

Zur Kenntnis des alkalischen Zuckerabbaues*.

II. Mitteilung.

Von

V. Prey und E. Waldmann.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Dez. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In unserer vorhergehenden Veröffentlichung¹ berichteten wir einige Ergebnisse über die Einwirkung von Alkalilösungen auf Glucose. Wir wiesen dabei auf die Arbeiten von *Evans* und Mitarbeiter² hin, die den alkalischen Zuckerabbau in Anwesenheit von Phenylhydrazin studierten und sprachen die Vermutung aus, daß hierbei nicht unbedingt der Zucker für sich, sondern vielleicht schon Phenylhydrazin-Kondensationsprodukte des Zuckers mit dem Alkali in Reaktion treten. Dadurch konnte *Evans* scheinbar das Auftreten größerer Mengen Methylglyoxal als Phenylsazon feststellen, während durch unsere unter den gewählten Bedingungen vorgenommenen Extraktionsversuche keine Spur von Methylglyoxal nachgewiesen werden konnte.

Wir setzten unsere Versuche über den alkalischen Zuckerabbau bei gleichzeitiger Extraktion des Reaktionsgemisches fort, wobei wir die $n/1$ KOH durch $n/10$ und $n/100$ KOH ersetzten. Als Extraktionsmittel wurde bei 36° wieder Äther verwendet, bei 70° und 90° Toluol, nachdem sich gezeigt hatte, daß dieses in der Wärme Methylglyoxal und Acetol gut löst.

Wir fanden, daß bei keinem der Extraktionsversuche unter Verwendung von $n/1$, $n/10$, $n/100$ KOH und Temperaturen von 36° , 70° und 90° Methylglyoxal als *m*-Nitrobenzosazon (Bis-*m*-nitrobenzhydrazon) erfaßt werden konnte. Ließen wir Methylglyoxal während des Versuches

* Herrn Prof. Dr. A. Zinke zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *E. Waldmann* und *V. Prey*, *Mh. Chem.* **82**, 856 (1951).

² *W. L. Evans* und Mitarbeiter, *J. Amer. chem. Soc.* **47**, 3085, 3098, 3102 (1925); **48**, 2665 (1926); **52**, 3680 (1930); **53**, 4384 (1931).

zum Reaktionsgemisch zutropfen, so konnte in allen Fällen im Extrakt Methylglyoxal im Ausmaße von 3 bis 5% der zutropften Menge einwandfrei als m-Nitrobenzosazon erhalten werden. Der größere Teil des Methylglyoxals geht scheinbar durch die Einwirkung des Alkali verloren.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit n/1 KOH konnte bei allen weiteren Untersuchungen mit n/10 und n/100 KOH bei 36°, 70° und 90° eine Jodoform bildende Substanz festgestellt werden, die die Reaktion nach *Baudisch*³ gibt und von uns vorläufig als Acetol angesprochen wurde.

Wurde Acetol bei den Versuchen unter den angeführten Bedingungen dem Reaktionsgemisch zutropft, so konnte es ebenfalls nur zu einem mäßigen Anteil, 4 bis 14% der eingesetzten Menge im Extrakt, analytisch⁴ erfaßt werden.

Für die Untersuchungen des alkalischen Zuckerabbaues bei 100° und normalem Druck ist die Extraktionsmethode nicht mehr anwendbar und wir benützten daher die auch von vielen anderen Forschern vorgeschlagene Wasserdampfdestillation, um die flüchtigen Bruchstücke zu isolieren. Glucose in n/1 KOH ergab, wie erwartet, im Destillat weder Methylglyoxal noch Acetol, aber eine jodverbrauchende Substanz. Wurde an Stelle von n/1 KOH n/10 und n/100 KOH verwendet, so konnte im Destillat einwandfrei Methylglyoxal als m-Nitrobenzosazon im Ausmaße von 0,05 bis 0,08% der verwendeten Glucose festgestellt werden; auch das Vorhandensein von Acetol wurde durch die Reaktion nach *Baudisch* nachgewiesen.

Der alkalische Abbau der Glucose verläuft nach den derzeitigen Ansichten unter Bildung kleinerer Bruchstücke wie Dioxyaceton, Glycerinaldehyd, Methylglyoxal, Acetol usw., die während des Abbaues verschiedentlich noch weiter verändert werden. Es war daher naheliegend, auch diese Stoffe in den Bereich unserer Untersuchungen mit einzu beziehen, wie dies schon von anderer Seite, z. B. von *Evans*, begonnen wurde.

Aus den bis jetzt durchgeführten Destillationsversuchen wäßriger Lösungen in Anwesenheit von Alkali geht hervor, daß aus den bisher von uns untersuchten Stoffen, nämlich Methylglyoxal, Acetol, Dioxyaceton und Glycerinaldehyd, in den Destillaten immer Methylglyoxal oder Acetol, meist aber beide gefunden werden konnten.

