

Titrimetrische Oxydation der alkalischen Zinkstaub-Küpe mit Natriumhypochlorit.

Wir verküpten 0.4 g reine Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure in 40 ccm 2-proz. Natronlauge mit Zinkstaub im Überschuß durch Schütteln im Wasserstoffstrom bei gewöhnlicher Temperatur, bis die Lösung rein rot geworden war, schüttelten noch 5 Min., filtrierten im Wasserstoffstrom in ein mit Bürette versehenes Gefäß und titrierten mit einer nach Graebe²⁶⁾ dargestellten, mit arseniger Säure eingestellten, etwa $n/5$ -Natriumhypochlorit-Lösung, bis die ursprünglich rote, kurz vor Schluß der Titration grünlichgelbe Farbe in das Gelb des anthrachinon-1.5-dicarbonsauren Natriums übergegangen war, alles unter peinlichem Ausschluß von Luft. Die Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure wurde dann in der Hitze (wegen des leichteren Filtrierens) mit konz. Salzsäure ausgefällt, gut gewaschen und gewogen.

0.327 g Anthrachinon-1.5-dicarbonsäure verbrauchten beim ersten Versuch 11.83 ccm Hypochlorit, wovon 1 ccm = 0.1862×10^{-3} Äquiv., 0.324 g Säure beim zweiten Versuch 11.80 ccm Hypochlorit; das entspricht beim ersten Versuch auf 1 Mol Dicarbonsäure 1.99, beim zweiten Versuch 2.01 g-At. Wasserstoff.

Die wie oben bereitete, für die Titration verwendete, rote Zinkstaub-Küpe gibt, wie die mit Wasserstoff und Platinmohr bereitete Küpe, mit verd. Schwefelsäure bei 0° sofort einen violetten Niederschlag von Anthrahydrochinon-1.5-dicarbonsäure, der mit Natronlauge unter Wasserstoff wieder in rote Lösung geht.

Für die dem einen von uns (Hass) von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellten Mittel sprechen wir auch an dieser Stelle verbindlichen Dank aus.

98. Felix Ehrlich und Kurt Rehorst: Zur Kenntnis der *d*-Glykuronsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Institut für Biochemie und Landwirtschaftl. Technologie d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. Januar 1929.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir über die Auffindung der bis dahin unbekanntten freien *d*-Glykuronsäure in kristallisierter Form berichtet. Es zeigte sich, daß man diese Verbindung leicht und in guter Ausbeute gewinnen kann, wenn man Menthol-glykuronsäure bei Wasserbad-Wärme vorsichtig mit Schwefelsäure spaltet und die über das Bariumsalz gereinigte und daraus bei Zimmer-Temperatur freigemachte Säure zur Vermeidung der Lacton-Bildung bei möglichst niedriger Temperatur eindampft. Die viel leichter als das *d*-Glykuron schön kristallisierende *d*-Glykuronsäure läßt sich durch Umlösen aus Alkohol gut reinigen und in Krystallen gewinnen, die in typischer Weise eine aufsteigende Mutarotation zeigen; $[\alpha]_D = +11.7^0$ bis $+36.3^0$.

²⁶⁾ B. 35, 2754 [1902].

¹⁾ F. Ehrlich und K. Rehorst, B. 58, 1989 [1925].

Unsere weiteren Arbeiten haben erkennen lassen, daß die *d*-Glykuronsäure in freier Form geeigneter ist zum Nachweis in Naturprodukten als das schwerer krystallisierende *d*-Glykuron, und daß die Abscheidung der freien Säure nach unserer Methode zur Charakterisierung der *d*-Glykuronsäure wesentlich vorteilhafter erscheint als die immerhin umständliche und verlustreiche Darstellung von Derivaten. So gelang es z. B. durch Isolierung der krystallisierten *d*-Glykuronsäure den einwandfreien Nachweis ihres Vorkommens im Saponin der Zuckerrübe zu führen¹⁾, ²⁾. Nach unserer Methode hergestellte Präparate von krystallisierter *d*-Glykuronsäure haben bereits auch mehrfach zur Ausführung physiologisch-chemischer Arbeiten gedient³⁾.

