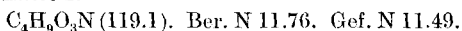
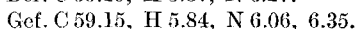
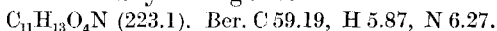


Aus der Mutterlauge wurde noch eine zwischen 235° und 243° schmelzende Fraktion erhalten.



Zur Identifizierung wurden 0.3 g α -Amino- β -oxy-buttersäure in 1.7 ccm *n* NaOH gelöst und 1.5 g Benzoylchlorid sowie 12 ccm 2*n* NaOH in 4 Anteilen kalt zugegeben. Die Lösung wurde stets ganz schwach alkalisch gehalten. Nach dem Ansäuern mit 5*n* HCl wurde 2 Stdn. stehen gelassen und dann abgesaugt. Die Benzoesäure wurde durch Auskochen des Niederschlages mit Petroläther entfernt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Alkohol weiße glitzernde Blättchen vom Schmp. 170—174°³⁸⁾. NH₂-Bestimmung nach van Slyke negativ.



Für die wertvolle Mithilfe bei der Ausführung der Versuche danke ich meiner Frau bestens.

15. Kurt Maurer †*) und Günther Drefahl: Oxydationen mit Stickstofftetroxyd, III. Mittel. **): Methodisches zur Darstellung von α -Methyl-galakturonsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 31. Oktober 1944.)

Das Hauptvorkommen der Galakturonsäure bilden die in der Natur weit verbreiteten Pektine, auf deren hydrolytischem oder fermentativem Abbau die meisten Darstellungsmethoden beruhen.¹⁾²⁾ Unter Umgehung des mühsamen Pektinabbaues kann man Galakturonsäure sehr einfach aus Galaktose darstellen, wenn man das von uns entdeckte Verfahren der Oxydation von Glykosiden mit Stickstofftetroxyd anwendet, dessen Prinzip eine spezifisch an den endständigen CH₂-OH-Gruppen angreifende Oxydationswirkung unter Erhaltung der glykosidischen Bindung darstellt³⁾. Wir geben im folgenden eine gut reproduzierbare Vorschrift zur Herstellung von krystallisierter α -Methyl-galakturonsäure.

Schon früher wurde beobachtet, daß sich nach der Oxydation von α -Methylgalaktosid in Chloroform mittels Stickstofftetroxyds ein Teil der Methylgalakturonsäure sofort krystallisiert abschied. Nach Wiederaufnahme der Versuche konnten diese Krystalle nicht mehr erhalten werden. Wir haben daher einen

³⁸⁾ E. Abderhalden u. W. Stenger, Ztschr. physiol. Chem. **251**, 176 [1938].

*) Prof. Dr. Kurt Maurer ist am 9. April 1945 in Jena einem Fliegerangriff zum Opfer gefallen.

***) II. Mittel.: Journ. makromol. Chem. **1**, 25 [1943].

¹⁾ F. Ehrlich, B. **62**, 1974, [1929].

²⁾ K. P. Link, Journ. biol. Chem. **94**, 307 [1931]; **100**, 385 [1933].

³⁾ B. **75**, 1489 [1942].

anderen Weg eingeschlagen, nach welchem die Methylgalakturonsäure sehr rein in beliebiger Menge mit konstanten Ausbeuten zu gewinnen ist. Dabei wurde ohne Lösungsmittel, nur mit trockenem Stickstofftetroxyd gearbeitet, in dem sich das Methylgalaktosid gut löst. Eine Hydrolyse der glykosidischen Bindung tritt bei gewissenhaftem Feuchtigkeitsausschluß fast nicht ein. Die Ausbeuten an Uronsäure steigen bei einem konstanten Überschuß von Oxydationsmittel mit der Zeit und fallen nach längerer Einwirkung des Oxydationsmittels wieder ab. Die Isolierung der Säure erfolgt über das Calciumsalz.

Umsetzung von 5 g α -Methyl-galaktosid mit 5 ccm N_2O_4 bei 0° .

Zeit in Stdn.	g Ca-Salz	% Ausbeute Ca-Salz	$[\alpha]_D^{20}$ des Ca- Salzes in Wasser
$2\frac{1}{2}$	1	18.7	+ 86°
5	1.5	28.1	+ 87°
20	2.6	48.6	+ 88°
48	4.5	84.1	+ 91°
60	3	56.1	—

In den ersten drei Versuchen wurde überhaupt keine Schleimsäure beobachtet, im vierten Versuch eine Spur, im letzten Versuch etwa 0.1 g. Die Abscheidung der Uronsäure wurde deshalb über das Calciumsalz gewählt, weil Calciumnitrat, das immer in kleiner Menge bei der Neutralisation gebildet wird, in Alkohol löslich ist und dadurch vom methylgalakturonsauren Calcium abgetrennt werden kann. Das rohe Calciumsalz ist nicht ganz rein, denn es reduziert Fehlingsche Lösung schwach und zeigt einen zu niedrigen Drehwert gegenüber dem reinen Salz. Trotzdem gelingt es ohne Schwierigkeit, aus ihm mittels Oxalsäure die Methylgalakturonsäure gut kristallisiert in Freiheit zu setzen.

