾ aus Chloralharu die Urochloralsäure dargestellt und bald darauf war von Jaffé²⁾ eine entsprechende Säure als Stoffwechselprodukt nach Eingabe von Orthonitrotoluol gewonnen. Von der Urochloralsäure ist seitdem festgestellt, dass sie eine gepaarte Glykuronsäure darstellt, von der Uronitrotoluolsäure dasselbe höchst wahrscheinlich gemacht. Inzwischen sind eine grosse Menge Stoffe bekannt geworden, die in den Körper eingeführt die Paarung mit Glykuronsäure eingehen und im Harn als linksdrehende gepaarte Verbindungen erscheinen. Alle Versuche, aus ihnen die Glykuronsäure in grösseren Mengen zu gewinnen, scheiterten an der leichten Zersetzlichkeit derselben.

Indessen sollte es doch gelingen, ein geeignetes Material für ihre Darstellung zu finden.

Aus dem Purree, einem aus Ostindien eingeführten gelben Farbstoff, wurde 1844 gleichzeitig von Stenhouse³⁾ und Erdmann⁴⁾ eine Säure isolirt, die der Letztere ihrer schönen gelben Farbe wegen Euxanthinsäure nannte. Bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie nach Erdmann⁵⁾ in einen Euxanthon genannten Körper und eine schwefelsäurehaltige Säure, die Hamathionsäure. Schmid⁶⁾ erkannte, dass bei demselben Prozess eine Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirende Substanz auftritt. Baeyer⁷⁾ bestätigte diese Beobachtung und sprach auf Grund von Vergleichung der Formel des Euxanthon mit der der

1) Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. VIII, S. 662, 1875.

2) Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. II, S. 47, 1878.

3) Liebig's Annalen, Bd. 51, S. 423, 1844.

4) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 33, S. 90, 1844.

5) Journal f. prakt. Chemie, Bd. 37, S. 385, 1846.

6) Liebig's Annalen, Bd. 93, S. 88, 1855.

7) Liebig's Annalen, Bd. 155, S. 257, 1870.

Euxanthinsäure die Vermuthung aus, dass der reducirende Körper die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_7$ habe und «eine Art Zuckersäure sei, die in der Mitte zwischen Isodiglycoläthylensäure und der Zuckersäure stehe». Vor einigen Jahren (1882) hat nun Spiegel¹⁾ die Untersuchung der Euxanthinsäure wieder aufgenommen, die Annahme Baeyer's bestätigt und die reducirende Substanz als Glykuronsäure erkannt. Zusammensetzung, Krystallform, Schmelzpunkt, sowie alle anderen Eigenschaften stimmen mit der von Schmiedeberg und Meyer entdeckten Säure überein, so dass die Identität beider unzweifelhaft ist. Aus der Arbeit von Spiegel ergibt sich, dass bei der von ihm angewandten Methode der Spaltung die Gewinnung der Glykuronsäure aus der Euxanthinsäure eine einfache und leichte ist. Eine nähere Untersuchung der Säure ist von ihm nicht ausgeführt. Unsere Kenntnisse über sie beschränken sich also im Wesentlichen auf das, was von Schmiedeberg und Meyer ermittelt worden ist.

Das grosse physiologische Interesse, das die Glykuronsäure bietet, musste ein eingehendes Studium derselben in hohem Grade wünschenswerth erscheinen lassen. Im Folgenden erlaube ich mir, die Ergebnisse meiner bisherigen Untersuchungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Methode der Darstellung.

Das von mir benutzte Purree wurde zum Theil in ausgezeichneter Reinheit von der Farbenfabrik Sattler in Schweinfurt, zum Theil in rohem Zustande von Behrmann und von Spreckelsen in Hamburg und von Th. Christy in London bezogen. Die Gewinnung der Euxanthinsäure, aus deren Magnesiasalz bekanntlich das Purree im Wesentlichen besteht, ist einfach. Man zerreibt den Farbstoff mit Wasser zu einem dünnen Brei, digerirt mit Salzsäure, filtrirt und entfernt die anhaftende Salzsäure durch Waschen mit Wasser. Die in Wasser unlösliche Euxanthinsäure wird in heissem Alkohol gelöst, beim Erkalten scheidet sie sich in schönen gelben

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 15, S. 1964, 1882.

Nadeln ab. Nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um sie völlig rein zu erhalten. In Betreff der Spaltung der Euxanthinsäure in Euxanthon und Glykuronsäure spricht sich Spiegel folgendermassen aus: «Wasser und in noch höherem Grade eine zweiprocentige Schwefelsäure bewirken bei Anwendung einer Temperatur von 140° eine glatte Spaltung in Euxanthon und das Anhydrid der Glykuronsäure. Nachdem man 3—4 Stunden erhitzt hat, erstarrt der Inhalt der Einschmelzröhren beim Erkalten zu einem Brei rein gelber Nadeln von Euxanthon, indess sich das Anhydrid der Glykuronsäure in der kaum gefärbten wässerigen Flüssigkeit befindet und daraus nach gehörigem Einengen in dicken, bräunlichen Krystallen erhalten werden kann.»

Anfangs verfuhr ich genau nach der Vorschrift Spiegel's, d. h. ich erhitzte Euxanthinsäure ¹⁾ in Glasröhren 3—4 Stunden bei 140° mit zweiprocentiger Schwefelsäure. Das Resultat war durchaus unbefriedigend: in einer schwarzbraunen Flüssigkeit schwammen dunkle Krystalle von Euxanthon herum. Diese Verfärbung, ein starker Kohlensäuredruck, sowie intensiver Caramelgeruch liessen erkennen, dass eine weitgehende Zersetzung stattgefunden hatte. Auch bei Benutzung einer noch verdünnteren Säure, sowie bei kürzerer Dauer der Erhitzung und Anwendung niederer Temperaturen ging die Spaltung mit reichlicher Zerstörung der freigewordenen Glykuronsäure einher. Nach vielem Hin- und Herversuchen erwies sich folgendes Verfahren als das beste: 1 Theil Euxanthinsäure wird, mit 100 bis 200 Theilen Wasser verrieben, in einem Papin'schen Topf, der mit Thermometer versehen ist, unter Umrühren zum Kochen erhitzt und einige Zeit bei geöffnetem Deckel im Sieden erhalten, um den atmosphärischen Sauerstoff auszutreiben. Nach Aufsetzen des Deckels lässt man die Temperatur auf 120° steigen und erhält sie auf 120 — 125° ; nach einer Stunde wird die Flamme gelöscht. Ein vorübergehendes, wenn auch erhebliches Steigen des Thermometers