Wie aus dem ganzen Verhalten der *d*-Glykuronsäure und ihres Lactons zu schließen ist, entsteht bei der Spaltung einer gepaarten Verbindung offenbar zuerst die freie *d*-Glykuronsäure, die nach Entfernung der Mineralsäure in wäßriger Lösung bei höherer Temperatur leicht in das Lacton übergeht. Die Lacton-Bildung wird aber verhindert, wenn man mit überschüssigem Barium nicht allein die Schwefelsäure ausfällt, sondern zugleich auch die *d*-Glykuronsäure vollständig an Barium bindet und nun aus dem Bariumglykuronat mit der berechneten Menge Schwefelsäure die Säure bei niedriger Temperatur freimacht. So erklärt es sich, daß nur, wenn unsere Versuchsbedingungen genau eingehalten werden, die freie Säure und nicht das Lacton entsteht. Abänderung unserer Versuchs-Bedingungen, etwa in der Art, wie sie Kiliari⁴⁾ vorgenommen hat, müssen natürlich zur Lacton-Bildung führen und bieten infolge der umständlichen Anwendung des kostspieligen Silbercarbonats unserer Methode gegenüber keinerlei Vorteile.

Bei unseren weiteren Untersuchungen hat es sich ergeben, daß bei Befolgung unserer ursprünglichen Darstellungsmethode der *d*-Glykuronsäure mitunter Störungen bei ihrer Reinigung dadurch eintreten, daß in die saure alkoholische Lösung der Menthol-glykuronsäure leicht Ammoniumsulfat eingeht, das späterhin schwer wieder abzuscheiden ist. Ferner ist nicht unwesentlich, daß bei langer Einwirkung von Bariumcarbonat Verfärbungen und Zersetzungen der Säure eintreten, die zu Verlusten führen können. Wir haben daher unsere Methode in folgender Weise abgeändert:

Das durch Verfüttern von Menthol aus dem Harn der Versuchs-Tiere nach den Vorschriften von C. Neuberg und S. Lachmann⁵⁾ und I. Bang⁶⁾ leicht herzustellende menthol-glykuronsaure Ammonium wurde nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser ohne weitere Reinigung auf *d*-Glykuronsäure verarbeitet. 41.90 g auf diese Weise erhaltenes, fast weißes Ammoniumsalz, in ca. 400 ccm Wasser suspendiert, versetzte man mit 10.40 g konz., mit Wasser verdünnter Schwefelsäure und extrahierte 24 Stdn. im Äther-Extraktionsapparat. Die ätherische Lösung wurde 2-mal mit Wasser ausgeschüttelt. Beim zweiten war im Wasser kein Ammoniumsulfat mehr nachweisbar. Die beim Verdampfen der ätherischen Lösung sich krystallinisch ausscheidende Menthol-glykuronsäure wurde in wenig heißem Wasser gelöst, in eine Mischung von 20.5 g konz. Schwefelsäure mit 1 l Wasser eingetragen und in einem Porzellanbecher 12 Stdn. im siedenden Wasserbade unter gelegentlichem Umrühren erhitzt. Beim Erkalten schied sich die Hauptmenge des Menthols in fester Form ab. Nach dem Filtrieren verflüchtigte sich der Rest des Menthols beim Einengen der Lösung im Vakuum auf

²⁾ K. Rehorst, B. **62**, 519 [1929].

³⁾ R. Hürthle, Biochem. Ztschr. **181**, 105 [1927]; G. Scheff, ebenda **183**, 341 [1927].

⁴⁾ B. **59**, 1469 [1926].

⁵⁾ Biochem. Ztschr. **24**, 416 [1910].

