

Ueber die Reduction der Glykuronsäure durch Natriumamalgam.

Von

Dr. Hans Thierfelder.

(Aus dem physiologisch-chemischen Institut in Strassburg.)

(Der Redaction zugegangen am 9. September 1890.)

Vor einigen Jahren theilte ich Versuche¹⁾ über die Einwirkung von Natriumamalgam auf Glykuronsäure mit. Es war mir damals nicht gelungen, ein krystallisirendes Product zu isoliren; die Analyse eines amorphen Kalksalzes hatte Zahlen ergeben, welche für die Formel des glykonsauren Kalkes, dessen Bildung sich vermuthen liess, nur sehr annähernd stimmten. Die inzwischen wieder aufgenommene Untersuchung über diesen Gegenstand hat zu besseren Resultaten geführt, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Reines glykuronsaures Natron wurde in der fünffachen Menge Wasser gelöst und in einer lose verschlossenen Flasche mit einigen Messerspitzen 2,5procentigen Natriumamalgams versetzt; es begann alshald eine reichliche Wasserstoffentwicklung. Ab und zu wurde die alkalische Reaction durch Zusatz von Schwefelsäure abgestumpft und das verbrauchte Natriumamalgam durch neues ersetzt; erst nach Wochen war die Glykuronsäure verschwunden, wie sich mit Hülfe der Kupferreductionsprobe nachweisen liess. Vor Kurzem gab E. Fischer²⁾ an, dass die Reduction einer wässrigen Trauben

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 11, S. 403, 1887.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 23, S. 2133, 1890.

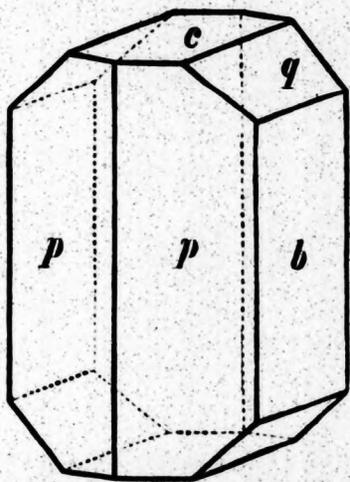
zuckerlösung mittelst Natriumamalgam durch andauerndes Schütteln sehr beschleunigt werden kann, dass bei Verwendung von Mengen von 10 gr. Glucose die Operation, welche sonst Wochen in Anspruch nimmt, nach 10 bis 12 Stunden beendet war; auch bei der Reduction der Glykuronsäure wirkt das Schütteln befördernd, aber nicht in dem Masse wie beim Traubenzucker: in einer Lösung, welche in 10 cbcm. Wasser 2 gr. Glykuronsäure enthielt, liess sich auch nach 30stündigem Schütteln, während dessen die Reaction stets schwach alkalisch gehalten wurde, noch Glykuronsäure nachweisen.

Nach Beendigung des Reductionsprocesses wurde die Flüssigkeit filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt; die vom ausgefallten schwefelsauren Natron abfiltrirte alkoholische Lösung dampfte ich auf dem Wasserbad unter Zusatz von Bariumcarbonat ein, nahm den Rückstand in Wasser auf, filtrirte, brachte die wieder auf ein kleines Volumen eingeeengte Lösung in eine Flasche, säuerte mit Schwefelsäure an und schüttelte mit Aether, dem 20% Alkohol zugesetzt war, aus. Beim Verdunsten der alkoholisch-ätherischen Lösung hinterblieb eine geringe Menge eines Syrup, aus dem sich sofort oder nach kurzem Stehen kleine farblose harte Krystalle abschieden. Das Ausschütteln musste wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz mehrmals mit neuen Portionen Aether-Alkohol wiederholt werden. Die Ausbeute betrug bei Verwendung von 2 gr. Glykuronsäure ungefähr 25%.

Ganz dieselben Krystalle, vielleicht in etwas geringerer Menge, wurden erhalten, wenn die Reduction des Natronsalzes nicht bei alkalischer, sondern bei saurer Reaction vor sich ging.

