

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXXI. HEFT 10.

259 Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der *d*-Gluconsäure
in *d*-Arabinose.

BERLIN 1898.

259. Otto Ruff: Ueber die Verwandlung der *d*-Gluconsäure
in *d*-Arabinose.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

Eingegangen am 16. Juni.)

Die HH. C. F. Cross, E. J. Bevan und Claude Smith haben eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Kohlenhydrate bei Gegenwart von Eisen ¹⁾ veröffentlicht, denen zu Folge sie aus den Oxydationsproducten der Glucose mit Phenylhydrazin 10—20 pCt. Osazone und durch Destillation mit Salzsäure 3—4 pCt. Furfurol isolirten. Sie fanden, dass die Furfurol liefernden Substanzen keinen sauren Charakter besitzen, sie fanden jedoch »keinerlei Anzeichen dafür, dass dieselben Pentosen sein könnten«.

¹⁾ Proc. of the Chem. soc. 1914, 115. »The action of hydrogenperoxyde on Carbohydrates in the presence of iron.«

Da diese Versuche sich zum Theil mit den meinen berühren, so sehe ich mich veranlasst, die von mir bei der Oxydation der Gluconsäure erhaltenen Resultate in kurzen Zügen schon jetzt zu veröffentlichen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass auch im Pflanzen-Organismus Hexosen in Pentosen übergehen, unternahm ich es, die Glucose resp. deren erstes, theoretisch mögliches Oxydationsproduct, die Gluconsäure, in Form ihres Calciumsalzes durch basisches Ferriacetat im Sonnenlicht zu oxydiren.

Bei Verwendung von 1 Mol. basischem Ferriacetat (Pharm germ. III) auf 1 Mol. gluconsaures Calcium erhielt ich binnen 4 Tagen unter Entwicklung von Kohlensäure eine dunkelgelbe, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung reducirende Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation eine kleine Menge Ameisensäure isoliren liess. Mit Ferricyankalium vom Eisen möglichst befreit, gab die Flüssigkeit mit Phenylhydrazin erhitzt eine reichliche Fällung von Osazonen, aus denen sich durch Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser eine Fraction vom Schmp. 162–163° isoliren liess, die bei der Analyse auf ein Pentosazon nahe stimmende Zahlen gab:

0.1329 g Sbst.: 20.2 ccm N. (19.5°, 761 mm.)

$C_5H_8O_5(N.NHC_6H_5)_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.41.

In dem Bestreben, die diesem Osazon zu Grunde liegende Pentose zu gewinnen und zugleich das Verfahren so zu gestalten, dass es ein Arbeiten in grösserem Maassstabe gestatten möchte, fand ich zwei Oxydationsmethoden, die mich beide zum *d*-Arabinoseoxim führten, einerseits die Oxydation mit Brom und Bleicarbonat, andererseits diejenige mit Wasserstoffsperoxyd und Eisen, das ich in Form von basischem Ferriacetat verwendete; die milde Wirkung der letzteren Methode hat zuerst Fenton¹⁾ bei der Weinsäure constatirt.

Durch eine Reihe von Versuchen stellte ich fest, dass das grösstmögliche Reductionsvermögen schon bei Verwendung von etwa $\frac{2}{3}$ Atom Sauerstoff auf 1 Mol gluconsaures Calcium erreicht ist und erst bei Verwendung der mehrfachen theoretischen Menge eine Abnahme zeigt. So erhielt ich Lösungen, deren Reductionsvermögen auf 10 g angewendetes gluconsaures Calcium 1.8 resp. 2.8 g Traubenzucker entsprach. Und hieraus gelang es mir, mit Hilfe von Hydroxylamin einen krystallinen Körper zu isoliren, der sich bei weiterer Untersuchung als *d*-Arabinoseoxim erwies. Die Oxydation erfolgte also, zum Theil wenigstens, der Gleichung entsprechend:



Als Zwischenproduct dürfte vielleicht eine Ketonsäure, $COOH.CO.(CH.OH)_3CH_2.OH$, anzunehmen sein, auf die manche Anzeichen

¹⁾ Fenton, H. J. Horstmann, Chem. News 73, 194.

hindeuten zumal ein Product solcher Zusammensetzung bereits von W. Tiemann¹⁾ durch Oxydation der Gluconsäure mit Brom erhalten wurde.

Die Ausbeute an *d*-Arabinoseoxim betrug bis jetzt im Maximum 20 pCt. des gluconsauren Calciums; doch hoffe ich, die Ausbeute noch verbessern zu können.

Diese Versuche, welche mit einfachen Mitteln, wie sie auch den Pflanzen zur Verfügung stehen, einen Abbau der Glucose gestatten, den zuerst Wohl²⁾, allerdings auf etwas weiterem Wege, durchgeführt hat, beabsichtige ich, noch eingehender zu studiren und weiter auszudehnen.

Oxydation des gluconsauren Calciums.

30 g gluconsaures Calcium wurden in 600 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Brom und 100 g Bleicarbonat, die mit 300 ccm Wasser aufgeschlämmt waren, bei gewöhnlicher Temperatur weggestellt. Bei öfterem Umschütteln löste sich das Brom rasch auf und war nach ca. 10 Stunden völlig verschwunden. Das ausgeschiedene Bromblei wurde abfiltrirt, und das gelöste Brom mit Silberoxyd entfernt.

