

366. Horst Elsner: Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Aceton-Gruppen in Aceton-Zuckern.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1928.)

In der voranstehenden Untersuchung hatte sich die Aufgabe ergeben, in einem Gemisch eines Fructose-anhydrids mit einem Aceton-Zucker den Gehalt an letzterem zu bestimmen. Hierfür schien die quantitative Bestimmung des Acetons die einfachste Lösung zu bieten.

Von den zahlreichen, zur quantitativen Bestimmung des Acetons angegebenen Methoden hat sich die von J. Messinger¹⁾ beschriebene und seither mehrfach verbesserte²⁾ als die einfachste und zuverlässigste bewährt. Allein die direkte Anwendung dieser Methode in einer Form, wie sie von A. Grün und R. Limpächer³⁾ für die Aceton-Gruppen-Bestimmung in den Aceton-Derivaten mehrwertiger Alkohole vorgeschlagen ist, war ausgeschlossen, da ja das zur Verwendung gelangende Hypojodit nach R. Willstätter und G. Schudel⁴⁾ auf Aldosen in definierter Weise einwirkt.

Es mußte daher, ähnlich wie H. Ch. Geelmuyden⁵⁾ es für die Aceton-Bestimmung im Harn angegeben hat, nach vollständiger Abspaltung des Acetons aus den Aceton-Zuckern ersteres quantitativ abdestilliert, aufgefangen und im Destillat bestimmt werden. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß die in der Literatur enthaltenen Angaben hinsichtlich der äußeren Bedingungen der Reaktion noch der Präzisierung bedürfen, und daß insbesondere Temperatur, Einwirkungsdauer und Konzentration von größtem Einfluß auf das Ergebnis sind.

Da die Reproduktion dieser sehr genau einzuhaltenden Bedingungen auf nicht unerhebliche Schwierigkeiten stößt, wurde ein anderer Weg beschritten, der es gestattet, die Aceton-Bestimmung glatt und sicher und mit einem maximalen Fehler von $\pm 0,5\%$ durchzuführen. Das Verfahren besteht darin, daß eine empirische Aceton-Lösung von bekanntem und ungefähr dem des zu untersuchenden Destillats entsprechendem Gehalt unter genau gleichen äußeren Bedingungen zusammen mit dem Destillat nach der Methode Messingers behandelt und aus dem Verhältnis der für beide Lösungen verbrauchten Jod-Mengen die Aceton-Menge berechnet wird. Die Bedingungen der quantitativen Abspaltung des Acetons aus Aceton-Zuckern, sowie die quantitative Überführung in das Destillat wurden in besonderen Versuchsreihen festgelegt.

Die Methode dürfte allgemein in dieser Form für die Aceton-Bestimmung in solchen physiologischen Flüssigkeiten besonders geeignet sein, die außer Aceton noch Substanzen enthalten, die für sich mit Hypojodit reagieren. Für die Zucker-Chemie bedeutet sie die Möglichkeit einer weiteren Atomgruppen-Bestimmung, die sich an die bekannten der Methoxyl- und Acetylbestimmung anschließt.

Beschreibung der Versuche.

1. Der Einfluß der Einwirkungsdauer.

Schon von F. Collischonn⁶⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß die von Messinger angegebene Reaktionszeit von $\frac{1}{2}$ —1 Min. nicht genügt, und

¹⁾ B. **21**, 3366 [1888].

²⁾ vergl. zuletzt: L. F. Goodwin, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 34 [1919].

³⁾ B. **59**, 698 [1926]; vergl. auch O. Svanberg und K. Sjöberg, B. **56**, 1451 [1923].

⁴⁾ B. **51**, 780 [1918].

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. **35**, 503 [1896].

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. **29**, 562 [1890].

eine Erhöhung auf 4–5 Min. vorgeschlagen. Die nachstehende Tabelle bestätigt die Richtigkeit dieser Beobachtung, und es bleibt demnach nur unverständlich, wie L. F. Goodwin⁷⁾ bei 5 und 20 Min. die gleichen Werte finden konnte. Bei sämtlichen folgenden Versuchen ist daher eine Dauer von 4 Min. angewandt worden.

Tabelle I.

15.76 mg Aceton + 100 ccm Wasser + 15 ccm *n*-KOH + 20.63 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Einwirkungsdauer in Minuten. 15 ccm *n*-Schwefelsäure zugesetzt und mit $n/_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. Temperatur 18°.