Interessant ist dabei, daß bei der Destillation von Glucose unter denselben Bedingungen prozentuell viel mehr Acetol im Destillat vorhanden ist als bei der Destillation von Methylglyoxal, Dioxyaceton oder Glycerinaldehyd entsteht. Die Versuche werden von uns fortgesetzt.

³ J. Amer. chem. Soc. 44, 1585 (1922).

⁴ F. Fischler und R. Böttner, Z. analyt. Chem. 74, 28 (1928). — R. Nodzu, Bull. chem. Soc. Japan 10, 122 (1935).

Extraktionsversuche.

Nr.	Im Reaktionsgefäß	Zugetropf	Zeit Stdn.	Temp. °C	Extr. mittel	% Methyl- glyox.	% Acetol	Bau- disch	ccm n/10 Jod
1	25 ccm n/1 KOH	2 g Glucose in 25 ccm Wasser	6	36	Äther	0	0	0	—
2	25 ccm n/10 KOH	wie oben	6	36	„	0	0,93	+	—
3	25 ccm n/100 KOH	wie oben	6	36	„	0	0,77	+	—
4	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0	6	70	Toluol	0	0	0	3,7
5	wie oben	0	6	70	„	0	0	0	3,5
6	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0	6	70	„	0	0,34	+	7,5
7	wie oben	0	6	70	„	0	0,45	+	9,8
8	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0	6	70	„	0	0,1	+	1,8
9	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0	6	90	„	0	0	0	6,7
10	wie oben	0	6	90	„	0	0	0	6,1
11	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0	6	90	„	0	0,27	+	5,8
12	wie oben	0	6	90	„	0	0,29	+	6,3
13	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0	6	90	„	0	0,20	+	4,5
14	wie oben	0	6	90	„	0	0,15	+	3,3
15	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,06 g Methylglyoxal in 50 ccm Wasser	6	70	„	2,03	—	—	—
16	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	wie oben	6	70	„	3,88	—	—	—
17	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	wie oben	6	70	„	2,03	—	—	—
18	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	wie oben	6	90	„	3,6	—	—	—
19	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	wie oben	6	90	„	5,2	—	—	—
20	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	wie oben	6	90	„	4,3	—	—	—
21	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,064 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	6,3	+	—
22	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0,074 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	4,5	+	—
23	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0,493 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	70	„	—	3,9	+	—
24	2 g Glucose in 50 ccm n/1 KOH	0,048 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	5,7	+	—
25	2 g Glucose in 50 ccm n/10 KOH	0,028 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	14,0	+	—
26	2 g Glucose in 50 ccm n/100 KOH	0,069 g Acetol in 50 ccm Wasser	6	90	„	—	7,5	+	—

Destillationsversuche

Nr.	Im Siedekolben vorgelegt	Zugetropft	Zeit i. Stdn. (Destillat ccm)	% Acetol
27	2 g Glucose in 100 ccm n/1 KOH	Wasser	3	—
28	4 g Glucose in 100 ccm n/1 KOH	Wasser	3	—
29	100 ccm n/10 KOH	2 g Glucose in 100 ccm Wasser	1	—
30	100 ccm n/10 KOH	0,1 g Glucose in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
31	2 g Glucose in 100 ccm n/100 KOH	Wasser	3	—

Destillationsversuche mit Methylglyoxal,

Nr.	Im Siedekolben vorgelegt	Zugetropft	Zeit i. Stdn. (Destillat ccm)	% Acetol
32	12,5 g Methylglyoxal in 250 ccm Wasser	Wasser	(3740)	—
33	1,0 g Methylglyoxal in 250 ccm Wasser	Wasser	(1800)	—
34	100 ccm n/10 KOH	0,37 g Methylglyoxal in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
35	100 ccm n/100 KOH	0,48 g Methylglyoxal in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
36	100 ccm Wasser	0,65 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
37	100 ccm n/10 KOH	0,131 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
38	100 ccm n/100 KOH	0,136 g Dioxyaceton in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
39	100 ccm Wasser	0,5 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
40	100 ccm n/10 KOH	0,115 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
41	100 ccm n/100 KOH	0,18 g Glycerinaldehyd in 100 ccm Wasser	1 (100)	—
42	100 ccm n/10 KOH	0,106 g Acetol in 100 ccm Wasser	1 (100)	10,8
43	100 ccm n/100 KOH	0,102 g Acetol in 100 ccm Wasser	1 (100)	($1,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) 11,3

mit Glucose.

Baudisch-Reaktion	Jodverbrauch 1 ccm = $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (% C ₃ -Kette)	% Methylglyoxal	Polarographische Analyse
+	9,9	0	
—	20,2	0	
+	—	0,05	
+	2,0	+	Methylglyoxal = $0,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,7 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	3,4	0,08	

Acetol, Dioxyacetol und Glycerinaldehyd.

