

86. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Zersetzung des Zuckers durch Erhitzen mit verdünnten Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

(Eingegangen am 21. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

B. Tollens hat gemeinschaftlich mit A. v. Grote und E. Kehler¹⁾ die Behauptung Mulder's, dass der Zucker durch Säuren und Basen in gleicher Weise zersetzt wird, mit grosser Exaktheit widerlegt und nachgewiesen, dass Kandiszucker mit verdünnter Schwefelsäure gekocht neben Humusstoffen, Ameisensäure, Dextrose und Spuren eines flüchtigen aldehydartigen Körpers²⁾ eine eigenthümliche Säure — die sogenannte Lävulinsäure — liefert. Diese wurde von dem Einen von uns auch durch Erhitzen des Rohzuckers mit Salzsäure erhalten und zugleich mit der durch Verseifung des Acetsuccinsäureesters von Nöldecke im Laboratorium von Wislicenus zuerst dargestellten β -Acetopropionsäure identificirt.³⁾ In einer späteren Publication⁴⁾ bestätigten die obengenannten Forscher diese Angaben und theilten weiterhin mit, dass ausser aus Lävulose auch aus Dextrose und folglich ebenfalls aus Milchzucker beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure β -Acetopropionsäure gebildet wird. Da diese Säure nach verschiedenen Richtungen hin zu Versuchen auffordert und wir bei den divergirenden Angaben über die Grösse der Ausbeute derselben mehrfach privatim interpellirt wurden, entschlossen wir uns, den überhaupt noch nicht bekannten quantitativen Verlauf der Zersetzung des Zuckers zu studiren. Die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate wollen wir hier, soweit sie uns allgemeineres Interesse zu bieten scheinen, in Kürze darlegen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass wir eine abgewogene Quantität von feingepulvertem und getrocknetem Kandiszucker mit einem bestimmten Volumen verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, deren Gehalt vorher durch Titrirung genau ermittelt worden war, in einem geräumigen Kolben am Rückflusskühler erhitzen. Nach fünfzehn- bis zwanzigstündigem Kochen filtrirten wir die erkaltete Lösung von den ausgeschiedenen Huminsubstanzen ab, zerrieben letztere in einem Mörser zu einer feinen Masse und extrahirten sie durch Kochen mit Wasser am Rückflusskühler so lange, bis die nach dem Erkalten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 175, 181.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1951.

³⁾ Diese Berichte XI, 2177.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 207—226, u. 227, 221.

abfiltrirten Waschwasser und die Huminsubstanzen selbst nicht mehr sauer reagirten. Tollens hat diese nicht weiter ausgelaugt, sondern nur die ihnen anhaftende braungefärbte Flüssigkeit durch Ausdrücken mit den Händen und schliesslich mit einer kräftigen Presse daraus entfernt. Es zeigte sich uns aber alsbald, dass die Huminsubstanzen die Lävulinsäure ausserordentlich fest zurückhalten, während die unorganischen Säuren sich leicht auswaschen lassen. Die gesammten Filtrate, die meist das Zwanzigfache der ursprünglich angewandten Flüssigkeit ausmachten, wurden vereinigt und auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Theile derselben ermittelten wir durch Filtriren mit halbnormalem Ammoniak die Gesamttacidität, ein anderer Theil wurde so lange mit Wasserdämpfen destillirt, als die übergelassene Flüssigkeit noch sauer reagirte, und dann behufs Bestimmung der flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren das Destillat sowohl, als auch die zurückbleibende Flüssigkeit ebenfalls mit halbnormalem Ammoniak titirt. Schliesslich prüften wir in noch einem Theile der neutralisirten Reaktionsmasse deren Reduktionsvermögen mittelst der Fehling'schen Lösung nach den von Soxlett gegebenen Vorschriften. — Die vollständig ausgewaschenen Huminsubstanzen wurden im Luftbade bei 130° getrocknet und gewogen.

Der leichteren Uebersichtlichkeit halber wollen wir nur einen der angestellten Versuche ausführlicher beschreiben:

20 g Zucker wurden mit 50 ccm verdünnter Salzsäure, die 140 ccm normales Ammoniak zur Neutralisation erforderten, also 5.11 g Salzsäure enthielten, 17 Stunden im Kochsalzbad am Rückflusskühler erhitzt und in der eben beschriebenen Weise behandelt. Wir erhielten so 3.80 g bei 130° getrockneter Huminsubstanzen und 1000 ccm Flüssigkeit.

Von diesen verwendeten wir:

- a) zur Bestimmung der Gesamttacidität 50 ccm, welche 13 ccm normales Ammoniak gebrauchten, bis durch Tüpfeln die neutrale Reaktion zu erkennen war;
- b) zur Bestimmung der flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren 100 ccm, welche so lange mit Wasserdämpfen destillirt wurden, bis die übergegangene salzsäurefreie Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirte.