Einwirkungsdauer in Minuten	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	gef. mg Aceton	Fehler mg
$\frac{1}{2}$	3.92	3.79	—11.97
2	11.99	11.60	—4.16
4	15.69	15.18	—0.58
6	17.06	16.50	+0.74
8	17.86	17.28	+1.52

2. Der Einfluß der Temperatur.

Tabelle II.

15.76 mg Aceton + 100 ccm Wasser + 15 ccm *n*-KOH + 20.63 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Einwirkungsdauer 4 Min. 15 ccm *n*-Schwefelsäure zugesetzt und mit $n/_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert.

Temperatur °	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	gef. mg Aceton	Fehler mg
2	7.35	7.11	—8.65
17	14.50	13.64	—2.12
18	15.65	15.14	—0.62
18	15.69	15.18	—0.58
20	16.53	15.99	+0.19
40	17.98	17.40	+1.64

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur ist also bedeutend. Die verhältnismäßig günstigen Ergebnisse von anderen Forschern beruhen darauf, daß zufällig bei der günstigsten Temperatur, nämlich 19°, gearbeitet wurde. Unter abweichenden Temperatur-Bedingungen, wie bei den Destillations-Versuchen von H. Ch. Geelmuyden, sind die Ergebnisse sehr unbefriedigend.

3. Der Einfluß der Konzentration.

Tabelle III.

15.76 mg Aceton + x ccm Wasser + 15 ccm *n*-KOH + 20.63 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Einwirkungsdauer 4 Min. 15 ccm *n*-Schwefelsäure zugesetzt, mit $n/_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. Temperatur 20°.

Wasser ccm	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	gef. mg Aceton	Fehler mg
0	17.39	16.82	+1.06
50	17.27	16.71	+0.95
100	16.52	15.98	+0.22
150	15.00	14.51	—1.15
200	13.52	13.18	—2.68

⁷⁾ a. a. O.

4. Der Einfluß der KOH-Konzentration.

Tabelle IV.

15.76 mg Aceton + 100 ccm Wasser + x ccm *n*-KOH + 20.63 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Einwirkungsdauer 4 Min. x ccm *n*-Schwefelsäure zugesetzt, mit $n/_{10}$ -Thiosulfat zurücktitriert. Temperatur 21°.

KOH ccm	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	gef. mg Aceton	Fehler mg
10	14.35	13.88	—1.88
15	16.90	16.34	+0.58
20	17.66	17.09	+1.33

5. Der Einfluß eines Säure-Überschusses.

Tabelle V.

15.76 mg Aceton + 100 ccm Wasser + 15 ccm *n*-KOH + 20.63 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Einwirkungsdauer 4 Min. x ccm *n*-Schwefelsäure zugesetzt, mit Thiosulfat zurücktitriert. Temperatur 20°.

<i>n</i> -Schwefelsäure ccm	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	gef. mg Aceton	Fehler mg
15	15.83	15.31	—0.45
20	16.58	16.04	+0.28
25	16.66	16.12	+0.36
30	16.64	16.10	+0.34

6. Die quantitative Abspaltung von Aceton aus Aceton-Zuckern.

Um die Minimal-Bedingungen zu ermitteln, unter denen die Abspaltung des Acetons aus Aceton-Zuckern erfolgt, wurde α -Diaceton-fructose, gelöst in 20 ccm Wasser, durch Säuren unter verschiedenen Bedingungen gespalten und der Spaltungsgrad nach Neutralisation mit Kalilauge durch Titration nach Bertrand ermittelt.

Tabelle VI.

Diaceton-fructose mg	Säure	Temp. °	Zeit Min.	gef. mg Fructose	Spalt- Grad %
121.2	5 ccm konz. HCl	50	5	68.4	81.5
121.2	5 „ „ „	45	30	70.6	84.1
80.8	4 „ „ H ₂ SO ₄	20	5	52.3	93.5
80.8	4 „ „ „	20	30	53.7	96.0
80.8	4 „ „ „	20	90	56.0	100.1

