

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues.

V. Mitteilung:

Titanometrische Bestimmung einiger Abbauprodukte.

Von

F. Ludwig, E. Waldmann und V. Prey.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 15. Juli 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 16. Okt. 1952.)

Wie wir schon berichteten, kann Methylglyoxal mit Titantrichlorid quantitativ erfaßt werden, wobei pro 1 Mol Methylglyoxal 2 Mole Titantrichlorid verbraucht werden¹.

Um Einblick in die Reduktionswirkung des Titantrichlorids zu erhalten, wurde präparativ eine größere Menge Methylglyoxal mit zirka 20%igem Überschuß an Titantrichlorid in derselben Weise wie beim Titrationsvorgang behandelt. Das Reduktionsprodukt wurde mit Äther erschöpfend extrahiert, aus diesem mit Wasser ausgeschüttelt und mit Semicarbazid als Semicarbazon gefällt. Bei der fraktionierten Kristallisation des Semicarbazons zeigten alle Kristallisate einen Schmp. von 247° C entsprechend dem Schmp. des Milchsäurealdehydsemicarbazons²; auch der Mischschmp. mit dem Semicarbazon eines synthetisierten Milchsäurealdehyds zeigte keine Depression. Damit konnte gezeigt werden, daß durch Titantrichlorid die Ketogruppe des Methylglyoxals reduziert wurde.

Es sollte daher untersucht werden, ob auch andere Dicarbonylverbindungen, Oxyaldehyde, Oxyketone sowie Ketokarbonsäuren mit Titantrichlorid quantitativ reduziert werden können.

Schon früher wurde von *I. B. Conand* und *H. B. Cutter*³ versucht, Carbonylverbindungen mit Chrom- und Vanadinsalzen zu reduzieren. Unsere eigenen Versuche zeigten, daß unter den verschiedenen Dicarbonyl-

¹ *V. Prey, E. Waldmann und F. Ludwig*, *Mh. Chem.* 82, 1022 (1951).

² *R. Goto*, *Bull. chem. Soc. Japan* 15, 103 (1940).

³ *J. Amer. chem. Soc.* 48, 1026 (1926).

verbindungen u. a. Phenylglyoxal, Glyoxal, Benzil, Diacetyl usw. durch Titantrichlorid reduziert werden.

Von den für uns interessanten Bruchstücken des alkalischen Zuckerabbaues konnten neben Methylglyoxal auch Dioxyaceton und Brenztraubensäure quantitativ mit Titantrichlorid reduziert werden.

Daraus ergeben sich verschiedene interessante Möglichkeiten. So können Dioxyaceton und Methylglyoxal rasch nebeneinander quantitativ bestimmt werden. Wie schon andere Autoren⁴ beschrieben haben, geht Dioxyaceton beim Erhitzen in saurem Medium in Methylglyoxal über, das gleiche geschieht beim Kochen in der salzsauren Titanchloridlösung.

Zuerst wird also die Summe beider Stoffe durch Reduktion mit Titantrichlorid ermittelt. In einer zweiten Probe wird das Methylglyoxal als Bis-*m*-nitrobenzhydrazon¹ bestimmt. Aus der Summe der beiden Stoffe weniger der Menge Methylglyoxal ergibt sich die Menge Dioxyaceton.

Weit wichtiger ist die Möglichkeit der quantitativen Erfassung der Brenztraubensäure neben Milchsäure in Gemischen; solche Gemische können bei experimentellen Untersuchungen über das Verhalten intermediärer Zuckerabbauprodukte im Stoffwechsel vorliegen. Unter den vielen Vorschlägen zur Trennung der beiden Säuren sind die Methode von *G. Embden* und *M. Oppenheimer*⁵ in ihrer Verbesserung von *L. Csapski*⁶ zu erwähnen, die Methode nach *E. Simon* und *C. Neuberg*⁷ mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin oder mit *p*-Bromphenylhydrazin⁸ sowie die jodometrische Bestimmung nach *F. P. Clift* und *R. P. Cook*⁹.

Gegenüber allen diesen Methoden zeichnet sich die vorliegende titanometrische durch Einfachheit und vor allem durch die Schnelligkeit der Durchführung aus; eine Bestimmung beider Komponenten dauert längstens 15 Min.

