

160. C. V. Smythe¹⁾: Bildung von Brenztraubensäure aus Methylglyoxal durch katalytische Wirkung der Blausäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 1. April 1932.)

Im Jahre 1925 entdeckte Meyerhof²⁾, daß Methylglyoxal aus einer neutralen wäßrigen Lösung verschwindet, wenn man ihr Spuren Blausäure zusetzt. Er stellte fest, daß die Wirkung des Cyanides eine katalytische ist, und daß im Verlauf der Reaktion eine Säure gebildet wird. Drei Jahre später beschäftigte sich Ariyama³⁾, der im Laboratorium Shaffers arbeitete, mit dieser Reaktion. Die katalytische Wirkung des Cyanides und die Säurebildung wurden durch diese Versuche bestätigt. Er bewies, daß die entstehende Säure nicht Milchsäure ist, aber es gelang ihm nicht, Feststellungen über die Natur der gebildeten Produkte zu machen.

Ariyama sagt in seiner Arbeit, daß Methylenblau, wenn man es während der Reaktion zu dem System Methylglyoxal-Blausäure zusetzt, reduziert wird. Da unter den Bedingungen der Reaktion Methylenblau weder von Methylglyoxal, noch von Blausäure reduziert wird, so liegt hier eine durch die Reaktion bedingte Aktivierung vor. Ich will gleich hinzufügen, daß die Aktivierung nicht nur eine solche gegen Methylenblau ist, sondern auch gegen molekularen Sauerstoff, das heißt, daß während der katalytischen Umwandlung des Methylglyoxals Sauerstoff verbraucht wird. Läßt man die katalytische Umwandlung des Methylglyoxals bei Abschluß von Sauerstoff vor sich gehen und schüttelt dann mit Sauerstoff, so wird kein Sauerstoff verbraucht. So schien es, daß hier eine Modell-Reaktion vorliegt, die für das Problem der Kohlehydrat-Aktivierung von Interesse ist. Deshalb habe ich mich auf Vorschlag von Hrn. O. Warburg mit dieser Reaktion beschäftigt und untersucht, welche chemischen Vorgänge eintreten, wenn man Methylglyoxal katalytisch mit Blausäure zersetzt.

Das Methylglyoxal stellte ich nach H. O. L. Fischer und L. Feldmann⁴⁾ aus Dioxy-aceton dar. Um die Bedingungen der katalytischen Methylglyoxal-Zersetzung zu vereinfachen, habe ich im wesentlichen unter Abschluß von Sauerstoff gearbeitet. Verdünnte Lösungen von Methylglyoxal wurden bei neutraler Reaktion und 38° unter Zusatz von kleinen Mengen Blausäure geschüttelt, bis das Methylglyoxal verschwunden war. Bei Zugabe von Phenylhydrazin fiel dann bei Zimmer-Temperatur ein Niederschlag, der mit Natriumcarbonat in einen sauren und einen nicht-sauren Teil zerlegt werden konnte.

Zur Analyse wurde der saure Teil aus Alkohol umkrystallisiert und bei 60° im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

3.512 mg Subst.: 7.841 mg CO₂, 1.667 mg H₂O, C 60.89, H 5.31. — 3.736 mg Subst.: 8.334 mg CO₂, 1.839 mg H₂O, C 60.84, H 5.51. — 4.449 mg Subst.: 0.604 ccm N (19.6°, 757 mm), N 15.78. — 4.326 mg Subst.: 0.594 ccm N (19.8°, 758 mm), N 15.97.

Ber. für C₉H₁₀N₂O₄: C 60.7, H 5.62, N 15.73. Gef. (im Mittel): C 60.87, H 5.41, N 15.88.

Die Substanz schmilzt bei 189° (unkorr.). Der Misch-Schmp. mit dem Phenylhydrazon der Brenztraubensäure gibt keine Depression.

¹⁾ National Research Council Fellow in Biochemistry.

²⁾ O. Meyerhof, *Biochem. Ztschr.* **159**, 432 [1925].

³⁾ *Journ. biol. Chem.* **77**, 359 [1928].

⁴⁾ *B.* **62**, 854 [1929].

Der nicht-saure Teil wurde aus Pyridin-Äther umkrystallisiert und bei Zimmer-Temperatur im Hochvakuum getrocknet.

4.167 mg Sbst.: 10.061 mg CO₂, 2.474 mg H₂O, C 65.85, H 6.64. — 3.532 mg Sbst.: 8.515 mg CO₂, 2.084 mg H₂O, C 65.75, H 6.60. — 3.445 mg Sbst.: 0.496 ccm N (21.2°, 768 mm), N 16.88. — 3.728 mg Sbst.: 0.548 ccm N (23°, 769 mm), N 17.15.

Ber. für C₁₈H₂₂N₄O₂: C 66.3, H 6.75, N 17.18. Gef. (im Mittel): C 65.80, H 6.62, N 17.02.

Die Substanz schmilzt bei 163° (unkorr.). Das Hydrazon des Milchsäurealdehyds schmilzt bei 93°⁵⁾, das Hydrazon des Acetols bei 98°⁵⁾. Eine Molekulargewichts-Bestimmung (Siedepunkts-Erhöhung von Aceton) ergab 392, während für C₁₈H₂₂N₄O₂ M = 326 berechnet ist.

Es sind also die Endprodukte der Reaktion Brenztraubensäure und ein Kondensationsprodukt, das keine Säure ist. Die Reaktion ist nahezu vollständig. Aus 1 g Methyl-glyoxal erhielt ich 0.9 g Phenylsazon des nicht-sauren Teils und 0.7 g Phenyl-hydrazon der Brenztraubensäure. Die Brenztraubensäure wurde auch quantitativ mit Hilfe der Neubergschen Carboxylase bestimmt, wobei sich zeigte, daß etwa 1/2 Mol. Brenztraubensäure pro Mol. Methyl-glyoxal entsteht.

Die Beobachtungen zeigen, daß die Primärreaktion eine Cannizzaro-Reaktion ist, und daß dieser eine Benzoin-Kondensation oder Polymerisation des reduzierten Produktes folgt.

Hrn. Prof. Lautenschläger von der I.-G. Farbenindustrie, Höchst, möchte ich auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung einer größeren Menge von Dioxy-aceton meinen besten Dank aussprechen.

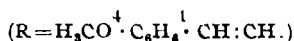
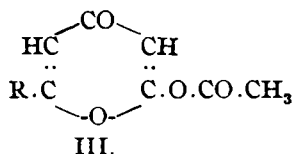
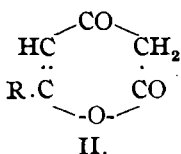
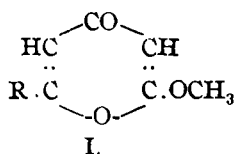
161. W. Borsche und B. K. Blount:

Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, XII. Mitteil.: Über Yangonalacton und Triacetsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. April 1932.)

Die Synthese des Yangonins, C₁₅H₁₄O₄ (I), über die Borsche und Bodenstein in der IX. Mitteilung¹⁾ dieser Reihe berichtet haben, führt über das Yangonalacton, C₁₄H₁₂O₄ (II), das präparativ am bequemsten aus Yangonin bzw. aus Yangonasäure, C₁₄H₁₄O₅, durch Kochen mit Acetanhydrid und Entacetylieren des so erhaltenen O-Acetyl-yangonalactons, C₁₆H₁₄O₆ (III), gewonnen wird.



⁵⁾ A. Wohl, B. 41, 3599 [1908].

¹⁾ B. 62, 2515 [1929].