Baudisch-Reaktion	Jodverbrauch 1 ccm = $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (% C ₃ -Kette)	% Methylglyoxal	Polarographische Analyse
—	(92,0)	98,0	
—	(93,0)	98,0	
?	15,8	3,9	Methylglyoxal = $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l Acetol = $2,75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	99	$12,8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l 33,0	
+	1,36	0,18	Methylglyoxal und Acetol nachgewiesen
+	1,57	0	Acetol nachgewiesen
+	3,08	+	Methylglyoxal = $2,3 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,6 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	6,9	+	Acetol nachgewiesen
+	2,1	0,9	Acetol und Methylglyoxal nachgewiesen
+	1,58	0	Acetol = $1,1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l
+	15,6	+	Methylglyoxal = $1,8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $1,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l
+	15,6	+	Methylglyoxal = $4,2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l Acetol = $9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l

Experimenteller Teil⁵.

Extraktionsversuche. Für die Versuche mit Äther wurde wieder ein Heißperforator mit einem Fassungsraum des Extraktionsgefäßes von zirka 200 cm verwendet¹. Die Bestimmung des Methylglyoxals erfolgte gravimetrisch mit *m*-Nitrobenzhydrazid⁶, wobei dieses im Siedegeßäß vorgelegt war. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand mit Wasser und 10%iger Essigsäure versetzt, der Niederschlag durch einen gewogenen Sintertiegel filtriert und nacheinander mit 10%iger Essigsäure, heißem Wasser und zum Schluß mit warmem Äthylacetat (mit Methylglyoxal-*m*-nitrobenzosazon in der Wärme gesättigt) gewaschen.

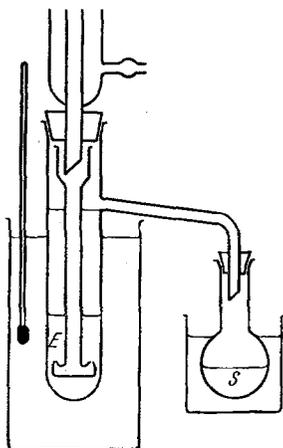


Abb. 1.

Acetol wurde maßanalytisch⁴ als Jodoform bestimmt.

Die weiteren Extraktionsversuche bei 70° und 90° mit Toluol wurden in nebenstehendem Apparat vorgenommen:

Im Extraktionsgefäß *E* waren jeweils 2 g Glucose, gelöst in 50 cm Wasser bzw. $n/1$, $n/10$, $n/100$ KOH. Das Extraktionsgefäß wurde durch ein Wasserbad auf 90° geheizt; perforiert wurde mit 200 cm Toluol. Im Toluol waren 0,2 g *m*-Nitrobenzhydrazid, gelöst. Die Versuchsdauer war 6 Stdn. Nach Beendigung des Versuches wurde die Toluolschicht von der Glucoselösung abtrennt, mit dem Toluol des Siedegeßäßes (*S*) vereinigt und das Toluol im Vak. im Wasserbad abdestilliert. Der Rückstand, das Methylglyoxal-*m*-nitrobenzosazon, wurde in 10%iger Essigsäure aufgenommen, abfiltriert und wie oben aufgearbeitet.

Im Toluoldestillat wurde in einem aliquoten Teil eine *Bardisch*-Reaktion durchgeführt und das Acetol, falls vorhanden, maßanalytisch als Jodoform bestimmt. Bei verschiedenen Versuchen wurde Acetol bzw. Methylglyoxal zugetropft und im Extrakt quantitativ bestimmt.

Destillationsversuche. Als Destillationsapparatur diente ein 500-cm-Rundkolben mit langem Hals, der einen Aufsatz trug, der einerseits ein Destillationsrohr hatte, andererseits einen Tropftrichter, dessen Ausflußrohr bis zirka 5 cm unterhalb des Flüssigkeitsspiegels im Siedekolben reichte. Die Destillation wurde jeweils unter Konstanthalten des Volumens durchgeführt. Es wurde entweder eine gewisse Zeit destilliert oder bis zum Aufhören der Jodoformreaktion, das heißt bis keine jodoformbildende Substanz (Methylglyoxal bzw. Acetol) mehr überging.

Im Destillat wurden Acetol und Methylglyoxal nach derselben Methode wie bei den Extraktionsversuchen ermittelt.

In manchen Fällen wurde auch eine polarographische Untersuchung vorgenommen. Die Aufnahmen wurden in neutralen Lösungen von $n/20$ Tetramethylammoniumbromid unter Zusatz von Polyvinylalkohol als Dämpfer bei 20° C einzelpolarographisch aufgenommen⁷.

⁵ Siehe Diplomarbeit *W. Krzandalsky*, Techn. Hochschule Wien (1951/52).

⁶ *H. A. Spoeher* und *H. H. Strain*, *J. biol. Chemistry* **89**, 503 (1930).

⁷ Darüber wird später berichtet (Dissertation *W. Stoll*).