

## 222. M. Hönig und W. Ruziczka: Zur Darstellung von *d*-Glucon- und Galaktensäure.

(Eingegangen am 10. April 1929.)

Die von H. Kiliiani vor kurzem veröffentlichte Arbeit: Darstellung von *d*-Gluconsäure<sup>1)</sup> gibt uns Veranlassung, ein im hiesigen Laboratorium seit einiger Zeit für die präparative Herstellung von Glucon- und Galaktensäure in Verwendung stehendes Verfahren mitzuteilen, welches die Erfahrungen benützt, die der eine von uns in Gemeinschaft mit F. Tempus<sup>2)</sup> bei der Oxydation der Glucose mit Chlor oder Brom in alkalischer Lösung gesammelt hat, und das zur Entfernung der Halogene gleichfalls die Benutzung von Silber- oder Bleiverbindungen vollständig ausschließt.

Die Oxydation der Glucose bzw. Galaktose kann entweder mit einer Lösung von Bariumhypobromit bei dauernder Anwesenheit eines geringen Überschusses an Ätzbaryt oder mit Hilfe einer Chlorkalk-Lösung bei Gegenwart eines Ätzkalk-Überschusses bei gewöhnlicher Temperatur unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes oder, da dieses in unseren Breitengraden nicht immer zur Verfügung steht, unter Zuhilfenahme der chemisch wirksamen Strahlen einer Hanauer Analysen-Quarzlampe in sehr kurzer Zeit, bei sehr befriedigenden Ausbeute-Ergebnissen, durchgeführt werden.

Auf Grund der Beobachtungen, die über den Verlauf der Oxydation in alkalischer Lösung bei wechselnden Versuchs-Bedingungen festgestellt wurden<sup>2)</sup>, ergab sich, daß die Reaktion um so einheitlicher verläuft, je geringer die Konzentration einerseits der angewendeten Zucker-Lösung, andererseits der Alkali-Lösung war; vor allem erwies sich eine zu hohe Konzentration, sowie ein zu großer Überschuß an Ätzbaryt von nachteiliger Wirkung.

Die günstigsten Ausbeuten konnten erhalten werden, wenn der Zucker in 1-proz. Lösung mit der 1 Äquiv. Sauerstoff entsprechenden Menge einer genau  $n/_{10}$ -Lösung von Hypobromit oder Hypochlorit versetzt und hierauf noch soviel von einer  $n/_{10}$ -Ätzbarytlauge bzw. Kalkmilch hinzugefügt wurde, als zur Neutralisation der entstehenden sauren Oxydationsprodukte erforderlich ist.

Wird dies so vorbereitete Lösungsgemisch nunmehr entweder der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes oder, in mangelndem Falle, der Bestrahlung durch eine Quarzlampe unterworfen, so ist die Beendigung der Oxydation mit Baryumhypobromit in der Regelschon nach Ablauf von 30 bis 45 Min. erreicht, was daran zu erkennen ist, daß eine Probe der herausgenommenen Flüssigkeit Jodkalium-Stärke-Papier nicht mehr blau färbt und Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert.

Während des Verlaufes des Oxydationsvorganges, dessen Fortschreiten sich auch an der fortwährenden Aufhellung der gelben Farbe des Oxydationsgemisches kundgibt, muß auch von Zeit zu Zeit seine Alkalität mit einigen Tropfen Phenol-phthalein geprüft werden, da in der Regel noch vor Beendigung der Oxydation die zugesetzte, theoretisch berechnete Alkalimenge verbraucht erscheint und dann noch weitere Mengen an  $n/_{10}$ -Ätzbaryt-Lösung, in kleinen Anteilen, zugesetzt werden müssen, um der Lösung dauernd eine deutlich alkalische Reaktion zu verleihen.

<sup>1)</sup> B. 62, 588 [1929].

<sup>2)</sup> B. 57, 787 [1924].