7. Das quantitative Abdestillieren des Acetons.

Etwa 50—100 mg des Aceton-Zuckers werden in einem Claisen-Kolben mit kurz abgesprengten Hälsen eingewogen. Durch den geraden Hals wird ein zur Capillare verengtes Rohr eingeführt, durch das ein gewaschener Kohlensäure-Strom geleitet wird. Er erleichtert die Abdestillation des Acetons und verhindert ein stoßweises Sieden. In den gebogenen Hals wird ein Tropftrichter eingesetzt, ein kurzer Liebig-Kühler vorgelegt und durch einen Vorstoß mit der in Eis stehenden Vorlage, einem 100-ccm-Meßkolben, verbunden. Durch den Tropftrichter werden 4 ccm konz. Schwefelsäure in 30 ccm Wasser zufließen gelassen und insgesamt weitere 80 ccm Wasser

durch den Tropftrichter in dem Maße zugegeben, wie die Flüssigkeit abdestilliert. Die Apparatur muß mit Gummistopfen zusammengestellt werden, weil Korkstopfen nach kurzem Gebrauch Stoffe abgeben, die mit Hypojodit reagieren und dadurch zu hohe Werte vortäuschen.

8. Die quantitative Bestimmung des Acetons.

Das Destillat wird bis zur Marke auf 100 ccm aufgefüllt und mit 30 ccm *n*-Kalilauge versetzt. Gleichzeitig wird eine Vergleichs-Lösung mit bekanntem und dem erwarteten ungefähr entsprechenden Gehalt an Aceton mit dem gleichen Volumen und Laugen-Gehalt hergestellt. Die hierzu erforderliche Aceton-Lösung mit bekanntem Gehalt kann man entweder nach L. F. Goodwin durch Einwage von besonders rektifiziertem Aceton in ein teilweise mit Wasser gefülltes Wägegöläschen herstellen, oder aber durch Einstellen einer beliebigen Aceton-Lösung gegen das aus einem reinen Aceton-Zucker gewonnene Destillat. Es wurde zu diesem Zweck die β -Diaceton-fructose ($[\alpha]_D = -20^0$) benutzt, die sehr leicht in genügender Reinheit gewonnen werden kann.

Beide Lösungen bleiben im verschlossenen Kolben sich selbst überlassen, bis sie nach etwa 1½ Stdn. gleiche Temperatur (Zimmer-Temperatur) angenommen haben. Dann werden den Lösungen unter lebhaftem Schütteln gleiche Mengen einer $n/_{10}$ -Jodlösung (etwa 40 ccm) zugegeben. Die Einwirkungsdauer soll genau 4 Min. betragen. Es wird mit etwa 35 ccm *n*-Schwefelsäure angesäuert und mit $n/_{10}$ -Thiosulfat-Lösung zurücktitriert. Von Thiosulfat- und Jod-Lösung braucht nicht der absolute Faktor, sondern nur ihr gegenseitiges Verhältnis bekannt zu sein. Aus dem Verhältnis der für Vergleichs-Lösung und Destillat verbrauchten ccm Jodlösung und dem bekannten Aceton-Gehalt der Vergleichs-Lösung läßt sich dann die Aceton-Menge leicht errechnen.

9. Beleganalysen.

10 ccm Vergleichslösung, eingestellt mit β -Diaceton-fructose, entsprechen 19.76 mg Aceton.

	Substanz	Einwage mg	verbr. ccm $n/_{10}$ -Jodlösg.	Aceton %		Fehler %
				gef.	ber.	
1.	α -Diaceton-fructose (-166^0)	56.2	24.40	44.63	44.63	0
	10 ccm Vergl.-Lösg.	19.57	19.04			
2.	desgl.	48.5	21.08	44.85	44.63	+ 0.22
	10 ccm Vergl.-Lösg.	19.57	18.96			
3.	β -Diaceton-fructose (-20^0)	61.15	26.07	45.03	44.63	+ 0.40
	15 ccm Vergl.-Lösg.	29.35	27.78			
4.	desgl.	59.93	25.10	44.65	44.63	+ 0.02
	15 ccm Vergl.-Lösg.	29.35	27.54			
5.	desgl.	59.93	26.32	44.76	44.63	+ 0.13
	15 ccm Vergl.-Lösg.	29.35	28.80			
6.	Monoaceton-glucose	68.8	17.64	26.67	26.37	+ 0.30
	15 ccm Vergl.-Lösg.	29.35	28.18			
7.	desgl.	65.2	15.90	26.34	26.37	- 0.03
	10 ccm Vergl.-Lösg.	19.57	18.12			