¹⁾ Die Euxanthinsäure dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach links, verhält sich also auch in dieser Beziehung wie die übrigen gepaarten Glykuronsäuren.

ist weniger zu fürchten, als ein mehrstündiges Erhitzen bei der angegebenen oder gar bei einer höheren Temperatur. Nach dem Erkalten stellt der Inhalt des Topfes eine vollständig klare, hellgelb gefärbte, stark sauer reagirende Flüssigkeit dar, die sich von den in ihr suspendirten gelben Krystallen von Euxanthon und unveränderter Euxanthinsäure gut abfiltriren lässt. Der Filtrerrückstand wird wiederum in den Papin'schen Topf gebracht und noch zweimal in derselben Weise behandelt. Die Filtrate werden in flachen Schaaalen über freiem Feuer bei einer Temperatur, die 40° nicht übersteigt, zum dünnen Syrup eingedampft und dann offen zur Krystallisation stehen gelassen. Bei dem Einengen auch bei gelinder Wärme tritt immer eine Dunkelfärbung ein, man kann sie vermeiden, wenn man die Concentration durch die Luftpumpe bewirkt. Die Abscheidung dicker bräunlicher Krystalle von Glykuronsäureanhydrid erfolgt sehr schnell und leicht; wenn die abgegossenen Mutterlaugen keine Neigung zum Krystallisiren mehr zeigen, verdünnt man sie mit Wasser und kocht vielleicht zehn Minuten im Kolben mit Steigrohr. Dabei geht ein Theil der freien Säure in das Anhydrid über und nach angemessener Concentration beginnt die Krystallisirung von Neuem. Wenn man die nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen immer wieder kocht, gelingt es nach und nach, fast die gesammte Säure in das krystallisirte Anhydrid überzuführen. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus warmem Wasser, eventuell unter Zuhülfenahme von Thierkohle, genügt, um das Anhydrid in völlig farblosen Krystallen zu erhalten.

Die Fähigkeit der Euxanthinsäure, schon durch Erhitzen mit Wasser unter Druck gespalten zu werden, legte den Gedanken nahe, zu versuchen, wie sich die anderen gepaarten Glykuronen in dieser Beziehung verhielten. Meine Erfahrungen beschränken sich bis jetzt auf die Urochloralsäure. Eine wässerige Lösung dieser Säure, die in einem Soleil-Ventzke'schen Apparat eine Ablenkung um 3 Theilstriche nach links hervorrief, wurde eine Stunde lang auf 120—125° erhitzt, ohne dass eine Spaltung eintrat; dagegen zeigte eine

Lösung, die in demselben Apparat 4,7 Theilstriche nach links drehte, nach einstündigem Erhitzen auf 135–140° eine Ablenkung von 0,5 nach rechts. Die Flüssigkeit war etwas dunkler geworden und hatte eine geringe Menge kohleartiger Substanz abgesetzt, sie reducirte Fehling'sche Lösung sehr leicht und schnell. Da die specifische Drehung der Urochloral-säure eine bedeutend höhere ist, als die der Glykuronsäure, so muss eine sehr erhebliche Spaltung stattgefunden haben. Auffallend bleibt, dass die Euxanthinsäure, die durch mehrstündiges Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen wird, bei einem niedrigeren Druck zerfällt, als die beim Erhitzen mit den verdünntesten Säuren so leicht spaltbare Urochloral-säure.

Die Glykuronsäure und ihre Salze.

Die freie Glykuronsäure, die man leicht aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure erhält, stellt einen Syrup dar, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann, wie das auch Spiegel angibt. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung geht sie in das Anhydrid über, die Umwandlung ist aber keine vollständige, wie aus folgendem Versuch hervorgeht: eine Lösung von Glykuronsäure, zu deren Neutralisation 20 ecm. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge nöthig war, verbrauchte, nachdem sie eine Stunde in schwachem Sieden erhalten war, nur noch 16 ecm.; weiteres zweistündiges Erhitzen war aber nicht im Stande, die Acidität noch mehr herabzusetzen. Diese Beobachtung erklärt die bei der Darstellung der Glykuronsäure gemachten Erfahrungen: es zeigte sich dabei, wie oben mitgetheilt, dass die Mutterlaugen immer von Neuem gekocht werden mussten, um weitere Krystallisationen zu liefern. Das Anhydrid bildet bekanntlich schöne harte Krystalle des monoklinen Systems, von süßem, etwas bitterem Geschmack: seine wässerigen Lösungen sind beständig beim Stehen an der Luft, sowie beim Concentriren unter der Luftpumpe; beim Eindampfen auf dem Wasserbad wird die Reaktion nach einiger Zeit sauer, indem ein Theil des Anhydrids in die freie Säure übergeht.

Die Glykuronsäure wird nach Schmiedeberg und Meyer gefällt durch basisches Bleiacetat und durch Barytwasser. Setzt man zu einer Lösung des Anhydrids Barytwasser bis zur deutlich alkalischen Reaktion, so bleibt die Flüssigkeit klar und nach einiger Zeit wird sie wieder neutral; fügt man nun weiter Barytwasser hinzu, so tritt in kurzer Zeit der charakteristische feinflockige Niederschlag des basischen Barytsalzes ein, den die Lösung der freien Glykuronsäure auf Zusatz überschüssigen Barytwassers sofort gibt. Der Grund des verschiedenen Verhaltens liegt darin, dass sich aus dem Anhydrid das Barytsalz erst allmählich bildet. Nach weiteren Fällungsmitteln habe ich unter den Salzen vergebens gesucht. 10% Lösungen von glykuronsaurem Kali blieben vollkommen klar auf Zusatz gleicheconcentrirter Lösungen von Zink-, Cadmium-, Kupfer-, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, essigsauerm Quecksilber, salpetersaurem Strontian und salpetersaurem Silber.