⁶⁾ ebenda **32**, 443 [1911].

etwa 500 ccm. Zur Entfernung einer geringen Menge unveränderter Menthol-glykuronsäure und färbender Beimengungen extrahierte man die Lösung 12 Stdn. kontinuierlich mit Äther. Aus der sauren wäßrigen Flüssigkeit fällte man mit einer heißen wäßrigen Lösung von 67.00 g Barythydrat die Schwefelsäure aus und führte dadurch gleichzeitig einen Teil der *d*-Glykuronsäure in das Bariumsulfat über. Das Bariumsulfat wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen, dann das so erhaltene Filtrat mit 12 g Bariumcarbonat bei gelinder Wasserbad-Wärme vollständig neutralisiert. Die schließlich erhaltene, vom überschüssigen Bariumcarbonat abgetrennte Lösung wurde mit Kohle entfärbt, im Vakuum auf etwa 100 ccm eingeeengt, dann bei Zimmer-Temperatur mit 95 ccm *n*-Schwefelsäure und mit 1100 ccm 96-proz. Alkohol versetzt. Das alkoholische Filtrat gab beim Verdunsten im Vakuum bei etwa 30° auf etwa 50 ccm und weiterem Einengen über Chlorcalcium, später über Schwefelsäure einen sehr bald spontan krystallisierenden Sirup, der in kurzer Zeit vollkommen zu einer festen Krystallmasse erhärtete (12.7 g). Nach gründlichem Verreiben mit Alkohol wurden die erhaltenen, farblosen nadelförmigen Krystalle von *d*-Glykuronsäure abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 11.00 g = 59.5 % der Theorie.

Zur Berechnung der Ausbeute wurde vorher die aus dem Äther-Extrakt krystallinisch erhaltene Menthol-glykuronsäure in Alkohol aufgenommen und auf 500 ccm aufgefüllt. Die Lösung drehte im 1-dm-Rohr $\alpha_D = -6.94^\circ$, woraus sich, bei einer spezif. Drehung der Menthol-glykuronsäure von $[\alpha]_D = -105^\circ$, 33.05 g Menthol-glykuronsäure ergeben.

Mit dem so hergestellten Präparat der reinen *d*-Glykuronsäure, das die früher angegebenen Konstanten besaß, wurden einige bisher nicht oder nur unvollkommen beschriebene Salze der *d*-Glykuronsäure hergestellt, die zum Teil Mutarotation zeigten.

Das *d*-glykuronsaure Natrium ist bisher flüchtig von Thierfelder⁷⁾ beschrieben, der es durch Umsetzen des Bariumsalzes mit Natriumsulfat in Nadelform gewonnen hat und nur angibt, daß es rechtsdrehend ist. Besser gelangt man nach folgender Methode zum Ziel: 0.5062 g krystallisierte *d*-Glykuronsäure wurde in 20 ccm 80-proz. Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit 25 ccm einer 80-proz. alkoholischen $n/_{10}$ -Natronlauge fast genau neutralisiert. Das Natriumsalz fiel als kolloidaler Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit in kleine nadelförmige Krystalle umwandelte. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet (0.45 g). Das Salz enthält in diesem Zustande 1 Mol. Krystallwasser und entspricht der Formel $C_6H_9O_7Na + H_2O$.

0.2088 g Sbst. verlor im Vakuum über P_2O_5 6 Stdn. bei 78° getrocknet 0.0058 g Wasser, weitere 34 Stdn. über P_2O_5 im Vakuum bei 100° getrocknet noch 0.0102 g, im ganzen also 0.0160 g Wasser. — 0.0471 g Sbst. verlor im Vakuum über P_2O_5 44 Stdn. bei 78° getrocknet 0.0026 g Wasser, weitere 28 Stdn. über P_2O_5 im Vakuum bei 100° getrocknet noch 0.0009 g, im ganzen also 0.0035 g Wasser. — 0.1167 g Sbst. (krystallwasser-haltig): 0.0352 g Na_2SO_4 .

$C_6H_9O_7Na + H_2O$. Ber. H_2O 7.70, Na 9.83. Gef. H_2O 7.66, 7.43, Na 9.77.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurde 0.1573 g krystallwasser-haltiges Natriumsalz in 3 ccm Wasser gelöst; also $c = 5.243$, $l = 1$.

Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = -0.03^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -0.56^\circ$.

Enddrehung: $\alpha_D^{20} = +1.18^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +22.51^\circ$.