Die so erhaltene Lösung wurde im Vacuum auf ca. 150 ccm eingedampft, mit neutralem Bleiacetat und Bleiessig von den dadurch fällbaren Säuren und dann wieder mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nun im Vacuum zum Syrup eingeengt, aus dem die Essigsäure mit Aether ausgewaschen wurde. Der Syrup wurde in Wasser gelöst und mit einer alkoholischen Hydroxylaminlösung versetzt, die aus 6.0 g Hydroxylaminchlorhydrat bereitet war. Nach einigen Stunden wurde der Ueberschuss an Hydroxylamin durch Quecksilberoxyd zerstört, das Quecksilber wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und die Flüssigkeit von neuem im Vacuum vollständig eingedampft. Der Syrup wurde mit 200 ccm warmem 96-proc. Alkohol aufgenommen, wodurch die noch vorhandenen Calciumsalze grösstentheils entfernt wurden, wieder eingedampft und wieder mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen. Aus dieser Lösung krystallisirte dann das Arabinoseoxim.

Verwendet man statt Brom und Bleicarbonat als Oxydationsmittel auf 30 g gluconsaures Calcium 270 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 1.19 pCt. Sauerstoffgehalt und 6 g der obigen, 5 pCt. Eisen enthaltenden, basischen Ferriacetatlösung, und lässt das Oxydationsgemisch 3 Tage bei ca. 38° stehen, so fällt der grösste Theil des Eisens von selbst aus, und man hat vor der weiteren Verarbeitung der Lösung nur nöthig, durch frisch bereitetes Mangansuperoxydhydrat den Ueberschuss an

¹⁾ Zeitschrift für die Zuckerindustrie des deutschen Reiches 40, 787.

²⁾ Wohl, diese Berichte 26, 720.

Wasserstoffsperoxyd zu zerstören, was in wenigen Stunden geschehen ist, um die Lösung sofort in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeiten zu können. Die Ausbeute betrug bei dieser Art der Oxydation ca. 6 g Rohproduct.

d-Arabinoseoxim.

Das bisher unbekannte Oxim erhielt ich in Form farbloser, prismatischer, mehr oder weniger dicker Blättchen, die sich in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwieriger lösen.

Aus Methylalkohol umkrystallisirt, schmelzen sie bei 138—139° und zersetzen sich bei höherer Temperatur lebhaft, wobei ein deutlicher Geruch nach Blausäure auftritt.

0.1714 g Sbst.: 0.2292 g CO₂ und 0.1020 g H₂O.

0.0987 g Sbst.: 7.35 ccm N (23°, 762 mm).

C₅H₁₁O₅N. Ber. C 36.36, H 6.61, N 8.42.

Gef. » 36.48, » 6.66, » 8.48.

Das Oxim zeigt Multirotation, dreht nach links, und zwar betrug die spezifische Drehung in 8-procentiger wässriger Lösung als Endwerth:

$$[\alpha]_D^{20} = -13.23^{\circ},$$

$$(c = 8.234, d_{20} = 1.0285, l = 100 \text{ mm}),$$

$$\alpha_D = -1.12^{\circ}.$$

Das Oxim giebt mit dem doppelten Gewicht Phenylhydrazin und Essigsäure in 5-procentiger Lösung eine Stunde am Wasserbade erhitzt ein Osazon, das aus Wasser umkrystallisirt bei 159—160° schmilzt, wie dies Scheibler¹⁾ und Kiliani²⁾ u. A. für das *l*-Arabinoseosazon gefunden haben. Wird es aber erst aus Benzol, in welchem es recht schwer löslich ist, und dann aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt es bei 162—163°.

0.1325 g Sbst.: 19.9 ccm N (22°, 762.5 mm).

C₅H₈O₃(N.NH.C₆H₅)₂. Ber. N 17.07. Gef. N 17.07

Des weiteren giebt das Oxim mit *p*-Bromphenylhydrazin in der Kälte ein in kugelförmigen Aggregaten farbloser feiner Nadeln krystallisirendes Hydrazon, das, aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bei 163° schmilzt. Dieses ist nach E. Fischer³⁾ charakteristisch für die Arabinose.

Die genannten Eigenschaften machen es zweifellos, dass hier das Oxim der *d*-Arabinose vorliegt. Ich habe dieselben weiter mit dem *l*-Arabinoseoxim verglichen, das mir Hr. Dr. Wohl gütigst zur Verfügung stellte. Letzteres krystallisirt, aus Methylalkohol vorsichtig

¹⁾ Scheibler, Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 13, 86.

²⁾ Kiliani, diese Berichte 20, 339.

³⁾ E. Fischer, diese Berichte 24, 4214, und 27, 2190.

unkrystallisirt, in denselben Formen und schmilzt gleichfalls bei 138—139°. Es zeigt Multirotation. Die Drehung, die in 8-procentiger Lösung anfangs + 3.85° betrug, sank binnen 24 Stunden auf 1.13° und blieb dann constant. Das spec. Drehungsvermögen betrug dann:

$$[\alpha]_D^{20} = + 13.31^{\circ},$$
$$(c = 8.182, d = 1.0283, l = 100),$$

ein Werth, der mit dem für *d*-Arabinoseoxim erhaltenen ganz gut übereinstimmt.