Von Schmiedeberg und Meyer ist ein amorphes Barytsalz und ein krystallisirtes Bleisalz dargestellt und analysirt worden. Durch Umsetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali resp. Natron gelang es mir, gut krystallisirende Alkalisalze zu erhalten.

Die Kali-Verbindung scheidet sich aus der etwas concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Windungen aus und hat Neigung, über die Oberfläche der Flüssigkeit herauszuwachsen. Von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und nochmals in warmem Wasser gelöst, krystallisirt sie in völlig farblosen stark lichtbrechenden Nadeln mit vier Prismenflächen und domatischen Abstumpfungen.

In feuchtem Zustande wird das Salz an der Luft bald braun, trocken hält es sich über Schwefelsäure unverändert. Eine Kali-Bestimmung der bei 95—100° getrockneten Substanz ergab einen Werth, der gut für die Formel $C_6H_9O_7K$ stimmt.

0,2211 Substanz lieferten 0,0834 K_2SO_4 .

Berechnet: Gefunden:

K_2SO_4 16,81 16,92.

Das Natronsalz krystallisirt auch gut, wenn auch nicht so leicht wie das Kalisalz, in der Regel in feinen dendritisch verzweigten, radiär gestellten Nadeln.

Weitere krystallisirte Salze konnten nicht erhalten werden. Die Verbindungen der Säure mit Zink, Cadmium und Kupfer, die ebenfalls durch Umlegen des glykuronsauren Baryt mit den entsprechenden schwefelsauren Salzen dargestellt wurden, trockneten zu dicken Syrupen ein und zeigten keine Neigung zur Krystallisation. Dasselbe war der Fall mit dem Kalksalze, das durch Kalkwasser und Kohlensäure aus dem Anhydrid, sowie mit dem Silbersalz, das durch Schütteln der freien Säure mit Silberoxyd erhalten wurde. Weitere Versuche müssen zeigen, ob es nicht doch gelingt, unter gewissen Bedingungen wenigstens einige dieser Salze zur Krystallisation zu bringen.

Verbindung mit Phenylhydrazin.

Mischt man Lösungen von Glykuronsäureanhydrid, salzsaurem Phenylhydrazin und essigsauerm Natron in den von E. Fischer¹⁾ angegebenen Verhältnissen und erwärmt auf dem Wasserbade, so bilden sich nach einiger Zeit braune Tröpfchen, die allmählich zu Boden sinken und eine zähe schwarze Masse darstellen. Dieser Körper, der unzweifelhaft eine Verbindung des Glykuronsäureanhydrid mit Phenylhydrazin darstellt, eignet sich wenig zur Analyse. Ein für die Untersuchung brauchbares Produkt erhält man, wenn statt des Anhydrids das Kalisalz zur Anwendung kommt. Eine Lösung von 1 Th. glykuronsaurem Kali, 2 Th. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Th. essigsauerm Natron in 20 Th. Wasser beginnt nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad feine wolkige, aus mikroskopischen gelben Nadeln bestehende Trübungen auszuscheiden. Die Abscheidung nimmt allmählich zu und ist nach mehreren Stunden noch nicht beendet, doch geht die schön gelbe Farbe der Krystalle allmählich in eine braune über. Der im Verlauf der ersten 5 Stunden gebildete reine gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, ausgepresst, in wenig warmem Alkohol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt, filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Er stellte jetzt eine hellgelbe amorphe,

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 17, S. 579, 1884.

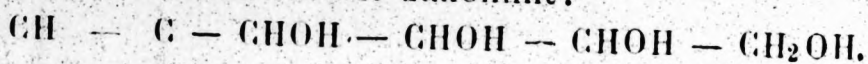
leicht zu pulverisirende Masse dar. Die Ausbeute betrug ca. 25% des angewandten glykuronsauren Kali. Die Substanz reagirte, ohne Asche zu enthalten, vollkommen neutral und reducirte Fehling'sche Lösung in der Wärme. Der Schmelzpunkt lag bei 114—115°.

Für die Analyse wurde die Substanz unter der Luftpumpe getrocknet. Die analysirten Präparate stammten von verschiedenen Darstellungen.

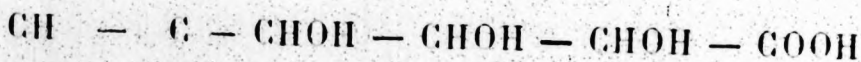
1. 0,1677 gr. lieferten 0,3619 gr. CO₂ und 0,0864 gr. H₂O.
2. 0,1274 gr. lieferten 0,2747 gr. CO₂ und 0,0653 gr. H₂O.
3. 0,1199 gr. lieferten 0,2595 gr. CO₂ und 0,0645 gr. H₂O.
4. 0,0470 gr. lieferten 0,1017 gr. CO₂ und 0,0245 gr. H₂O.
5. 0,1290 gr. lieferten 18,5 ccm. N bei 746 mm. Bar. und 13° C.
6. 0,1007 gr. lieferten 14,5 ccm. N bei 745 mm. Bar. und 15° C.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel:
C	58,86	58,80	59,02	59,01	—	—	58,92.
H	5,72	5,695	5,98	5,79	—	—	5,80.
N	—	—	—	—	16,54	16,63	16,58.

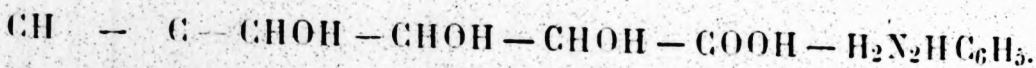
Vor einigen Tagen hat E. Fischer¹⁾ eine Untersuchung veröffentlicht, in der bewiesen ist, dass dem Phenylglykosazon folgende Constitutionsformel zukommt:



Darnach würde man für die durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glykuronsäure entstandene Verbindung zunächst an folgende Formeln zu denken haben:



oder:



Von diesen verlangt die erstere:

C 58,06,

H 5,38,

N 15,05,

die zweite:

C 60,0,

H 5,83,

N 17,5.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 20, S. 821, 1887.