Die Enddrehung war nach etwa 1½ Stdn. erreicht.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **11**, 394 [1887].

0.0964 g Sbst. (krystallwasser-frei): 0.0295 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{Na}$. Ber. Na 10.61. Gef. Na 9.91.

Mit Hilfe des Natriumsalzes haben wir noch eine Bestimmung der Reduktionsfähigkeit der *d*-Glykuronsäure vorgenommen. 1 g krystallwasser-freies *d*-glykuronsaures Natrium reduzierte nach 2 Min. langem Kochen vollständig 173 ccm der normal zusammengesetzten Fehlingschen Lösung; demnach 1 g freie *d*-Glykuronsäure 193 ccm Fehlingsche Lösung.

Zur Darstellung des *d*-glykuronsauren Natriums eignet sich besonders die freie Säure. Ein Versuch, eine alkohol. Lösung des *d*-Glykurons mit alkohol. Natronlauge zu neutralisieren, führte zu einer starken Verfärbung der Lösung, da die Natronlauge, bevor sie das Lacton aufspaltete, auf die freie Aldehydgruppe verharzend einwirkte. Die Lösung mußte mit Kohle entfärbt werden, was zu Verlusten führte; im übrigen erwies sich das aus dem Lacton hergestellte Natriumsalz mit dem aus Säure gewonnenen identisch.

0.1537 g Sbst. im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° bis zur Konstanz getrocknet, also krystallwasser-frei: 0.0498 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{Na}$. Ber. Na 10.61. Gef. Na 10.49.

Zur Darstellung von *d*-glykuronsaurem Kalium wurden 25 ccm einer 2-proz. alkoholischen *d*-Glykuronsäure-Lösung, also 0.50 g *d*-Glykuronsäure, mit normaler alkohol. Kalilauge fast genau neutralisiert. Es entstand eine rein weiße, schmierige Fällung, die man durch Zugabe von 15 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade wieder auflöste. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine geringe Menge *d*-glykuronsaures Kalium in nadelförmigen Krystallen aus. Durch weiteres, ganz allmähliches Zugabe von Alkohol wurde die Fällung verstärkt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen, dann im Chlorcalcium-, später im Schwefelsäure-Vakuum-Exsiccator bis zur Konstanz getrocknet: 0.50 g Kaliumsalz in Form eines weißen, nadelförmigen, krystallinen Pulvers von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{K} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

0.1391 g Sbst. verlor, 5 Stdn. im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° getrocknet, 0.0137 g Wasser; bei weiterem 7-stdg. Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° wurden noch 0.0008 g Wasser abgegeben. Die Substanz hatte demnach im ganzen 0.0145 g Wasser verloren. — 0.1324 g Sbst. (krystallwasser-haltig): 0.0436 g K_2SO_4 .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{K} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 10.43, K 15.08. Gef. H_2O 10.42, K 14.78.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung des krystallwasser-haltigen Kaliumsalzes wurden 0.2647 g Sbst. in 10 ccm Wasser gelöst; demnach $c = 2.647$, $l = 2$.

Anfangsdrehung: $\alpha_D^{21} = +0.24^\circ$, $[\alpha_D^{21}] = +4.53^\circ$.

Enddrehung: $\alpha_D^{21} = +1.06^\circ$, $[\alpha_D^{21}] = +20.02^\circ$.

Die Enddrehung war in etwa 1½ Stdn. erreicht.

Untersuchung des wasser-freien Kaliumsalzes.

0.0623 g Sbst.: 0.0231 g K_2SO_4 . — $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7\text{K}$. Ber. K 16.84. Gef. K 16.64.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.1246 g Sbst. in 10 ccm Wasser gelöst; also $c = 1.246$, $l = 2$.

Anfangsdrehung: $\alpha_D^{21.5} = -0.07^0$, $[\alpha]_D^{21.5} = -2.78^0$.

Enddrehung: $\alpha_D^{21.5} = -0.56^0$, $[\alpha]_D^{21.5} = +22.47^0$.

