

453. Rudolf Weidenhagen und Hans Wegner: Über die hydrierende Spaltung von Saccharose (Vorläufige Mitteil.*).

[Aus d. Biochem. Abteil. d. Instituts für Zucker-Industrie,
Landwirtschaftl. Fakultät d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. November 1938.)

Über die Einwirkung von katalytisch erregtem Wasserstoff auf wäßrige Saccharose-Lösungen liegen bereits eine Reihe von Untersuchungen vor, die zum Teil zwecks Erkundung des Reaktionsverlaufs, zum Teil im Hinblick auf die entstehenden Reaktionsprodukte angestellt worden sind¹⁾. Als solche wurden Äthylenglykol, Propylenglykol, Glycerin neben höheren Polyalkoholen isoliert. Ihre Entstehung wurde im allgemeinen so gedeutet, daß zunächst die intermediär durch Hydrolyse des Rohrzuckers gebildeten Monosaccharide zu den entsprechenden Hexiten reduziert werden, welche dann ihrerseits, sozusagen in einer „Crack-Reaktion“, größtenteils in Produkte mit niedriger Kohlenstoffzahl übergehen. Die dabei angewandten Temperaturen und Wasserstoff-Drucke bewegten sich zwischen 130 und 300° bzw. 50 und 300 Atmosphären.

Im gewissen Gegensatz zu dieser Auffassung befindet sich die Deutung des Reaktionsverlaufs, die O. Schmidt²⁾ der katalytischen Hydrierung der Hexite selbst gibt. Danach sollen hier wieder die Monosaccharide als Zwischenprodukte auftreten, deren Bildung durch die dehydrierende Wirkung des Katalysators bei der in diesem Falle angewandten Temperatur von 200—250° erklärt wird, und die dann direkt den Zerfall in C₃-Körper erleiden sollen.

Daneben finden sich aber, besonders in Patentbeschreibungen, eine Reihe weiterer Erklärungen und Vorstellungen.

Ein eindeutiges Bild der hydrierenden Spaltung, insbesondere der Saccharose, ist aus dem bisherigen Schrifttum jedenfalls nicht zu gewinnen. Da diese Reaktion aber in vieler Beziehung Interesse beanspruchen kann, haben wir sie einer erneuten Bearbeitung unterzogen und dabei, wie wir glauben, einige grundsätzliche Feststellungen gemacht.

Wir gingen von dem Standpunkt aus, die katalytische Hydrierung lediglich als eine Art „Abfang-Reaktion“ anzusehen und die Bedingungen für den Zerfall des Zuckers in Wasserstoff verbrauchende Produkte möglichst milde zu halten. Aus diesem Grunde wurde zunächst die Wasserstoff-Aufnahme einer wäßrigen Saccharose-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur bei Gegenwart eines hochaktiven Nickel-Katalysators gemessen. Diese beginnt mit einiger Geschwindigkeit erst bei 170—180°. Sie nimmt dann den aus dem Diagramm ersichtlichen charakteristischen Verlauf.

Zuerst findet eine äußerst rasche Wasserstoffaufnahme statt, die nach dem der Kurve zugrunde liegenden Versuch in etwa 2 Stdn. beendet ist. Die weitere Hydrierung erfolgt dann sehr langsam und ist praktisch nicht

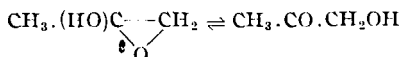
*) Die ausführliche Arbeit, in der auch die Literatur eingehender behandelt ist, wird demnächst in der Ztschr. Wirtschaftsgruppe Zuckerind. veröffentlicht werden.

¹⁾ W. H. Zartman u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4559 [1933]; K. Yoshikawa, C. **1935** I, 902; Jap. Pat. 106376; T. Tanno, Bull. chem. Soc. Japan **11**, 204 [1936] (C. **1937** I, 1155); I.-G. Farbenindustrie A.-G., Dtsch. Reichs-Pat. 541362, 544666, 524101, Österr. Pat. 128358, Amer. Pat. 1915431, Engl. Pat. 299373, Franz. Pat. 662874, 739951; E. I. du Pont Comp., Amer. Pat. 1963997, 2004135; Engl. Pat. 430576; Assoc. of Amer. Soap and Glycerin Prod., Franz. Pat. 816952.

²⁾ Ztschr. physik. Chem. **159**, 337 [1932]; Dtsch. Reichs-Pat. 524101.

zu Ende zu bringen. Stets finden sich darauf in der Reaktionslösung, die frei von Saccharose und Monosacchariden ist, reichliche Mengen einer Substanz, die Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte stark reduziert und mit Wasserdämpfen flüchtig ist³⁾. Der fragliche Körper konnte als Acetol⁴⁾ identifiziert werden. Seine Bildung ist nur möglich, wenn man Methylglyoxal als Zwischenprodukt annimmt. In Übereinstimmung damit wurde bei der Druckerhitzung einer wäßrigen Saccharose-Lösung Methylglyoxal nachgewiesen. In der Tat liegt der Umkehrpunkt unserer Wasserstoffkurve (s. o.) gerade an der Stelle, wo von dem System 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden sind, was der theoretischen Wasserstoff-Menge für die Reduktion von 4 Mol. Methylglyoxal (aus 1 Mol. Saccharose) zu Acetol entspricht.