Die für beide geforderten Werthe stimmen nicht mit den von mir gefundenen. Dagegen hat eine Verbindung, die man sich durch Aneinanderlagerung je eines Moleküls beider entstanden zu denken hat, eine Zusammensetzung, die gute Uebereinstimmung mit der von mir erhaltenen zeigt:

Gefunden im Mittel:		Berechnet für $C_{42}H_{48}N_{10}O_{10}$:	
C	58,92		59,15.
H	5,80		5,63.
N	16,58		16,43.

Verbindung mit Benzoylchlorid.

Vor Kurzem gelang es Baumann¹⁾, mit Hilfe von Benzoylchlorid und Natronlauge in verschiedene Kohlehydrate Benzoylgruppen einzuführen. Die so entstandenen Ester waren in Wasser völlig unlöslich. Ich habe die Wiederholung der Versuche mit Glykuronsäure begonnen, aber noch nicht zu Ende geführt.

Bei Anwendung von Mengenverhältnissen, wie sie Baumann für die Darstellung eines Tetrabenzoyltraubenzuckers benutzte (auf 5 gr. Dextrose 15 gr. Wasser, 210 ccm. 10% Natronlauge und 30 ccm. Benzoylchlorid), entstand nur ein ganz geringer Niederschlag, der nach einiger Zeit wieder verschwand. Auch bei Benutzung einer geringern Menge Natronlauge, sowie bei Zusatz von weniger Benzoylchlorid war die Ausbeute nicht grösser; erst als mit der Menge des zugesetzten Benzoylchlorid so weit heruntergegangen wurde, dass auf ein Molekül Glykuronsäure nur vier Moleküle Benzoylchlorid kamen, entstand ein etwas reichlicherer zäher Niederschlag, der sich an den Wandungen festsetzte. Er war in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol leicht löslich. Er stellt jedenfalls einen Benzoesäureäther der Glykuronsäure oder ein Gemisch solcher Aether dar. Eine Analyse dieses Körpers ist noch nicht ausgeführt.

Specifische Drehung des Anhydrids.

Die Bestimmungen wurden mit dem grossen Landolt'schen Halbschattenapparat²⁾ (nach dem Princip von Lippich)

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 19, S. 3218, 1886.

²⁾ Beschrieben in Hoppe-Seyler's phys. u. path.-chem. Anal., V. Aufl., S. 39.

angestellt. Die Substanz war unter der Luftpumpe über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht ¹⁾ getrocknet und wurde in gewogenen Mengen Wasser gelöst. Zur Bestimmung des Nullpunktes und des Drehungswinkels wurden aus einer ganzen Reihe von Einzelbestimmungen die Mittel genommen.

Tabelle I.

Nr.	Gehalt an Glykuronsäure- anhydrid in 1 cbcm.	Länge des Rohrs in cm.	Specif. Gewicht d. Flüssig- keit bei 18°.	Beob- achtete Winkel- drehung bei 18°.	Berech- nete specifische Drehung (α) _D
1	0,1414	5	1,06201	+ 13,54	+ 19,15
2	0,09575	5	1,04125	+ 9,22	+ 19,26
3	0,07719	5	1,03307	+ 7,47	+ 19,35
4	0,0707 (aus 1) ²⁾	5	—	+ 7,09	+ 20,06
5	0,04787 (aus 2)	5	—	+ 4,60	+ 19,22
6	0,038595 (aus 3)	5	—	+ 3,84	+ 19,89
7	0,03535 (aus 4)	5	—	+ 3,70	+ 20,93
8	0,0239375 (aus 5)	5	—	+ 2,61	+ 21,80
9	0,0192975 (aus 6)	5	—	+ 2,09	+ 21,66

Es ergibt sich als Mittel aus den unter Nr. 1—3 angeführten Versuchen für 8—14% Lösungen bei 18° (α)_D = 19,25 ³⁾. Ein Einfluss der Concentration macht sich insofern bemerkbar, als mit der Verdünnung die specifische Drehung zunimmt. Dextrose und Glykosamin ⁴⁾ zeigen das entgegengesetzte Verhalten. Die Temperatur übt einen sehr deutlichen Einfluss aus auf die Stärke des Drehungsvermögens in dem Sinne, dass dasselbe mit ansteigender Wärme wächst, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

¹⁾ Langsames Erhitzen bis auf 110° bewirkt keine weitere Gewichtsabnahme, es tritt eine ganz schwache Gelbfärbung ein.

²⁾ D. h. erhalten durch Verdünnung von 1.

³⁾ Als dieser Theil der Untersuchung bereits druckfertig war, erschien eine Arbeit von E. Külz: Zur Kenntniss des Indisch Gelb und der Glykuronsäure (Zeitschr. f. Biolog., Bd. 22, S. 478), in der auch das Ergebniss einer Drehungsbestimmung mitgetheilt ist. Külz findet für eine 3procentige Lösung bei 21° (α)_D = + 19,4.

⁴⁾ Ledderhose, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 4, S. 139, 1880.

Tabelle II.

Versuch.	Gehalt an Glykuronsäure- anhydrid in 1 cbcm.	Specifiche Drehung bei			
		5°.	18°.	28°.	34°.
1	0,1414	+ 17,61	+ 19,15	+ 20,83	+ 21,00
2	0,09575	+ 17,63	+ 19,26	+ 20,37	+ 21,10
3	0,07719	+ 17,72	+ 19,35	+ 20,47	+ 21,27

Specifiche Drehung des Kalisalzes.

Die Substanz war unter der Luftpumpe bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Tabelle III.