Die Enddrehung war in etwa 2 Stdn. erreicht.

Thierfelder⁷⁾, der wiederum, wie beim Natriumsalz, das Kaliumsalz aus dem Bariumsalz durch Umsetzung mit Kaliumsulfat in Nadeln erhielt, hat keine Mutarotation beobachtet, findet aber eine Drehung von $[\alpha]_D = +21.8^0$, die mit unserer Enddrehung übereinstimmt.

d-glykuronsaures Ammonium: Dieses bisher nicht bekannte Salz wurde wie folgt hergestellt: 0.29 g krystallisierte *d*-Glykuronsäure wurde in 15 ccm 90-proz. Alkohol gelöst und mit etwa $1/10$ -n. wäßriger Ammoniak-Lösung fast genau neutralisiert. Die gerade noch schwach saure Flüssigkeit ließ man im Vakuum über Calciumchlorid eindunsten. Zuerst sich bildende amorphe Ausscheidungen wurden abfiltriert. Nach weiterem Eindunsten auf etwa 10 ccm wurden zu der klaren Lösung einige Tropfen Alkohol zugegeben. Es trat eine Trübung ein, die bald in einen amorphen Niederschlag überging, der beim Reiben krystallinisch wurde und sich in feine Nadelchen verwandelte. Auf weitere Alkohol-Zugabe fiel das Ammoniumsalz nunmehr krystallinisch aus. Es wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und 6 Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Reaktion mit Neßlers Reagens auf NH_4 -Ionen fiel stark positiv aus.

0.1256 g Sbst.: 0.1580 g CO_2 , 0.0727 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7(\text{NH}_4)$. Ber. C 34.10, H 6.20. Gef. C 34.31, H 6.48.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung in wäßriger Lösung wurden 0.1036 g Sbst. in 3 ccm Wasser gelöst; also $c = 3.453$, $l = 1$.

Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = -0.14^0$, $[\alpha]_D^{20} = -4.05^0$.

Enddrehung: $\alpha_D^2 = +0.80^0$, $[\alpha]_D^{20} = +23.17^0$.

Die Enddrehung war nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. erreicht.

Zur Darstellung von *d*-glykuronsaurem Barium wurden 0.48 g krystallisierte *d*-Glykuronsäure in 25 ccm Alkohol gelöst und mit $n/10$ -Barytwasser versetzt, so daß die Flüssigkeit noch schwach sauer war. Das Bariumsalz fiel rein weiß und konnte trotz verschiedenen Umfällens krystallinisch nicht erhalten werden.

Das an der Luft und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Salz gab im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100^0 nur noch Spuren von Wasser ab, enthielt also kein Krystallwasser.

0.1863 g Sbst.: 0.0829 g BaSO_4 . — $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{14}\text{Ba}$. Ber. Ba 26.25. Gef. Ba 26.19.

Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.3725 g Sbst. in 10 ccm Wasser gelöst; also $c = 3.725$, $l = 2$.

$\alpha_D^{20.5} = +1.30^0$, $[\alpha]_D^{20.5} = +17.45^0$.

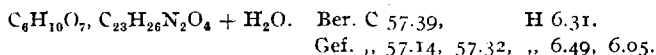
Mutarotation wurde nicht beobachtet.

Von Schmiedeberg und Meyer⁸⁾, sowie von Thierfelder⁷⁾ wird ein Bariumsalz kurz beschrieben, das auf umständlichem Wege aus dem basischen Bariumsalz durch Zerlegen mit CO_2 hergestellt wurde; eine spezif. Drehung wird nicht angegeben.

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 3, 442 [1879].

Zur Darstellung des Brucin-Salzes der *d*-Glykuronsäure wurden 0.6 g kristallisierte *d*-Glykuronsäure mit 1.5 g Brucin in etwa 25 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten filtrierte man das unverbrauchte Brucin ab. Das Reaktionsprodukt wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, dann im Vakuum-Schwefelsäure-Exsiccator zu einem Sirup eingedunstet. Dieser wurde mit etwa 93-proz. Alkohol verrieben. Auf Zugabe von einigen Tropfen Äther entstand eine Trübung, die beim Anreiben nadelförmige Krystalle lieferte. Die ganze Masse erstarrte schließlich krystallinisch. Die Krystalle wurden mit Alkohol angerührt, abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Salz enthält der Analyse zufolge 1 Mol. Wasser, das durch Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° nicht entfernt werden konnte, demnach also scheinbar als Konstitutionswasser anzusprechen ist. Schmp. 156–157°.