So wurden beispielsweise 10 g reiner Traubenzucker in 1 l Wasser gelöst mit 1111 ccm einer genau  $n_{10}$ -Bariumhypromit-Lösung, welche 0.8889 g Sauerstoff, entspr. 1 Äquiv., abzugeben vermögen, versetzt, hierauf noch 562 ccm  $n_{10}$ -Ätzbarytlauge vom Faktor 0.09894, die 4.7611 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  enthalten, zugefügt und die Lösung der Bestrahlung durch eine Quarzlampe ausgesetzt. Schon nach Ablauf von 30 Min. war die Oxydation vollendet, vorher jedoch konnte bereits der vollkommene Verbrauch der vorhandenen, theoretischen Alkalimenge festgestellt werden, und es mußten noch bis zur Beendigung des Versuches in kleinen Anteilen 31.6 ccm  $n_{10}$ -Ätzbarytlösung zur Erhaltung der alkal. Reaktion zugesetzt werden, was angenähert einem Überschuß von 5.5% an Ätzbaryt über die theoretische Menge entspricht.

Nach Beendigung der Oxydation wurde die in der Regel schwach getrübe Flüssigkeit, herrührend von etwas entstandenem Bariumcarbonat, zunächst in der Kochhitze mit Kohlendioxyd gesättigt, nach dem Filtrieren im Vakuum auf 500 ccm eingengt und hierauf auf Grund einer vorausgegangenen Barium-Bestimmung dieses mit der berechneten Menge verd. Schwefelsäure ausgefällt, wobei nach Tunlichkeit ein Überschuß an Fällungsmittel vermieden wurde. Die vom Bariumsulfat befreite Lösung der freien Säuren wurde durch Neutralisieren mit Calciumcarbonat in deren Calciumsalze überführt, weil einerseits das der Gluconsäure ein besseres Krystallisationsvermögen gegenüber dem Bariumsalz aufweist und andererseits sich das Calciumbromid leichter in Alkohol löst als das Bariumbromid, wodurch sich die Abscheidung und Reinigung des Gluconates viel leichter und einfacher gestaltet.

Da bei Anwendung eines Überschusses an Calciumcarbonat beim Neutralisieren sehr leicht Dunkelfärbung eintreten kann, empfiehlt es sich, vor der Ausführung dieser Operation die Gesamtacidität durch Titration zu ermitteln und nach Zusatz der berechneten Carbonatmenge etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. im Vakuum zum Sieden zu erhitzen.

Die neutralisierte und filtrierte Lösung wurde hierauf im Vakuum weiter bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft und durch Eintropfenlassen der konz. Flüssigkeit in absol. Alkohol das Calciumsalz zur Ausfällung gebracht.

Durch neuerliches Auflösen des Calciumsalz-Niederschlags in möglichst wenig Wasser und Eingießen in absol. Alkohol wurde er so lange gereinigt, bis sich kein Brom mehr nachweisen ließ.

Die Rohausbeute an gluconsaurem Calcium betrug 85.3%, und nach seiner Reinigung zeigte es folgende Zusammensetzung:

0.2013 g im Vakuum getrocknet. Ca-Salz: 0.0642 g  $\text{CaSO}_4$ . — 0.3142 g Sbst.: 0.3830 g  $\text{CO}_2$ , 0.1471 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ca 9.31, C 33.44, H 5.15. Gef. Ca 9.39, C 33.25, H 5.24.

In genau der gleichen Weise und mit demselben Erfolge konnte auch Galaktose in Galaktonsäure überführt werden. Bei Benützung einer Quarzlampe vollzog sich die Reaktion in 35 Min. und ergab eine Rohausbeute von 79.8% an Calciumsalz.

Zur Herstellung der  $n_{10}$ -Bariumhypobromit-Lösung benützt man am zweckmäßigsten eine Stammlösung, welche man aus einer klaren, kaltgesättigten, wäßrigen Lösung von alkalifreiem Ätzbaryt, deren Titer genau festgestellt wurde, durch Eintragen der theoretisch erforderlichen Brommenge in dieselbe, unter guter Kühlung und in kleinen Anteilen, herstellt. Eine so bereitete Bromlauge ist angenähert  $\frac{1}{2}$ -n. und läßt sich, vor Licht und Wärme geschützt, Monate hindurch unverändert aufbewahren; ihr Wirkungswert wird in der üblichen Weise durch Titration mit arseniger Säure bestimmt. Auf Grund des gefundenen Titers läßt sich dann jeweils die erforderliche Verdünnung auf eine  $n_{10}$ -Lösung berechnen.