Nr.	Gehalt an glykuronsaurem Kali in 1 cbcm.	Länge des Rohrs in dem.	Beobachtete Winkel- drehung bei 18°.	Berechnete specifiche Drehung (α) _D
1	0,0385	5	+ 4,09	+ 21,25
2	0,01925 (aus 1) ¹⁾	5	+ 2,10	+ 21,82

Die in Nr. 1 angewandten 0,0385 gr. Substanz enthalten 0,0291 gr. Glykuronsäureanhydrid. Nach den Werthen, die in Tabelle I unter Nr. 7 und 8 eingetragen sind, würde eine Lösung von Glykuronsäureanhydrid, die in 1 cbcm. 0,0296 gr. Substanz enthält, bei Benutzung eines 5 dem. langen Rohrs und einer Temperatur von 18° eine specifiche Ablenkung von + 21,36 zeigen. Das Kalisalz dreht also ebenso stark, wie die in ihm enthaltene Menge Anhydrid.

Der Einfluss der Verdünnung macht sich in derselben Weise bemerkbar, wie bei dem Anhydrid.

Reduction.

Die Glykuronsäure gibt alle auf Reduction beruhenden, unter dem Namen Zuckerproben bekannten Reaktionen; sie reducirt Kupfer- und Wismuthsalze in alkalischen Lösungen

¹⁾ D. h. erhalten durch Verdünnung von 1.

beim Erwärmen, scheidet aus ammoniakalischen Silbersalzlösungen metallisches Silber ab und entfärbt beim Erhitzen eine alkalische Indigolösung. Um die Stärke der Reduction in Bezug auf Traubenzucker zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt.

1. Versuch.

- a) 0,9512 gr. reiner bei 100—110° getrockneter Traubenzucker werden in gewogener Menge Wasser gelöst.
 1 ccm. enthält 0,01057 gr. Dextrose.
 Zur Reduction von 20 ccm. Fehling'scher Lösung sind erforderlich 9,1 ccm. = 0,096 gr. Dextrose.
- b) 0,5674 gr. aus Alkohol umkrystallisirter und ebenfalls bei 100—110° getrockneter Traubenzucker werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,01218 gr. Dextrose.
 20 Fehling = 7,9 ccm. = 0,096 gr. Dextrose.
- c) 0,8466 gr. über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknetes völlig reines Glykuronsäureanhydrid werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,01056 gr. Glykuronsäureanhydrid.
 20 Fehling = 9,3 ccm. = 0,098 gr. Glykuronsäureanhydrid.
- d) 0,5296 gr. in derselben Weise getrocknetes Glykuronsäureanhydrid werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,01131 gr. Glykuronsäureanhydrid.
 20 Fehling = 8,6 ccm. = 0,097 gr. Glykuronsäureanhydrid.

Im Mittel aus je 2 Proben entsprechen also 0,096 gr. Dextrose 0,0975 gr. Glykuronsäureanhydrid oder 1 gr. Dextrose 1,016 gr. Glykuronsäureanhydrid.

2. Versuch

- a) 0,4831 gr. reiner aus Alkohol umkrystallisirter und bei 100—110° getrockneter Traubenzucker werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,005183 gr. Dextrose.
 20 Fehling = 20,1 ccm. = 0,104 gr. Dextrose.
- b) 0,4991 gr. über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrocknetes Glykuronsäureanhydrid werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,005032 gr. Glykuronsäureanhydrid.
 20 Fehling = 20,9 ccm. = 0,1006 gr. Glykuronsäureanhydrid.
- c) 0,4612 gr. ebenso getrocknetes Glykuronsäureanhydrid werden in Wasser gelöst.
 1 ccm. = 0,004957 gr. Glykuronsäureanhydrid.
 20 Fehling = 20,1 ccm. = 0,0996 gr. Glykuronsäureanhydrid.

Nimmt man aus den beiden letzten Proben das Mittel, so entsprechen 0,104 gr. Dextrose 0,1001 gr. Glykuronsäureanhydrid oder 1 gr. Dextrose 0,962 gr. Glykuronsäureanhydrid.

Aus Vers. 1 ergibt sich also 1 Dextr. = 1,016 Glykurons.-Anhydrid.

2 „ „ 1 „ = 0,962

Mittel: 1 Dextr. = 0,989 Glykurons.-Anhydrid.

Gleiches Reductionsvermögen beider Substanzen vorausgesetzt, würde nach dem Verhältniss ihrer Molekulargewichte (180 : 176) 1 gr. Dextrose entsprechen 0,978 gr. Glykuronsäureanhydrid. Diese Zahl kommt der gefundenen sehr nahe. Es ergibt sich daraus, dass gleiche Moleküle von Glykuronsäureanhydrid und Dextrose gleich starke Reductionskraft besitzen.

Einwirkung von Brom.

Unter der Einwirkung von Brom entsteht aus der Glykuronsäure Zuckersäure.

Bei diesen Versuchen richtete ich mich im Wesentlichen nach den Mittheilungen Kiliანი's¹⁾ über die Behandlung von Dextrose mit Brom.

1. Versuch. Ca. 7 gr. rohe Glykuronsäure wurden in 36 chem. Wasser gelöst, mit 28 gr. Brom versetzt und im verschlossenen Kölbchen bei Lichtabschluss unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Nach 24 Stunden war das flüssige Brom verschwunden, nach weiteren 36 Stunden wurde die Flüssigkeit auf freiem Feuer erhitzt, bis alles Brom verflüchtigt und die Farbe hellgelb geworden war. Nach Entfernen der entstandenen Bromwasserstoffsäure durch Schütteln mit Silberoxyd und des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff wurde mit kohlen-saurem Kalk gekocht. Aus dem etwas concentrirten Filtrate schied sich beim Erkalten ein flockiges dunkelgefärbtes Salz aus, das unter dem Mikroskop in Form kleiner stark lichtbrechender Kügelchen erschien. Die eingeeengte Mutterlauge gab weitere Mengen des Salzes. In Wasser, auch in heissem,

¹⁾ Liebig's Annalen. Bd. 205, S. 145, 1880, und Berichte d. d. chem. Gesellsch., 1884, S. 1296.

war es schwer löslich, beim Kochen wurde es fest und hart, so dass es leicht und vollständig von dem unverändert gebliebenen glykuronsauren Kalk getrennt werden konnte. Die Ausbeute war gering. Die Analyse des bei 120° getrockneten Präparates lieferte folgende Werthe:

1. 0,1404 gr. Substanz lieferten 0,1168 gr. CO₂ und 0,0482 gr. H₂O.
2. 0,1662 gr. Substanz lieferten 0,0380 gr. Ca O.