0.1700 g Subst. (getrocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78°): 0.3562 g CO₂, 0.0987 g H₂O. -- 0.1718 g Subst. (getrocknet im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100°): 0.3611 g CO₂, 0.0930 g H₂O.



Zur Bestimmung der spezif. Drehung wurden 0.1870 g Subst. in 6 ccm Wasser gelöst; also $c = 3.117$, $l = 1$.

$$\alpha_D^{20} = -0.47^\circ, [\alpha]_D^{20} = -15.08^\circ.$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

C. Neuberger⁹⁾ beschreibt ein konstitutionswasser-freies Brucin-Salz der *d*-Glykuronsäure vom Schmp. 200°.

Spezifische Drehung der freien *d*-Glykuronsäure.

Bei Bestimmung der spezif. Drehung der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der *d*-Glykuronsäure war auffällig, daß diese Salze sofort nach dem Lösen deutliche Linksdrehung aufwiesen, im Gegensatz zur freien Säure, für deren Anfangsdrehung wir früher ziemlich regelmäßig den Wert $[\alpha]_D = +11^\circ$ gefunden haben. Die Anfangsdrehung des Ammoniumsalzes von $[\alpha]_D = -4.05^\circ$ stimmt merkwürdigerweise der Größenordnung nach fast überein mit der aus der Hudsonschen Regel für die β -Form der freien Glykuronsäure berechneten Anfangsdrehung¹⁰⁾. Hudson hat, ohne die freie *d*-Glykuronsäure in Händen gehabt zu haben, auf Grund seiner Regel die Anfangsdrehung der α -Form der *d*-Glykuronsäure zu $[\alpha]_D = +82^\circ$, die der β -Form zu $[\alpha]_D = -5^\circ$ berechnet. Auf eine briefliche Anregung des Hrn. Hudson, für die wir ihm auch an dieser Stelle danken, versuchten wir, ob sich nicht durch Auswahl verschiedener Lösungsmittel und durch Abänderung der Bereitung, Konzentration und Temperatur der betreffenden Lösung eine niedrigere Anfangsdrehung oder gar eine Linksdrehung der *d*-Glykuronsäure ermitteln ließ. Aber selbst bei Bereitung der Lösung mit eisgekühltem Wasser war eine niedrigere Anfangsdrehung der kristallisierten *d*-Glykuronsäure als $[\alpha]_D = +11^\circ$ in keinem Falle zu beobachten.

Wurde aus dem Natriumsalz die Säure mit der berechneten Menge Schwefelsäure bei 0° in Freiheit gesetzt, so wurde allerdings eine Abschwächung

⁹⁾ B. 33, 3321 [1900].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 537 [1925].

der Anfangsdrehung auf $[\alpha]_D = +3.5^{\circ}$ beobachtet. Linksdrehung trat aber niemals in allen diesen Fällen auf. Es ist möglich, daß eine solche noch bei Zerlegung des am stärksten linksdrehenden Ammoniumsalzes zu beobachten sein wird. Jedenfalls erscheint es möglich, daß bei unserer Darstellungsweise der freien *d*-Glykuronsäure in irgendeiner Phase ein teilweiser Übergang der β -Form in die α -Modifikation stattfindet, so daß wir bei Beobachtung der Anfangsdrehung schon Gemische beider Modifikationen in Händen hatten und daher keine links-, sondern rechtsdrehende Lösungen erhielten. Denkbar wäre es auch, daß im Falle der freien Säure eine Ausnahme der Hudsonschen Regel vorliegt, indem die H-Ionen das Gleichgewicht der β - und α -Modifikation weitgehend beeinflussen können und dadurch nur Lösungen zu erzielen sind, die bereits anfänglich rechts drehen. In dieser Hinsicht ist es bemerkenswert, daß abweichend von den reduzierenden Zuckerarten, deren Mutarotation bei gewöhnlicher Temperatur erst in etwa 24 Stdn. ihr Gleichgewicht erreicht, die beiden in der Natur vorkommenden Uronsäuren, sowohl die *d*-Glykuronsäure wie die *d*-Galakturonsäure¹¹⁾, bereits in etwa 2 Stdn. den Endwert der Drehung erreichen.