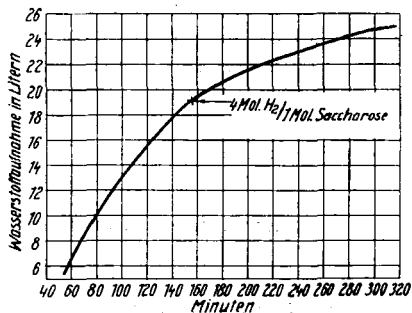
Es war jetzt noch zu klären, warum das reaktionsfähige Acetol nicht weiter zum Propylenglykol hydriert wird. Bereits Orthner und Gerisch⁵⁾ haben darauf hingewiesen, daß Methylglyoxal nicht über die Acetol-Stufe hinaus hydriert werden kann. Wir fanden, daß hierfür alkalische Reaktion notwendig ist. Der Grund dafür dürfte darin zu suchen sein, daß Acetol in neutraler und saurer Lösung nicht in der reaktiven Oxyketon-Form, sondern in der desmotropen Äthylenoxyd-Form⁶⁾ vorliegt, die der Hydrierung nicht zugänglich ist. Bei Gegenwart von Alkali tritt aber sofort die Umwandlung in die Oxo-Form ein, die sich nun katalytisch quantitativ zu Propylenglykol hydrieren läßt.



Hiermit hängt offenbar zusammen, daß die Reduktion des Acetols durch alkalische Mittel (Natriumamalgam) bereits viel früher durchgeführt wurde⁶⁾. — Wir beabsichtigen, unseren Befund auch bei anderen 1.2-Oxy-oxo-Verbindungen auszuwerten.

Der zweite, flache Teil unserer Hydrierungskurve deutet allerdings darauf hin, daß Acetol unter den gewählten Versuchsbedingungen auch in neutraler Lösung nicht ganz indifferent gegen katalytisch erregten Wasserstoff ist, sondern mit diesem, wenn auch äußerst langsam, weiter reagiert.

Der Versuch, auf Grund dieser Ergebnisse die hydrierende Spaltung der Saccharose von vornherein in alkalischem Milieu (Calciumhydroxyd) durchzuführen und damit in einheitlichem Reaktionsverlauf zum Propylenglykol



Verlauf der katalytischen Druck-Hydrierung von Saccharose.

³⁾ Vielleicht ist es darauf zurückzuführen, daß das Oxyketon an dieser Stelle bisher übersehen wurde. ⁴⁾ A. Emmerling u. R. Wagner, A. 204, 27 [1880].

⁵⁾ Biochem. Ztschr. 259, 33 [1933]; vergl. dazu jedoch die phytochemisch durch gärende Hefe bewirkte Reduktion des Acetols zu Propylenglykol. E. Färber u. F. F. Nord, Biochem. Ztschr. 112, 313 [1920].

⁶⁾ A. Kling, Compt. rend. Acad. Sciences 135, 970 [1902]. Auch Oxydationsmittel greifen das Acetol in alkalischer Lösung bedeutend schneller an als in neutraler oder saurer. W. L. Evans u. O. I. Hoover, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1730 [1922]; W. Denis, C. 1908 I, 346.

Menge aufgenommen worden ist, was dem Umkehrpunkt unserer Hydrierungskurve entspricht. Hier unterbricht man die Reaktion, destilliert das gebildete Acetol ab und hydriert jetzt nach Zusatz von Alkali (am besten Calciumhydroxyd) zu Ende. Die zweite Hydrierungs-Stufe ohne vorherige Isolierung des Acetols der ersten nach Alkali-Zugabe direkt folgen zu lassen, hat sich bisher nicht bewährt; offenbar stören Nebenprodukte den glatten Reaktionsverlauf.