Zuerst wird die Summe der beiden Säuren potentiometrisch mit 0,01 n KOH ermittelt. Dann wird die Brenztraubensäure titanometrisch bestimmt, die Milchsäure ergibt sich aus der Summe der beiden Säuren abzüglich der Brenztraubensäure.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß der Gehalt an Brenztraubensäure auch bei einem großen Überschuß an Milchsäure durch diese Methode genau ermittelt werden kann.

⁴ *C. Neuberg* und Mitarbeiter, *Biochem. Z.* **83**, 262 (1917).

⁵ *Biochem. Z.* **55**, 340 (1913).

⁶ *Biochem. Z.* **71**, 167 (1915).

⁷ *Biochem. Z.* **232**, 479 (1930).

⁸ *E. Simon* und *L. Plaux*, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **6**, 480 (1924).

⁹ *Biochem. J.* **26**, 1788 (1932).

Experimenteller Teil.

Bei der Durchführung der Titrationsen mit Titantrichlorid-Lösungen wurde die übliche Anordnung benützt und sowohl das Vorratsgefäß des Titers als auch der Titrierkolben unter CO_2 -Atmosphäre gehalten.

Zusätzlich wurde zwischen Vorratsbehälter und Bürette ein Reduktor eingeschaltet. Dieser bestand aus einem Glaszylinder, der mit 50%igem Kadmiumamalgam gefüllt war. Beim Durchtropfen (2 Tropfen pro Sek.) des Titers aus der Vorratsflasche in die Bürette tritt Reduktion von etwa in der Vorratsflasche gebildetem Titantrichlorid in Trichlorid ein. Man kann auf diese Weise den Titer längere Zeit konstant halten.

Bestimmung von Dioxyaceton.

In den nach der in der Titanometrie üblichen Weise vorbereiteten Titrierkolben werden 60 ccm 3,7%ige Salzsäure gebracht und ein gemessener Überschuß von Titantrichlorid zugegeben. Sobald der Kolbeninhalt zu kochen beginnt, wird die Dioxyacetonlösung zufließen gelassen, 5 Min. gekocht, abgekühlt und mit Ferriammonsulfat gegen Ammonrhodanid zurücktitriert (1 g TiCl_3 entspricht 0,2916 g Dioxyaceton).

ccm Dioxyaceton	Verbrauch g TiCl_3	Ermittelter Gehalt g/ccm	Wahrer Gehalt g/ccm
10	0,1056	3,06	3,10
10	0,1083	3,16	3,10
10	0,1070	3,12	3,10

Bestimmung der Brenztraubensäure.

Die Bestimmung der Brenztraubensäure mit Titantrichlorid geschieht in der gleichen Weise wie oben bei Methylglyoxal und Dioxyaceton beschrieben.

Je 1 ccm einer Brenztraubensäure-Lösung mit einem Gehalt von 0,031 g pro ccm wurden eingesetzt:

	Verbrauch g TiCl_3 pro 1 ccm	Entspricht g Brenztraubensäure
a)	0,1631	0,0310
b)	0,1642	0,0312
c)	0,1627	0,0309

Da die Reduktion der Brenztraubensäure dimolekular verläuft³, verbrauchen 2 Mole Brenztraubensäure 6 Mole Titantrichlorid, 1 g Titantrichlorid entspricht daher 0,19 g Brenztraubensäure.

Bestimmung von Brenztraubensäure neben Milchsäure.

Das Gemisch beider Säuren wird in einem durch CO_2 sauerstofffrei gemachten Titrierkolben einpipettiert, 60 ccm 3,7%ige Salzsäure zugegeben, unter dauerndem Durchleiten von CO_2 ein gemessener Überschuß an 1- bis $1\frac{1}{2}$ %iger Titantrichloridlösung zufließen gelassen und 5 Min. gekocht. Nach

dem raschen Abkühlen wird mit einer Ferriammoniumsulfatlösung bekannten Eisengehaltes der Überschuß an Titantrichlorid mit Ammonrhodanid als Indikator zurücktitriert.

ccm Brenztraubensäure-Lsg.	ccm Milchsäure-Lsg.	Verbrauch g TiCl_3	Entspricht g Brenztraubensäure
1	1	0,1652	0,0314
1	1	0,1616	0,0307
1	5	0,1668	0,0317
1	5	0,1642	0,0312
1	10	0,1616	0,0307
1	10	0,1648	0,0313

Gehalt an Brenztraubensäure: 0,031 g/ccm.

Gehalt an Milchsäure: 0,050 g/ccm.