Wir fanden für die freie Säure folgende Konstanten: Schmp. 112° , $[\alpha]_D^{20}$: +127.2°, Zersetzungsp. 120° , Konstanten von Link³⁾: Schmp. 112 — 114° , Zersetzungsp. 120° , $[\alpha]_D^{20}$: +127.5°. Die Titration bestätigte das Äquiv.-Gew. 244 (Dihydrat).

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der α -Methyl-galakturonsäure.

Darstellung des Calciumsalzes: 20 g trocknes Methylgalaktosid⁴⁾ werden in einem auf 0° gekühlten Glasautoklaven oder in einer guten Schliff-Flasche mit 30 ccm über Diphosphorpentoxyd getrocknetem und im Sauerstoffstrom aufoxydiertem Stickstofftetroxyd übergossen und verschlossen. Schon nach kurzer Zeit tritt unter zunehmender Grünfärbung Lösung ein. Nach 48-stdg. Stehenlassen bei 0° wird der Autoklav geöffnet, und der Sirup im Vak. von dem größten Teil der Stickoxyde befreit. Auch hier ist sorgfältiger Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erforderlich, um die Bildung von Hydrolysenprodukten zu vermeiden. Der blaß gelbgrüne, zähe Sirup wird unter

⁴⁾ F. Micheel und O. Littmann, A. 466, 124 [1928].

Zusatz von etwa 2 g Harnstoff mit 200 ccm Wasser gelöst und von der spurenweise gebildeten Schleimsäure durch Filtration befreit. Die saure Lösung wird dann bei 40° unter kräftigem Rühren mit einer Suspension von Calciumcarbonat bis zur Neutralisation behandelt. Nach dem Filtrieren unter Zusatz von Tierkohle wird im Vak. auf 50 ccm eingedampft, und diese Lösung unter kräftigem Umschütteln in 200 ccm 95-proz. Alkohol eingetropfelt. Der so erhaltene amorphe Niederschlag von methylgalakturonsaurem Calcium wird nach dem Absitzen abgesaugt und mit absol. Alkohol und absol. Äther gewaschen, wobei darauf zu achten ist, daß auf keinen Fall das alkoholfuchte Salz aus der Luft Wasser annehmen kann.

Das ätherfeuchte Präparat wird bei 40° getrocknet und ergibt ein blaßgelbes, flockiges Pulver. Ausb. 16—18 g = 75—84% d. Theorie. $[\alpha]_D^{20}$: + 86—91° in Wasser; Calciumgeh. 8.5—9.2%.

Darstellung der freien Säure: Man löst das Salz in 150 ccm Wasser und entfernt, ohne Rücksicht auf etwa unvollständige Lösung, mit der berechneten Menge Oxalsäure das Calcium. Das mit Tierkohle geklärte Filtrat wird im Vak. bei 40° Badtemp. auf 25 ccm eingedampft. Nach Zusatz von 5 ccm absol. Alkohol läßt man im Vak.-Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Im Laufe eines Tages scheiden sich gut ausgebildete rhombische Nadeln von α -Methylgalakturonsäure ab, die abgenutscht, mit 5 Tropfen Wasser und schließlich mit absol. Alkohol gewaschen werden. Ausb. 5—7 g; Schmp. 112°, $[\alpha]_D^{20}$: +127.2°.

Durch Anfarbeiten der Mutterlauge zusammen mit den Waschflüssigkeiten erhält man ein zweites Krystallinat von derselben Reinheit in schwankenden Ausbeuten.

Rückverwandlung in das Calciumsalz: 1 g der krystallisierten Säure wird in wässr. Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert. Nach dem Filtrieren wird die wasserklare Lösung mit absol. Alkohol zur Ausfällung des Salzes versetzt. Das reinweiße Salz wird bei 80° getrocknet.

Beim Erhitzen auf 100°/1 Torr Gewichtsverlust 7.3%. Ber. für 2 H₂O 7.35%.

Calciumgehalt: 8.1%. Ber. 8.17%. $[\alpha]_D^{20}$: +119.6° (Wasser, c = 1).

Das Salz läßt auch unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen und ist äußerst hygroskopisch.