Aus Wasser umkrystallisirt erreichten die Krystalle eine Länge von fast 1 cm. und zeigten schön ausgebildete Krystallflächen.

Herr Dr. Linck, dem ich auch an dieser Stelle für seine Bemühungen besten Dank sage, hatte die Freundlichkeit, eine Messung vorzunehmen. Derselbe theilt mir darüber Folgendes mit:



« Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 0,5770 : 1 : 0,8285.$$

Beobachtete Formen: $p = \infty P (110)$, $q = \bar{P}\infty (011)$,
 $c = oP (001)$, $b = \infty \bar{P}\infty (010)$. s. Fig.

Die Krystalle sind bald vorherrschend prismatisch nach $p = \infty P (110)$, bald mehr tafelförmig nach $c = oP (001)$. Im ersteren Falle sind b , q , c ungefähr im Gleichgewicht, im letzteren b und p , und q ist nur ganz klein ausgebildet. Die Reflexe sind gut. Es wurde gemessen:

	Gemessen:	Berechnet:
$p : p (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$59^\circ 58'$	—
$q : q (011) : (0\bar{1}\bar{1}) =$	$79^\circ 17'$	—
$q : p (011) : (110) =$	$71^\circ 21'$	$71^\circ 25'$

Spaltbarkeit konnte nicht beobachtet werden.

Die Axenebene liegt im Makropinakoid $\infty \bar{P}\infty (100)$ und die vermuthlich dem spitzen Axenwinkel angehörige Mittellinie steht senkrecht auf $oP (001)$. Der Axenwinkel beträgt etwa 12 Theilstriche¹⁾ des vertikalen Polarisationsinstrumentes.»

Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1733 gr. Substanz lieferten 0,2561 gr. CO_2 und 0,0885 gr. H_2O .

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{10}O_6$:
C	40,30	40,45
H	5,67	5,62

¹⁾ Wegen allzu geringer Menge von Substanz durfte kein Krystall zur weiteren optischen Untersuchung geopfert werden.

Es handelte sich also offenbar um das Lakton einer Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$, deren Bildung sich hatte erwarten lassen. Die Analyse stimmt auch für die Formeln $C_5H_8O_5$ und $C_7H_{12}O_7$, doch ist die Möglichkeit einer Entstehung von Körpern mit diesem Kohlenstoffgehalt aus der Glykuronsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auszuschliessen.

Die Substanz hat einen schwach süssen Geschmack, sie ist in Wasser leicht löslich, in heissem Alkohol schwer löslich, beim Erkalten scheidet sie sich wieder ab. Die wässrige Lösung reagirt vollständig neutral; sie wird, wenn nicht zu verdünnt, durch Barytwasser gefällt, durch basisches Bleiacetat erst auf Zusatz von Ammoniak, nicht gefällt durch salpetersaures Silber; bei Gegenwart von Alkali vermag sie Kupferoxyd in Lösung zu erhalten, aber nicht zu reduciren.

Der Schmelzpunkt liegt beim raschen Erhitzen zwischen 178° und 180° , bei 180° ist die Masse vollständig geschmolzen.

Von Salzen wurden das Baryt-, das Kalk- und das Kalisalz dargestellt und zwar die ersten beiden durch dreiviertelstündiges Kochen der Laktonlösung mit Baryum- resp. Calciumcarbonat, das Kalisalz durch Umsetzen des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali; es gelang bisher nicht, dieselben zur Krystallisation zu bringen.

Um das Kalksalz zur Analyse vorzubereiten, wurde eine heisse wässrige concentrirte Lösung desselben auf dem Wasserbad mit Alkohol so lange versetzt, als der entstehende Niederschlag sich eben noch wieder löste; beim Erkalten schied sich am Boden und an den Wandungen ein zäher Syrup ab, der durch Verreiben mit Alkohol entwässert und dann pulverisirt wurde; nach dem Stehen über Schwefelsäure stellte die Substanz ein zartes weisses, lockeres Pulver dar, welches im Luftbade bei 104° getrocknet wurde; weiteres Erhitzen bis auf 113° bewirkte keinen Gewichtsverlust mehr und keine Dunkel-färbung.