Noch bequemer läßt sich die Darstellung der beiden Hexonsäuren mit Hilfe von Chlorkalk-Lösungen bei Gegenwart von überschüssigem Ätzkalk ausführen. Man benutzte eine  $n/_{10}$ -Chlorkalk-Lösung, deren Titer nach der Methode von Pennot mit arseniger Säure bestimmt wurde, und ferner eine Kalkmilch von ebenfalls bekanntem Wirkungswert. Zu der 1-proz. Zucker-Lösung wird die einem Sauerstoff-Äquiv. entsprechende Menge an Chlorkalk-Lösung und ferner etwas mehr an Kalkmilch, als der zur Neutralisation der entstandenen Säure nötigen Alkalimenge entspricht, hinzugefügt, weil die Alkalität der Chlorkalk-Lösung zur Neutralisation des Oxydationsproduktes nicht ausreicht.

Unter ständigem Umrühren wird das Reaktionsgemisch so lange dem direkten Quarzlicht ausgesetzt, bis mit Jodkalium-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr erzielt werden kann. Während des Reaktionsverlaufes muß wieder sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Flüssigkeit ihre alkalische Reaktion nicht einbüßt und gegebenenfalls durch Zusatz neuer Mengen Kalkmilch diese Bedingung erfüllt wird. Die oxydierende Wirkung der Chlorkalk-Lösung verläuft auch bei Anwendung der Quarzlampe viel langsamer, als mit Bariumhypobromit, sie erfordert angenähert einen Zeitraum von 2–3 Stunden und ergibt auch nicht so günstige Ausbeuten wie die Bromlauge.

Nach Beendigung der Oxydation wird in die Lösung wieder unter gleichzeitigem Erhitzen Kohlendioxyd eingeleitet, vom entstandenen Niederschlag filtriert, die neutrale Flüssigkeit im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft und durch Eintropfen in absol. Alkohol das Rohsalz gewonnen, dessen Reinigung, wie früher angegeben, durchgeführt wird. Die Glucose lieferte mit Chlorkalk-Lösung bei einer Versuchsdauer von 3 Stdn. eine Rohausbeute von 61.3% und die Galaktose bei einer Versuchsdauer von  $3\frac{1}{2}$  Stdn. 58.13% Ausbeute an dem Calciumsalz der entspr. Hexonsäure.

Bemerkt sei noch, daß man zur Darstellung der Gluconsäure auch vom käuflichen, reinen Stärke-Sirup, der bekanntlich ein Gemenge von Glucose und Stärke-Dextrinen darstellt und einen Trockengehalt von rund 80% besitzt, ausgehen kann, nachdem beide Komponenten unter den früher angegebenen Bedingungen zu Gluconsäure oxydiert werden.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule.

## 223. F. Oberhauser und J. Schormüller: Einwirkung von Bromcyan und Blausäure auf Titantetrabromid.

[Aus d. Anorgan. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 3. April 1929.)

In einer früheren Arbeit hatte der eine von uns<sup>1)</sup> festgestellt, daß die Anlagerung von Bromcyan an Titantetrachlorid in besonders ausgeprägtem Maße erfolgt, wie ja Titantetrachlorid mit einer Reihe anderer Moleküle, so mit Phosphorpentachlorid, Schwefeltetrachlorid, Diäthylsulfid u. a., zu Additionsverbindungen zusammentreten kann.

Es zeigte sich, daß Titantetrabromid in gleicher Weise zur Addition an Bromcyan befähigt ist, daß hier sogar in vorteilhafter Weise die Um-

<sup>1)</sup> Oberhauser, B. 60, 1434 [1927].