

268. H. Kiliani: Ueber Aldehydgalactonsäure, ein neues Analogon der Glycuronsäure.

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

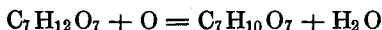
Bei der Oxydation der Galactosecarbonsäure durch verdünnte Salpetersäure erhält man, wie ich kürzlich mittheilte¹⁾, als Hauptproduct die entsprechende zweibasische Säure, die Carboxygalactonsäure. Erhitzt man letztere gerade bis zum Schmelzen, so bilden sich neue, sehr gut krystallisirende Verbindungen, über welche später Bericht erstattet werden soll. Behufs genauerer Untersuchung dieser Schmelzproducte musste nun eine grössere Menge Carboxygalactonsäure dargestellt werden und hierbei wurde ein interessantes Nebenproduct jenes Oxydationsprocesses aufgefunden: die der Carboxygalactonsäure entsprechende Aldehydsäure.

Lässt man nämlich nach beendigter Oxydation die salpetersäurehaltige Flüssigkeit, statt sie direct einzudampfen, einige Tage über Aetzkalk stehen, so scheiden sich ziemlich grosse, farblose, prismatische oder dicktafelförmige Krystalle in erheblicher Menge (etwa 10 pCt. der verwendeten Galactosecarbonsäure) ab. Dieselben sind durch Trockenpressen, Auflösen in der dreifachen Gewichtsmenge heissen Wassers und Verdunsten der Lösung im Vacuum leicht zu reinigen. Sie reagiren ganz neutral, fangen bei 190° an gelb zu werden und schmelzen unter starkem Aufschäumen bei 205—206°. Die lufttrockene Substanz verliert bei 100° kein Wasser; ihre Analyse ergibt die Formel $C_7H_{10}O_7$.

0.264 g lieferten 0.392 g Kohlensäure und 0.1168 g Wasser.

Ber. für $C_7H_{10}O_7$	Gefunden
C 40.77	40.53 pCt.
H 4.85	4.88 »

Da der Körper neutral reagirt, ist er jedenfalls als ein Derivat des Lactons der Galactosecarbonsäure zu betrachten; für seine Entstehung ergibt sich dann die einfache Gleichung:



und hieraus, sowie aus meinen früheren Erörterungen über die Constitution der Galactosecarbonsäure folgt weiter, dass das Lacton einer Aldehyd- oder Ketonsäure vorliegt. In der That reducirt die reine Substanz sehr stark alkalische Kupferlösung und ihre concentrirte wässrige Lösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin nach wenigen Minuten eine reichliche Menge eines schwer löslichen, gelblich gefärbten Hydrazons (mikroskopische, zu Wärrchen vereinigte Säulen) von der Formel $C_{13}H_{16}N_2O_6$.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 521.

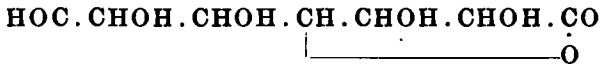
0.1777 g des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Präparates gaben 0.3467 g Kohlensäure und 0.0906 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	52.70	53.17 pCt.
H	5.40	5.66 »

Das Hydrazon reagirt ebenfalls neutral; erhitzt man dasselbe im Capillarröhrchen, so wird es gegen 150° stärker gelb und schmilzt bei 166° unter starkem Aufschäumen.

Die weitere Frage, ob ich eine Aldehyd- oder eine Ketonsäure gewonnen hatte, liess sich sehr leicht beantworten durch Behandlung des Untersuchungsobjectes mit Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Aldehydsäure musste dabei in eine zweibasische Säure — hier in die Carboxygalactonsäure — übergehen, während eine Ketonsäure entweder überhaupt nicht angegriffen würde, oder im Falle des Eintrittes einer Reaction eine Spaltung des Moleküls erleiden müsste, so dass man Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bekäme. Der betreffende Versuch wurde mit 0.6 g Substanz nach den ursprünglich für die Dextrose angegebenen¹⁾ Normen durchgeführt und es hat sich ergeben, dass die in Frage stehende, reducirende Verbindung durch Bromwasser quantitativ in Carboxygalactonsäure verwandelt wird, welche durch ihren Schmelzpunkt (171°), ferner durch Ueberführung in die charakteristischen Salze des Kaliums und Cadmiums unzweifelhaft sicher identificirt werden konnte.

Demnach repräsentiren jene, aus der Oxydationsmischung sich zuerst abscheidenden Krystalle das Lacton der Aldehydgalactonsäure,



d. i. ein Analogon des Glycuronsäureanhydrids. Derartige Verbindungen beanspruchen aber nicht nur in chemischer, sondern auch in physiologischer Beziehung erhöhtes Interesse, und die oben mitgetheilten Erfahrungen betreffs der Gewinnung der Aldehydgalactonsäure berechtigen zu der Hoffnung, dass es gelingen werde, noch eine grosse Anzahl von solchen Aldehydsäuren auf sehr einfache Weise aus den zugehörigen Hydroxysäuren zu gewinnen.

Ich beabsichtige, in dieser Richtung weiter zu arbeiten, und habe in erster Linie Versuche über die Darstellung von Glycuronsäure, welche ich schon vor mehreren Jahren — damals freilich erfolglos — ausführte, wieder aufgenommen.

München, den 20. Mai 1889.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 182.