Der Rückstand erforderte 19.8 ccm norm. Ammoniak,
das Destillat 6.2 » » »

Die Gesamttacidität von den 1000 ccm Flüssigkeit beansprucht also 260 ccm normales Ammoniak; hiervon treffen:

auf nicht übergegangene Salzsäure . . . 140 ccm,
» » » organische Säure 58 »
» flüchtige organische Säure 62 »

- c) zur Bestimmung der unveränderten Dextrose 250 ccm, welche mit Soda neutralisirt und durch Erhitzen auf dem Wasserbade auf 100 ccm eingeengt wurden. Hiervon waren 22 ccm zur Reduktion von 50 ccm Fehling'scher Lösung erforderlich.

Da beim Erhitzen des Zuckers mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, abgesehen von den unlöslichen Humusstoffen, ausser Acetopropionsäure und Ameisensäure keine andere in Wasser lösliche Säure weder von Tollens, noch von Kiliani¹⁾ aufgefunden worden ist, so sind bei der Berechnung der quantitativen Zersetzung des Zuckers auch nur diese beiden Säuren zu Grunde gelegt. Es sei hierbei bemerkt, dass das Destillat in der That nur Ameisensäure enthält, die wir in Form ihres Calciumsalzes nachgewiesen haben (Calcium berechnet 30.77 pCt., gefunden 30.45 pCt.). Ob in dem nichtflüchtigen Theil die saure Reaktion ausschliesslich durch die Acetopropionsäure verursacht wird, halten wir noch nicht für sicher festgestellt, nach den von uns erzielten Ausbeuten an dieser Säure aber für ziemlich wahrscheinlich. Eine kleine Fehlerquelle mag bei unserer Berechnungsweise darin liegen, dass etwas von den Huminsubstanzen im Reaktionsgemisch löslich ist. Das Reduktionsvermögen der Flüssigkeit dürfte, da die Salze der Acetopropionsäure und Ameisensäure aus Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul abscheiden, nur dem Gehalt an Dextrose zuzuschreiben sein, zumal sie Tollens isolirt hat, die Lävulose nach unseren Beobachtungen vollständig zerstört wird und unsere analytischen Resultate meist nur wenig abweichen von den Werthen, die sich aus dem gefundenen Drehungsvermögen ergeben.

1. Zersetzung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure.

Nach den in oben angegebener Weise ausgeführten Versuchen und Berechnungen erhielten wir bei der Zersetzung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate. Es ist darin einerseits gezeigt, mit welchen Quantitäten wir operirten, andererseits sind die erhaltenen Produkte des Vergleiches halber auf 100 Theile Rohrzucker und die entsprechende Säuremenge umgerechnet.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2959.

	Ingredienzien ausgedrückt in Grammen			Zersetzungsprodukte							
	Zucker	Wasser	H ₂ SO ₄	aus der Menge des ange- wandten Zuckers				umgerechnet auf 100 Theile Zucker			
Humin- substanzen				Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	
1.	150	150	9.48	25.1	62.5	23.8	11.5	16.7	41.7	15.9	7.7
2.	20	25	1.78	3.33	9.45	3.32	1.58	16.6	47.2	16.6	7.9
3.	20	20	1.76	3.5	7.7	3.4	1.6	17.5	38.5	17.0	8.0
4.	50	150	9.48	9.7	18.2	8.9	4.2	19.4	36.4	17.8	8.4
5.	20	50	3.57	2.6	10.6	4.02	1.76	13.0	53.0	20.1	8.8

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass der quantitative Verlauf der Zersetzung des Zuckers in Acetopropionsäure und Ameisensäure nur innerhalb sehr geringer Grenzen variiert, während die Menge der Dextrose und Huminsubstanzen je nach dem Quantum und der Concentration der angewandten Säure in der Art grösseren Schwankungen unterworfen ist, dass der Abnahme von Dextrose eine vermehrte Ausscheidung von Huminsubstanzen entspricht. Nach der sub 5 angegebenen Zersetzung scheint die Ausbeute an Acetopropionsäure am günstigsten zu sein, wenn man den Zucker mit nochmals so viel verdünnter Schwefelsäure erhitzt als Tollens vorgeschlagen hat ¹⁾.

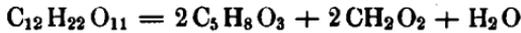
2. Zersetzung des Rohrzuckers durch Salzsäure.

Die Versuche und Berechnungen sind ausgeführt wie bei der Zersetzung des Zuckers mit Schwefelsäure.

	Ingredienzien ausgedrückt in Grammen			Zersetzungsprodukte							
	Zucker	Wasser	HCl	aus der Menge des ange- wandten Zuckers				umgerechnet auf 100 Theile Zucker			
Humin- substanzen				Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	Humin- substanzen	Dextrose	Aceto- propion- säure	Ameisen- säure	
1.	150	390	37.5	25.7	45.6	41.87	13.11	15.8	30.4	27.9	8.7
2.	20	60	4.49	3.65	4.54	6.21	2.77	18.2	22.7	31.0	13.8
3.	20	50	5.11	3.80	4.30	6.72	2.85	19.0	21.5	33.6	14.2
4.	20	60	4.49	3.90	3.55	7.00	2.71	19.5	17.7	35.0	13.5
5.	20	50	9.43	5.40	—	7.56	2.99	27.0	—	37.8	14.9

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 209.