	Gefunden:	Berechnet für C ₆ H ₈ O ₈ Ca:
C	3,81	3,23.
H	28,52	29,03.
Ca	16,31	16,1.

2. Versuch. 4 gr. reine Glykuronsäure in 20 eben. Wasser gelöst, wurden mit 16 gr. Brom versetzt. Das flüssige Brom war erst nach sieben Tagen verschwunden. Die weitere Behandlung geschah, wie im vorigen Versuch angegeben. Die Ausbeute war eine sehr reichliche: das Kalksalz schied sich bereits beim Eindampfen der mit kohlen-saurem Kalk neutralisirten Flüssigkeit in schönen völlig weissen Krystallen ab: die Gesamtmenge des lufttrocknen Salzes betrug ungefähr 3,5 gr. Ein Theil desselben wurde durch Kochen mit Wasser gereinigt und genau mit Oxalsäure zerlegt; das Filtrat, mit der Hälfte der zur Neutralisation erforderlichen Menge kohlen-sauren Kalis versetzt und etwas eingedampft, schied farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit ein oder zwei Endflächen erschienen. Das Salz war in kaltem Wasser schwer löslich, eine Kali-Bestimmung ergab den für saures zuckersaures Kali geforderten Werth.

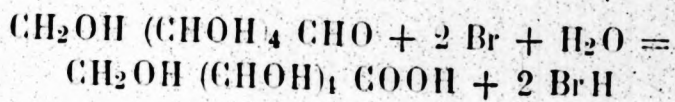
0,2089 gr. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0730 gr. K₂SO₄.

	Gefunden:	Berechnet:
K ₂ SO ₄	34,94	35,08.

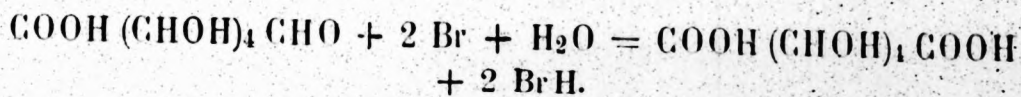
Nach den Resultaten dieser beiden Versuche kann es nicht zweifelhaft sein, dass die durch Brom aus der Glykuronsäure entstandene Säure Zuckersäure ist. Die Analysen des Kalk- und des Kalisalzes stimmen für die Formel C₆H₁₀O₈. Das mikroskopische Verhalten und die Löslichkeitsverhältnisse sind die für zuckersaure Salze geforderten und speciell die

Eigenschaften des Kalisalzes lassen eine Verwechslung mit Schleimsäure und der kürzlich von Tiemann¹⁾ entdeckten Isozuckersäure ausschliessen. Das saure schleimsaure Kali krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, das auch bei 100° nicht fortgeht, und das saure isozuckersaure Kali ist in Wasser leicht löslich.

Diese Reaktion beweist die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker, zugleich ergibt sie wesentliche Anhaltspunkte zur Feststellung der Constitution derselben. Bekanntlich hat Kiliari durch Einwirkung von Brom in der Kälte aus der Dextrose Glykonsäure gewonnen. Nimmt man für erstere die von Fittig aufgestellte Constitutionsformel an -- und es ist wohl kein Zweifel, dass ihr diese in der That zukommt --, so verläuft der Process in folgender Weise:



oder, in Worten ausgedrückt, es ist eine Aldehydgruppe in die Carboxylgruppe verwandelt. Es ist darnach anzunehmen, dass auch in der Glykuronsäure eine Aldehydgruppe vorhanden ist, die unter dem Einfluss des Brom zu Carboxyl oxydirt wird. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Die von Schmiedeberg und Meyer²⁾ ausgesprochene Vermuthung, dass die Glykuronsäure eine intermediäre Stellung zwischen der Glykonsäure und der Zuckersäure einnehme und sich zu diesen wie die Glyoxylsäure zur Glykolsäure und Oxalsäure verhalte, findet hierdurch ihre Bestätigung.

Einwirkung von Natriumamalgam.

Nach dem eben Mitgetheilten war zu erwarten, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam, nach Analogie der Bildung von Mannit aus Dextrose, aus der Glykuronsäure

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 17, S. 241, 1884, und Bd. 19, S. 1257, 1886.

²⁾ L. c., S. 445.

Glykonsäure entstehe. Es ist mir bisher nicht gelungen, den sicheren Nachweis des Auftretens der Glykonsäure bei dieser Reaktion zu führen. Der Grund dafür liegt wohl darin, dass die Glykuronsäure durch die stark alkalische Flüssigkeit zum grössten Theil in anderer Richtung verändert wird. Ich lasse die Beschreibung des Versuchs folgen. In den einen Tubus einer dreifach tubulirten Flasche wurde ein weites Glasrohr luftdicht eingeführt, an das mittelst eines weiten Gummischlauchs der Hals einer mit Natriumamalgam gefüllten Büchse angefügt war. Durch Oeffnen einer an dem Gummiverbindungsstück befindlichen Klemme konnte man so leicht unter Vermeidung des Eintritts von Luft Natriumamalgam in die Flasche fallen lassen. In den zweiten Tubus kam ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen, in dessen eine Bohrung eine mit Quetschhahn versehene und mit Schwefelsäure gefüllte Bürette eingesetzt war, während durch die andere ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr eintrat, das in Verbindung mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat stand. Die dritte Tubulirung diente dazu, ein unter Quecksilber mündendes Gasableitungsrohr aufzunehmen. Der Zweck dieser Vorrichtungen war, während des Versuchs den atmosphärischen Sauerstoff vollkommen auszuschliessen. In die so vorbereitete Flasche kamen ca. 250 chem. Wasser, in dem ca. 15 gr. Glykuronsäure gelöst waren. Ab und zu wurde nun Natriumamalgam in die Flasche eingebracht und ein Wasserstoffstrom durch dieselbe geleitet; wenn die alkalische Reaktion einen zu hohen Grad erreichte, was an einem Dunkelwerden der Flüssigkeit und einem völligen Sistiren der Wasserstoffentwicklung zu erkennen war, stumpfte ich mit Schwefelsäure ab; wurde dabei die Reaktion sauer, so trat eine stürmische Entwicklung von Kohlensäure auf, ein Zeichen, dass die Glykuronsäure wenigstens theilweise in einer andern Weise als der gewünschten umgewandelt wurde. Da es unmöglich erschien, Glykonsäure von Glykuronsäure zu trennen, wurde der Versuch erst unterbrochen, als die letztere vollständig verschwunden war, d. h. als die Flüssigkeit nicht mehr reducirte. Dies war der Fall erst nach drei Wochen, nachdem 1500 gr. Natrium-