Vergleicht man abschließend unsere Ergebnisse mit den bisher im Schrifttum niedergelegten, so ergibt sich vor allem im Hinblick auf die Deutung des Reaktionsverlaufs ein grundsätzlicher Unterschied. Während bisher die einleitende Umwandlung der Saccharose in der Reaktionsfolge Disaccharid \rightarrow Monosaccharid \rightarrow Hexit gesehen wurde, haben wir festgestellt, daß die erste Stufe einen einfachen Zerfall der intermediär entstandenen Monosaccharide in Methylglyoxal darstellt, wobei als Zwischenstufe wohl die C_3 -Zucker anzunehmen sind. Daß tatsächlich keine Hexite auftreten, konnte dadurch sichergestellt werden, daß diese unter unseren Versuchsbedingungen weder Zerfall noch Wasserstoff-Aufnahme zeigten, sondern unverändert wiedergewonnen wurden. Die Zweistufigkeit des Reaktionsverlaufs besteht aber auch bei uns, allerdings in einer ganz anderen Richtung. Nach der bisher vertretenen Ansicht sollte die zweite Reaktionsstufe wegen der zu bewirkenden Cracking durch eine Verschärfung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur eingeleitet werden. Auf Grund unserer Befunde ergibt sie sich als eine einfache Weiterhydrierung eines einheitlichen wohldefinierten Zwischenprodukts unter bestimmten, gemilderten Reaktionsbedingungen. In den bisherigen Untersuchungen war also der wahre Reaktionsverlauf durch übersteigerte Reaktionsbedingungen unkenntlich geworden.

Bei der ganzen Frage spielt natürlich die Leistungsfähigkeit des Katalysators eine wesentliche Rolle. Bisher wurden nur 2 verschiedene, mit Chrom bzw. Molybdän aktivierte Nickel-Katalysatoren benutzt. Wir sind damit beschäftigt, die Wirkung weiterer Katalysatoren, besonders unter Heranziehung anderer Vertreter der Kohlehydrate, zu studieren.

Beschreibung der Versuche.

Hydrierende Spaltung von Saccharose.

a) Druckhydrierung in neutraler Lösung zum Acetol: Die Lösung von 68.4 g Saccharose in 750 ccm Wasser wurde mit 10 g Nickel-Molybdän-Katalysator versetzt und im Rührautoklaven unter 50 Atmosphären Wasserstoff-Druck gebracht (Vol. des Gasraumes = 750 ccm):

Zeit in Min.	Temperatur	abgeles. Druck in Atmosphären	Wasserstoff-Aufnahme in l
0	20°	50	—
20	150°	70	—
30	180°	77.5	3
45	184°	69	7.5
60	180°	56	13.5
75	172°	48	16.5
90	180°	44	19
105	180°	40	21

Bei diesem Stand wurde die Hydrierung unterbrochen und der Autoklav rasch abgekühlt. Druckabnahme 28.5 Atmosphären = 21.5 l (ber. für maxim. Acetol-Ausbeute 19.4 l Wasserstoff = 4 Mol. auf 1 Mol. Saccharose). Im Gasraum waren reichliche Mengen Kohlensäure nachzuweisen. Die vom Katalysator befreite, nur schwach gefärbte Reaktionslösung zeigte starke Kaltreduktion gegen Fehlingsche Lösung; sie wurde zur Abtrennung des gebildeten Acetols im Vak. vollständig eingedampft und das ganz farblose Destillat zum Liter aufgefüllt.

Bertrand-Best.⁹⁾ (Destillat):

- 1 ccm des Destillats = 39.5 mg Kupfer = 30.5 mg Acetol.
- Gesamtmenge in 1 l Destillat = 30.5 g Acetol.

b) Druckhydrierung des Acetols in alkalischer Lösung zum Propylenglykol: Die wäßrige Acetol-Lösung wurde nach Zugabe von 10 g Ca(OH)_2 und 5 g Nickel-Chrom-Katalysator im Rührautoklaven unter 50 Atmosphären Wasserstoff-Druck gesetzt (Vol. des Gasraumes 500 ccm) und 2 Stdn. bei 80° gehalten. Druckabnahme (nach dem Abkühlen gemessen) 18 Atmosphären = 9 l (ber. 10 l).

Die Reaktionslösung wurde vom Katalysator und überschüss. Kalk abfiltriert und anschließend zur Entfernung des gelösten Calciumhydroxyds in der Hitze mit Kohlensäure gesättigt. Das wasserhelle Filtrat wies keine Kalt- und Heiß-Reduktion mehr auf. Nach dem Eindampfen im Vak. hinterblieben 25 g rohes Propylenglykol als viscosa Flüssigkeit. Durch Vakuum-Destillation wurde ein vollkommen farbloses Produkt vom Sdp.₁₂ 82° und n_{20} : 1.4348 erhalten.

5.130 mg Sbst.: 8.755 mg CO_2 , 4.810 mg H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (74.05). Ber. C 47.33, H 10.60. Gef. C 47.06, H 10.67.

⁹⁾ Die Bertrand-Tabelle für Acetol, die neu aufgestellt werden mußte, findet sich in der Haupt-Arbeit (Ztschr. Wirtschaftsgruppe Zuckerind.).

Berichtigung.

Jahrg. 71 [1938], Heft 8, S. 1586, Fußnote ⁶⁾, lies „B. 69, 2311 [1936]“ statt „B. 96, 2311 [1936]“.