Es entsteht also hier gemäss unserer früheren Behauptung viel mehr Acetopropionsäure als aus Zucker und Schwefelsäure. Mit zunehmender Quantität der Acetopropionsäure vermehren sich ebenfalls die Huminsubstanzen und der Dextrosegehalt tritt selbstverständlich zurück. Während nach der ersten Tabelle die Acetopropionsäure zur Ameisensäure sich im Durchschnitt wie 116 : 54 verhält, entsprechen sich hier diese Säuren wie 116 : 46, d. h. sind gleich ihren Molekulargewichten, wie dies auch der Fall sein muss, wenn der Rohrzucker nach der Gleichung



zerfällt. In welcher Weise sich Dextrose und Lävulose bei der Entstehung der Acetopropionsäure betheiligen, werden wir in einer späteren Abhandlung mittheilen.

3. Ueber die Natur der Huminsubstanzen.

Die bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Zucker und Kohlehydrate sich bildenden Huminsubstanzen sind von Boullay, Malagutti und namentlich von Mulder eingehender untersucht worden. Gleichwohl sind die verschiedenen Angaben über ihre Zusammensetzung, ihre verschiedenen Modifikationen und ihre Identität mit den bei der Fäulniss vieler organischer und organisirter Körper auftretenden schwarzen und braunen Produkte sehr zweifelhaft. Vor Allem ist die von verschiedenen Seiten aufgestellte Behauptung, dass bei der Zersetzung des Zuckers im luftleeren Raum keine Huminsubstanzen entstehen, und dass diese aus der Luft Stickstoff absorbiren und zu einem integrirenden Bestandtheil verdichten, als unzutreffend zurückzuweisen.

Um einigermaassen einen Einblick in den quantitativen Verlauf der Spaltung des Zuckers zu gewinnen, analysirten wir von verschiedenen Darstellungsweisen herrührende, sorgfältig ausgewaschene und bei 130° bis zu constantem Gewichte getrocknete Huminsubstanzen.

Analyse aus Huminsubstanzen:

		aus Rohrzucker und Schwefelsäure:			
I)	C	63.5	63.9	63.7	
	H	4.2	4.4	4.6	
		aus Rohrzucker und Salzsäure:			
II)	C	65.5	65.3	65.3	65.5
	H	4.5	4.4	4.6	4.4

Die sub I gefundenen Zahlen lassen die Annahme einer Formel $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (berechnet C = 64.0 H = 4.0) zu; aus den sub II ange-

fürten Werthen kann etwa die Formel $C_{48}H_{34}O_{17}$ abgeleitet werden (berechnet $C = 65.3$ $H = 3.85$).

Wenn wir auch auf diese Formeln kein besonderes Gewicht legen, so scheinen sie uns doch darauf hinzudeuten, dass die Huminsubstanzen ebenso wie die Acetopropionsäure der Abspaltung der Bestandtheile des Wassers aus dem Zucker ihre Entstehung verdanken. Die Mengen der Huminsubstanzen sind bei der Zersetzung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure fast ebenso gross wie bei der Spaltung mittelst Salzsäure, während die Ausbeute an Acetopropionsäure bei den verschiedenartigen Operationen beträchtlichen Schwankungen unterworfen ist.

Geht man von der aus der Analyse sich ergebenden Zusammensetzung der Humusstoffe aus und berechnet, wie bisher geschehen ist, alle nicht flüchtigen Säuren als Acetopropionsäure sowie die reducirende Substanz als Dextrose, so kann man sich, insofern dies bei der annähernden Genauigkeit, welche unsere Versuche beanspruchen, möglich ist, ein Bild über den quantitativen Zerfall des Zuckers verschaffen. Nach dem Ansätze 342 Rohrzucker = 220.5 Huminsubstanzen = 232 Acetopropionsäure = 360 Dextrose lässt sich zum Beispiel die Tabelle 2 in folgender Weise wiedergeben.

	1.	2.	3.	4.	5.
1. Huminsubstanzen . entsprechen Rohr- zucker	15.8 24.5	18.3 28.4	19.0 29.5	19.5 30.3	27 41.4
2. Dextrose entsprechen Rohr- zucker	30.4 28.6	22.7 21.9	21.5 20.4	17.7 16.8	— —
3. Acetopropionsäure . entsprechen Rohr- zucker	27.9 41.1	31 45.7	33.6 48.5	35 51.6	37.8 55.7
	= 94.2	96.0	98.4	98.7	97.1 pCt. statt 100

Ueber die quantitative Zersetzung des Milchzuckers, der Dextrose und Lävulose sowie über die Darstellungsweise der Acetopropionsäure werden wir demnächst berichten.