0,1556 gr. Substanz lieferten 0,0225 gr. CaO.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$:
Ca	10,3	9,3.

Die Bestimmung des Circumpolarisationsvermögens geschah in dem grossen Landolt'schen Halbschattenapparat bei Natriumlicht.

Das Lakton war über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet.

27,6795 gr. Lösung enthielten 0,5845 gr. Lakton, das spezifische Gewicht betrug 1,0086, in 1 cbem. waren also 0,0213 gr. enthalten, Länge des Rohrs 2 dm., Temperatur 19°. Der abgelesene Winkel betrug + 2,39. Daraus berechnet sich $\alpha_D = + 56,1$.

Die Lösung zeigte frisch bereitet dieselbe Ablenkung wie nach längerem Stehen.

Das Kalksalz war bei 113° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Eine Lösung von 0,1945 gr. Kalksalz in 11,3260 gr. Wasser hatte das spezifische Gewicht 1,0083, in 1 cbem. waren also 0,0173 gr. enthalten, Länge des Rohrs 1 dm., Temperatur 21°. Der abgelesene Winkel betrug - 0,25. Daraus ergibt sich $\alpha_D = - 14,45$.

Eine abgemessene Menge der zu dieser Bestimmung benutzten Lösung wurde etwas concentrirt, mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abfiltrirt, wieder auf das ursprüngliche Volumen gebracht und der Polarisation unterworfen.

Der Ablenkungswinkel betrug jetzt - 0,01, woraus sich eine spezifische Drehung der freien Säure von - 0,58 ergeben würde; nach 12stündigem Stehen hatte sich das Drehungsvermögen nicht verändert. Da eine so geringe Ablenkung schon innerhalb der Fehlergrenzen liegt, dürfte man die freie Säure als optisch inactiv ansprechen können.

Es fragt sich nun, ob die vorliegende Säure mit einer der bereits bekannten Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$ identisch ist. Um Glykonsäure oder Galaktensäure kann es sich nicht handeln; sie bilden ein nur schwierig resp. gar nicht krystallisirendes Lakton und verhalten sich auch optisch anders. Ebenso ist die Mannitsäure auszuschliessen, welche

Fehling'sche Lösung zu reduciren vermag. Was schliesslich die 3 Mannonsäuren betrifft, so kann nur die d-Mannonsäure in Frage kommen, denn die l-Mannonsäure [Arabinosecarbonsäure von Kiliani¹⁾] bildet ein linksdrehendes, die i-Mannonsäure²⁾ ein optisch inactives Lakton. Das Lakton der d-Mannonsäure³⁾ zeigt annähernd dieselbe spezifische Drehung, sie wird von E. Fischer zu $\alpha_D = 53,81$ angegeben; das Kalksalz ist ebenfalls linksdrehend⁴⁾, aber schwächer als das Kalksalz der von mir gewonnenen Säure. Ausserdem unterscheiden sich beide insofern, als das d-mannonsaure Calcium ausserordentlich leicht, unser Kalksalz gar nicht oder sehr schwierig krystallisirt, vor Allem aber durch den Schmelzpunkt. Derselbe liegt für jenes bei 149° — 153° , für unseres bei 180° . Weitere Untersuchungen, für die mir zur Zeit das Material fehlt, müssen über die Natur der neuen Säure Aufklärung bringen.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 19, S. 3034, 1886.

²⁾ Ebenda, Bd. 23, S. 376, 1890.

³⁾ Ebenda, Bd. 22, S. 3222, 1889.

⁴⁾ Eine 5procentige Lösung zeigt nach E. Fischer (Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 23, S. 386, 1890) eine Linksdrehung von $0,35^\circ$, während eine 1,7procentige Lösung des vorliegenden Kalksalzes $-0,25^\circ$ dreht.