0.14 g kristallisierte *d*-Glykuronsäure wurde in 25 ccm 99-proz. Alkohol 1 Stde. am Rückfluß auf dem Wasserbade gekocht. Die Säure ging in Lösung und wurde durch Eindunsten derselben im Vakuum über Chlorcalcium wieder kristallinisch gewonnen. Mit 94-proz. Alkohol verrieben, abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Konstanz getrocknet.

0.0600 g Sbst. wurde in 2 ccm Wasser gelöst; also $c = 3.000$, $l = 0.5$.

$$\alpha_D^{20} = +0.54^{\circ}, [\alpha]_D^{20} = +36.00^{\circ}.$$

Mutarotation wurde nicht beobachtet.

In üblicher Weise hergestellte, aus 90-proz. Alkohol umkristallisierte *d*-Glykuronsäure war im Vakuum über konz. Schwefelsäure getrocknet worden. Lösen im Wasser von 0° , sowie verschieden gewählte Konzentrationen übten auf die Anfangsdrehung keinen Einfluß aus, während die Enddrehung bei geringerer Konzentration etwas niedriger zu liegen scheint.

0.1668 g Sbst., in 5 ccm Wasser von 0° gelöst, also $c = 3.336$, $l = 1$.

$$\text{Anfangsdrehung: } \alpha_D^0 = +0.68^{\circ}, [\alpha]_D^0 = +20.38^{\circ}.$$

$$\text{Enddrehung: } \alpha_D^{19} = +1.21^{\circ}, [\alpha]_D^{19} = +36.27^{\circ}.$$

0.0796 g Sbst., in 8 ccm Wasser gelöst, also $c = 0.995$, $l = 2$.

$$\text{Anfangsdrehung: } \alpha_D^{19} = +0.33^{\circ}, [\alpha]_D^{19} = +16.58^{\circ}.$$

$$\text{Enddrehung: } \alpha_D^9 = +0.71^{\circ}, [\alpha]_D^9 = +35.68^{\circ}.$$

0.1584 g Sbst., in 31.7 ccm Wasser gelöst, also $c = 0.500$, $l = 4$.

$$\text{Anfangsdrehung: } \alpha_D^{21} = +0.36^{\circ}, [\alpha]_D^{21} = +18.00^{\circ}.$$

$$\text{Enddrehung: } \alpha_D^{21} = +0.69^{\circ}, [\alpha]_D^{21} = +34.50^{\circ}.$$

0.1729 g $C_6H_7O_7Na + H_2O$ wurde in 7.40 ccm n_{10} -Schwefelsäure von 0° gelöst, also c berechnet für freigemachte *d*-Glykuronsäure = 1.938, $l = 2$.

$$\text{Anfangsdrehung: } \alpha_D^0 = +0.14^{\circ}, [\alpha]_D^0 = +3.61^{\circ}.$$

$$\text{Enddrehung: } \alpha_D^{20} = +1.42^{\circ}, [\alpha]_D^{20} = +36.64^{\circ}.$$

Die Enddrehung war nach etwa 2 Stdn. erreicht. Die Lösung wurde nun auf 0° abgekühlt und zeigte:

$$\alpha_D^0 = +1.51^{\circ}, [\alpha]_D^0 = +38.96^{\circ},$$

nach einigen Minuten $\alpha_D^{20} = +1.42^{\circ}$, $[\alpha]_D^{20} = +36.64^{\circ}$.

¹¹⁾ F. Ehrlich und v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. 168, 263 [1926].