

245. M. Hönig und W. Ruziczka: Über die Beeinflussung der Oxydation von Hexosen mit Brom durch Zusatz von Carbonat.

(Eingegangen am 24. Mai 1930.)

Flüssiges Brom findet bekanntlich in der Zucker-Chemie seit langer Zeit als Oxydationsmittel ausgedehnte Verwendung. Man arbeitet im allgemeinen in der Weise, daß man die zu oxydierenden Lösungen mit Brom versetzt und dieses, gegebenenfalls unter Erwärmen, so lange zur Einwirkung bringt, bis der größte Teil desselben verschwunden ist. Diese Einwirkung bedarf oft mehrerer Tage und kann nur bei Mitwirkung von direktem Sonnenlicht oder ultravioletten Strahlen sehr wesentlich abgekürzt werden.

Vor kurzem hat Kiliiani¹⁾ darauf hingewiesen, daß die Oxydation der Glucose zu Gluconsäure mit Brom durch Schütteln beschleunigt werden kann, so daß die Reaktion schon nach $2\frac{1}{2}$ —3 Stdn. als beendet anzusehen ist. Weiter hat er die Aufarbeitung insofern vereinfacht, als er von der zur Reinigung bisher üblichen Überführung in die Silber- und Bleisalze Abstand nahm.

Im hiesigen Laboratorium wurde eine Methode²⁾ ausgearbeitet, die durch Verwendung von Brom und Chlor in alkalischer Lösung eine noch weitergehende Beschleunigung erzielte und ebenfalls die Überführung in Silber- und Bleisalze vermied. Nur hat diese Methode den Nachteil, daß man, wenn möglichst günstige Ausbeuten erzielt werden sollen, in großer Verdünnung arbeiten und den genauen Titer der zur Anwendung gelangenden Lösungen bestimmen muß.

Es wurde daher, zur Behebung dieser Nachteile, der Versuch gemacht, die Oxydation mit flüssigem Brom in geeigneter Weise abzuändern. Die Oxydation beruht bekanntlich auf Hydrolyse, wobei sich aus dem gesamten verbrauchten Brom Bromwasserstoffsäure bildet. Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes liegt es nun sehr nahe, anzunehmen, daß durch die entstandene BrH die weitere Hydrolyse des Broms und damit auch die Oxydationsreaktion gehemmt wird. Es müßte daher eine stetiges Entfernen der Wasserstoff-Ionen eine Beschleunigung des Oxydationsvorganges bewirken, was am einfachsten durch sofortigen Zusatz von Carbonat erzielt werden kann.

Die Anwendung von Brom bei Gegenwart von Carbonaten ist in der Kohlenhydrat-Chemie allerdings nichts Neues. Doch wurde dieses Oxydationsverfahren bisher nur dort angewendet, wo es galt, die hydrolysierende Wirkung der entstandenen Säure auszuschalten, z. B. bei der Cellulose³⁾ und der Stärke⁴⁾. Dort, wo keine Gefahr bestand, daß das Oxydationsprodukt durch die entstandene Säure angegriffen werde, wurde die Oxydation mit Brom bei Gegenwart von Carbonat noch nicht versucht.

Die Versuche wurden zunächst mit Glucose durchgeführt: 10 g Glucose, gelöst in 150 ccm Wasser, wurden in einer gut schließenden Glasstöpsel-Flasche mit 10 g Brom und portionsweise mit soviel Calciumcarbonat versetzt, daß stets ein geringer Überschuß davon vorhanden war. Durch starkes Schütteln wurde die Reaktion befördert, und, da heftige Kohlensäure-

¹⁾ B. **62**, 588 [1929].²⁾ B. **62**, 1434 [1929].³⁾ B. Tollens, B. **32**, 2591 [1899].⁴⁾ Syniewski, A. **441**, 277—285 [1925].

Entwicklung hierbei eintrat, mußte die Flasche öfters unter dem Abzug gelüftet werden. Nach etwa 5 Min. war das gesamte ungelöste Brom verbraucht. Durch Einleiten von Luft wurde hierauf der Überschuß an Brom entfernt, die Lösung noch kurze Zeit im Vakuum bei Gegenwart von CaCO_3 eingengt und nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Carbonats die stark eingedickte Lösung in 96-proz. Alkohol eingetropfelt. Nach 3-maligem Fällen und Wiederauflösen krystallisierte gluconsaures Calcium nach einigem Stehen aus. Die Ausbeute an Halogen nur mehr in Spuren enthaltendem Salz betrug im Durchschnitt 63%.

5.231 mg Sbst. (im Vakuum getrocknet): 1.672 mg CaSO_4 .

Ber. Ca 9.31. Gef. Ca 9.41.

Ganz ähnlich, sowohl bezüglich des Verlaufes der Reaktion, wie auch der Ausbeute, erfolgte die Oxydation der *d*-Galaktose zu *d*-Galaktonsäure. Ein Teil des gebildeten galaktonsauren Calciums krystallisierte bereits aus der eingengten wäßrigen Lösung nach dem Abfiltrieren des CaCO_3 aus.

Auch bei Heranziehung anderer Carbonate, wie etwa BaCO_3 und PbCO_3 , verläuft die Reaktion ähnlich rasch. Es kann die Aufarbeitung daher, nach dieser Richtung hin, beliebig abgeändert werden.

Weiter schien es interessant, festzustellen, ob nicht auch die Oxydation der Lävulose mit Brom, die beim bloßen Stehenlassen sehr lange Zeit⁵⁾ — etwa 2—3 Wochen — in Anspruch nimmt und unter Spaltung als Hauptprodukt Trioxy-buttersäure ergibt⁶⁾, auf diese Weise beschleunigt oder in völlig andere Bahnen gelenkt werden könne. Es wurden 10 g *d*-Fructose in 150 ccm Wasser gelöst, mit 10 g Brom und einem geringen Überschuß an CaCO_3 versetzt, unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach etwa 2 Stdn. war das gesamte flüssige Brom verbraucht. Das durch wiederholtes Ausfällen aus 96-proz. Alkohol gereinigte Calciumsalz gab nach dem Trocknen im Vakuum einen für Trioxy-buttersäure stimmenden Wert.

3.903 mg Sbst.: 1.739 mg CaSO_4 . — Ber. Ca 12.92. Gef. Ca 13.11.

Daneben konnte die Anwesenheit von Glykol- und Ameisensäure nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen, daß die Oxydation von Kohlehydraten mit Brom bei Gegenwart von Carbonat auch dort mit Vorteil angewendet werden kann, wo keine Hydrolyse des Oxydationsproduktes vermieden werden soll, da die sofortige Neutralisation der entstehenden BrH auf die Reaktion hervorragend beschleunigend wirkt.

Deutsche Technische Hochschule, Brünn.

⁵⁾ B. 19, 171 [1886].

⁶⁾ Ztschr. Ver. Rübenzucker-Ind. 23, 42 [1886].