amalgam (enthaltend 30 gr. Na) verbraucht waren. Nunmehr wurde die Lösung vom auskrystallisirten schwefelsauren Natron durch Absaugen befreit, mit Wasser verdünnt und mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. In dem Filtrat entstand mit basischem Bleiacetat ein Niederschlag, der mit bleiacetathaltigem Wasser gewaschen, dann in Wasser zertheilt und mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit wurde. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbad eine sehr geringe Menge eines hellgelben, stark sauren Syrup, der in absolutem Alkohol unlöslich war; er reducirte Fehling'sche Lösung nicht.

Nach wiederholtem Behandeln mit Alkohol wurde aus der Säure mit Kalkwasser und Kohlensäure das Kalksalz dargestellt. Trotz vieler darauf verwandter Mühe gelang es nicht, dasselbe zur Krystallisation zu bringen; ich fällte es desshalb mit Alkohol, trocknete es bei 100° und unterwarf es der Analyse. Die erhaltenen Werthe (gefunden: C 34,88, H 5,13, CaO 15,2, berechnet für $C_6H_{10}O_7Ca$: C 33,49, H 5,11, CaO 13,02) stimmen nicht gut mit den für glykonsauren Kalk geforderten; trotzdem ist es mir wahrscheinlich, es mit der Glykonsäure zu thun gehabt zu haben; die Fällbarkeit durch basisches Bleiacetat und die Unlöslichkeit in absolutem Alkohol sprechen dafür.

Einwirkung von Mineralsäure.

Im Jahre 1875 nahm Tollens¹⁾ das von Mulder begonnene Studium der Einwirkung von Säure auf Kohlehydrate wieder auf. Er wies die Unrichtigkeit der Angabe Mulder's, dass der Zucker durch Säuren und Alkalien in gleicher Weise verändert werde, nach und fand, dass beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure neben Ameisensäure und Huminsubstanzen eine neue Säure entstehe, die er Laevulin-säure nannte und deren Identität mit β -Acetopropionsäure bald darauf von Conrad²⁾ erkannt wurde. Die weitere Untersuchung der verschiedenen Kohlehydrate in dieser Richtung,

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 175, S. 181, 1875.

²⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 11, S. 2177.

an der sich Tollens und seine Schüler, sowie Conrad und Guthzeit beteiligten, ergab, dass alle sogenannten unzweifelhaften Zucker mit Säure gekocht Laevulinsäure liefern, während einige andere, die auch in sonstiger Beziehung eine Ausnahmestellung einnehmen, z. B. Inosit, dies nicht thun. Auf Grund dieser Erfahrungen ist Tollens¹⁾ geneigt, die Eigenschaft einer Substanz, beim Kochen mit Säure Laevulinsäure zu geben, als charakteristisch für ihre Kohlehydratnatur anzusehen. Unter diesen Verhältnissen lag es nahe zu prüfen, in welcher Richtung die Glykuronsäure unter dem Einfluss von Säure in der Hitze zerfällt.

1. Versuch. Ca. 30 gr. unreine, syrupförmige, zum Theil zersetzte Glykuronsäure wurde mit 32,7 chem. concentrirter Salzsäure und 150 chem. Wasser²⁾ auf freiem Feuer am Rückflusskühler im Ganzen 37 Stunden gekocht. Auch nach dieser Zeit war die Abscheidung von Huminsubstanzen noch nicht beendet. Die filtrirte braune Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, auf kleines Volumen eingedampft, angesäuert und mit Aether geschüttelt. Die klar abgegossene ätherische Lösung trübte sich beim Abdestilliren und schied nach dem Erkalten — zuweilen, wenn zu weit eingeeengt wurde, schon während des Destillirens auf dem Wasserbade — braune in Wasser unlösliche Materie und einzelne Krystalle ab. Um alle krystallisirende Substanz zu gewinnen, musste die Extraktion mit Aether sehr oft wiederholt werden. Die aus den einzelnen Ausschüttelungen erhaltenen Krystalle wurden gesammelt, mechanisch möglichst von den anhaftenden Verunreinigungen befreit und mit Aether gewaschen; sie zeigten stark saure Reaktion. Die Ausbeute betrug ca. 0,3 gr. Das Resultat der Analyse (C 53,3, H 5,4) stimmte am besten zu der Formel $C_5H_6O_3$, die C 52,63, H 5,26 verlangt.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. 227, S. 228, und Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 19, S. 707, 1886.

²⁾ Salzsäure und Wasser wandte ich in den Verhältnissen an, wie sie von Conrad und Guthzeit bei ihren Untersuchungen über die Spaltung der Dextrose benutzt wurden. (Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 19, S. 2572, 1886.)

Neben dieser Säure und den Huminsubstanzen hatte sich noch Ameisensäure gebildet, auf Laevulinsäure wurde vergeblich geprüft.

Da die Möglichkeit vorlag, dass die angewandte Glykuronsäure bereits zu weit zersetzt war, benutzte ich für die folgenden Versuche reine Substanz; ausserdem verringerte ich die Menge der Salzsäure und erhitzte statt auf freiem Feuer auf dem Wasserbade.

2. Versuch. 5,25 gr. reine krystallisirte Glykuronsäure wurden mit 24 ccm. Wasser und 4 ccm. concentrirter Salzsäure 19 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die von den Huminsubstanzen abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Schütteln mit Aether an diesen dieselben Substanzen ab, wie im vorigen Versuch; beim Verdunsten blieben geringe Mengen brauner schmieriger Masse und vereinzelte Krystalle zurück. Ein weiteres Erhitzen der Flüssigkeit lieferte wohl noch beträchtliche Mengen von Huminsubstanzen¹⁾, aber nur noch Spuren krystallisirender Substanz.

3. Versuch. 5,2 reine Glykuronsäure wurden mit 25 ccm. Wasser und nur 2 ccm. concentrirter Salzsäure erhitzt; um zu vermeiden, dass der neugebildete Körper unter dem Einfluss des langen Kochens etwa weiter zersetzt werde, schüttelte ich nach je 5 Stunden die von den Huminsubstanzen abgossene Flüssigkeit mit Aether aus. Die Ausbeute war nach 10 und 15 Stunden am grössten, nachher nur noch gering.

Die beiden letzten Versuche lieferten anscheinend ganz dieselben Mengen von Krystallen, sie wurden vereinigt und mit wenig warmem Wasser behandelt, die noch anhaftenden Verunreinigungen blieben zum Theil ungelöst. Das klare Filtrat wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Beim Verdunsten schieden sich die Krystalle wieder ab. Da sie hartnäckig die in Wasser unlösliche Substanz festhielten, musste die eben

1) Nach ungefähr 40stündigem Erhitzen war die Abscheidung von Huminsubstanz so gut wie beendet. Die Gesamtmenge, bei 100° getrocknet, wog 1,1 gr., das ist 21% der in den Versuch eingeführten Glykuronsäure.

angegebene Behandlung mehrere Male wiederholt werden, bis es gelang, sie vollkommen rein zu erhalten. Sie bildeten wohlausgebildete hellgelb gefärbte, kurzsäulenförmige Krystalle des rhombischen Systems von der Combination Prisma, Basis und Makropinakoid; auch die optische Untersuchung stimmte für das rhombische System. Die aus den 10,45 gr. angewandter Glykuronsäure erhaltene Menge betrug 0,3 gr. Da bei der Darstellung nach Möglichkeit Verluste vermieden wurden, dürfte die Quantität, die sich überhaupt gebildet hat, ein halbes Gramm nicht übersteigen. Die Analyse der unter der Luftpumpe und dann bei 90—95° getrockneten Substanz ergab Werthe, die mit der Formel $C_5H_6O_3$ gut stimmen.

0,1345 gr. lieferten 0,2600 gr. CO_2 und 0,0647 gr. H_2O .

	Gefunden:	Gefordert:
C	52,72	52,63.
H	5,34	5,26.

Aus dem Resultat dieser Analyse ergibt sich, dass es sich im ersten Versuch um denselben Körper handelte.

Die Substanz hat stark saure Eigenschaften; damit wird die nahe liegende Vermuthung, dass das Lacton der kürzlich von L. Wolf¹⁾ dargestellten Hydroxylaevalinsäure, deren Bildung aus dem Glykuronsäureanhydrid leicht verständlich wäre, vorlag, hinfällig. Sie ist in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in kaltem Wasser und in Aether, sie schmilzt bei 197°, reducirt alkalische Kupferlösung momentan in der Kälte und gibt mit Barytwasser einen Niederschlag.

Die beiden bis jetzt bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_6O_3$ sind Tetrinsäure und die Acetacrylsäure, welche letztere vor Kurzem von L. Wolf²⁾ aus β -Bromlaevalinsäure gewonnen wurde. Um letztere, die bei 125° schmilzt, kann es sich nicht handeln; erstere schmilzt bei 189°. Die Differenz im Schmelzpunkt würde nicht gegen die Identität sprechen. Die Tetrinsäure gibt auch ein in Wasser wenig

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 20. S. 426. 1887.

²⁾ L. c., S. 426.

lösliches Barytsalz und ist in Aether weniger leicht löslich als in Alkohol, dagegen färbt sie sich mit Eisenchlorid rothviolett, eine Eigenschaft, die die von mir gewonnene Säure nicht zeigt. Ein sicheres Urtheil über ihre Natur lässt sich noch nicht aussprechen, es wird dazu nöthig sein, sie mit der Tetrinsäure, mit deren Darstellung ich mich beschäftige, genauer zu vergleichen.

Auch in Versuch 2 und 3 gelang es nicht, Laevulinsäure nachzuweisen. Unter Bedingungen, die Dextrose, Laevulose und andere Kohlehydrate zur Bildung von Laevulinsäure veranlassen, entsteht aus der Glykuronsäure eine Säure von der Zusammensetzung $C_5H_6O_3$, die sich von der Laevulinsäure durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, ihr also offenbar sehr nahe steht.

Einwirkung von Alkalien.

Die eingehende Untersuchung der bei der Behandlung der Glykuronsäure mit Alkalien entstehenden Produkte konnte noch nicht ausgeführt werden, da der Vorrath an Substanz inzwischen erschöpft war. Indessen hat ein Vorversuch gelehrt, dass bei einstündigem Kochen von 4 gr. Glykuronsäure und 100 ccm. heiss gesättigtem Barytwasser am Rückflusskühler ein Körper entsteht, der mit Aether ausgeschüttelt werden konnte und dessen wässrige Lösung mit Eisenchlorid eine Grünfärbung gibt. Die Eigenschaft zahlreicher Kohlehydrate, unter der Einwirkung von Alkalien Brenzkatechin zu liefern, auf die zuerst von Hoppe-Seyler¹⁾ aufmerksam gemacht ist, scheint also auch der Glykuronsäure zuzukommen.

Mit der weiteren Untersuchung der Glykuronsäure nach den verschiedensten Richtungen hin bin ich beschäftigt.

¹⁾ Berichte d. d. chem. Gesellsch., Bd. 4, S. 346, 1871.