

ÜBER DIE KATALYTISCHE HYDRIERUNG VON ROHRZUCKER. I. HYDRIERUNG VON ROHRZUCKER MIT REDUZIERTEM NICKEL ALS KATALYSATOR.

Von Tsuneharu TANNO.

Eingegangen am 2. November 1935. Ausgegeben am 28. März 1936.

Der Zweck dieser Untersuchung war darauf gerichtet, dass die Einwirkung von Hochdruck-Wasserstoff auf dem Rohrzucker selbst [ohne Inversion, d.h. das den Brückensauerstoff enthaltende Rohrzuckermolekül oder α -*D*-Glukopyranosido-*D*-Fruktofuranosid], in Gegenwart von Katalysator, festgestellt würde. Dabei wurden die Bedingungen, die Mechanismen und die Produkten der Reaktion von Wasserstoff auf dem Rohrzuckern versucht. Als Katalysator wurde erst das reduzierte Nickel genommen.

Die Berichte über die katalytische Hydrierung der Disaccharide bei den hohen Temperaturen und Drucken werden erst von Ipatiew⁽¹⁾ und in dieser Zeit von Adkins⁽²⁾ und Yoshikawa⁽³⁾, ausser einigen Patentbeschreibungen⁽⁴⁾,

(1) Wl. Ipatiew, *Ber.*, **45** (1912), 3226.

(2) H. Adkins u. W. H. Zartmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **55** (1933), 4559.

(3) K. Yoshikawa, *Bull. Inst. Phys. Chem. Research, Japan*, **13** (1934), 1045. J.P. 106376 (1934).

(4) C.C. Fowler, U.S.P. 1493623 (1924). I.G. Farbenind., A-G., D.R.P. 541326 (1927); E.P. 299373 (1928); F.P. 622873 (1928).

nur bekannt gemacht. Der Bericht von Adkins und der von Yoshikawa sind im Laufe dieser Arbeit in die Öffentlichkeit gegangen.

Hier berichte ich nur kurz über die Hauptpunkte dieser Versuche und möchte in späteren Zeiten im Detail erklären.

I. Die Wirkung des Hochdruck-Wasserstoffs gegen den Rohrzucker. Der Rohrzucker unter Suspendierung in Dekalin wurde mit dem reduzierten Nickel-Katalysator und etwa 100 Atm. Wasserstoff im Autoklav erhitzt, da zeigt es sich, dass die Wirkung des Wasserstoffs gegen den Rohrzucker, sich in zwei Stufen teilend, sich entwickelt. Nämlich die Wirkung in erster Stufe verläuft bei 155–175° verhältnismässig schnell und ging zum Reaktionsende in einigen Stunden (erste Reaktion), die in zweiter Stufe verläuft bei etwa 225° auffallend langsam und endet nach 20 Stunden (zweite Reaktion).

II. Die erste Reaktion und die Reaktionsprodukte. Bei der ersten Reaktion gibt es zwei Reaktionsfälle. In einem Falle nimmt ein Rohrzuckermolekül etwa drei Wasserstoffmolekülen bei 170–175° bis zum Ende der Reaktion (Reaktion-A), in anderem Falle nimmt es bei 155–160° etwa zwei Wasserstoffmolekülen bis zum Ende der Reaktion (Reaktion-B).

In beiden Reaktionsfällen verändert sich das Anfangsmaterial (Rohrzucker) so genau dass fast kein Rohrzucker so wie reduzierender Zucker im Reaktionsprodukte gefunden werden.

Aus dem Produkte der Reaktion-A oder -B wurden *d*-Mannit und *d*-Sorbit in der gleichen Menge erhalten und die Gesamtmenge dieser beiden Hexiten entsprach der Hälfte des gebrauchten Rohrzuckers.

Aus dem Produkte der Reaktion-A wurde ein neues Methylpentit⁽⁵⁾ d.i. *l*-Gulomethylit, $C_6H_{14}O_5$, Siedp. 182–183°, $[\alpha]_D^{22} = +2.04$ (in Wasser, 2.46%) gefunden.

Bei der Reaktion-B bildet sich kein *l*-Gulomethylit und nach der Abscheidung des Mannits und Sorbits von dem Reaktionsprodukte bleibt eine harzige Substanz hinter, welche schon unter den Bedingungen der Reaktion-B nicht mit Wasserstoff wirksam ist, aber unter den Bedingungen der Reaktion-A durch zweimalige Wirkung von Wasserstoff *l*-Gulomethylit gibt.

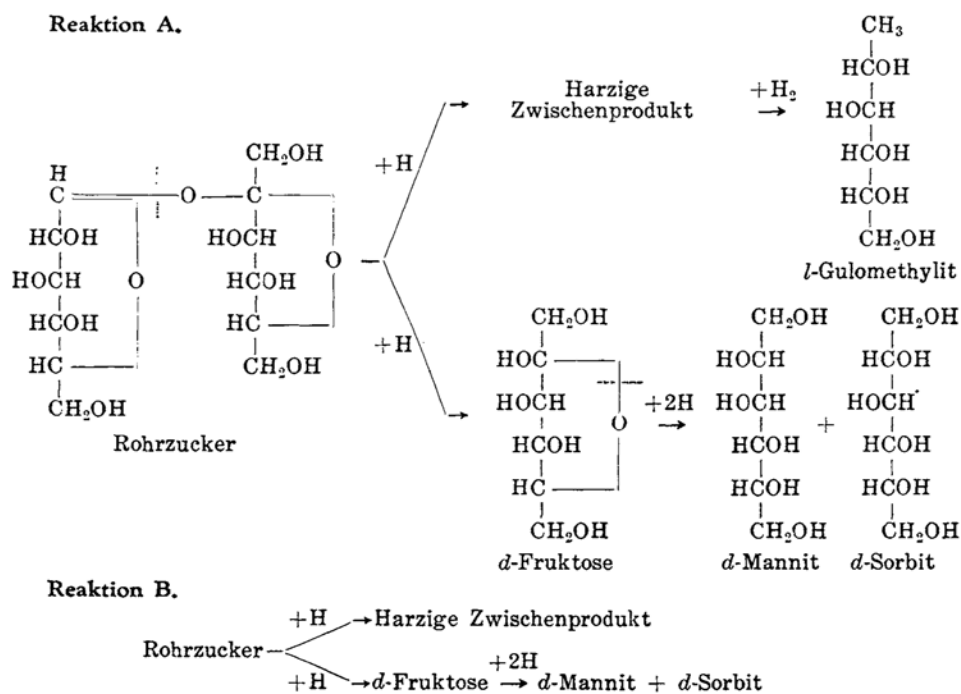
Wenn man den Fruchtzucker unter den Bedingungen der Reaktion-A mit Wasserstoff wirken lässt, so geht die Hydrierung des Fruchtzuckers sehr schnell vonstatten und aus den Produkten dieser Reaktion werden leicht *d*-Mannit und *d*-Sorbit gewonnen, aber es gibt kein *l*-Gulomethylit. Dabei zeigt es sich, dass Gulomethylit nicht aus den Fruktosidradikalen des Rohrzuckermoleküls, sondern aus dem Glukosidradikalen hergestellt worden ist.

(5) E. Votoček u. F. Valentin, *Bull. soc. chim.*, **43** (1928), 216; E. Votoček u. J. Mikšič, *ibid.*, **43** (1928), 220; E. Votoček u. F. Valentin, *Collect. trav. chim. Tchéco.*, **2** (1930), 36; E. Votoček u. V. Kučerenko, *ibid.*, **2** (1930), 47.

Mit anderen Worten, bei der Reaktion-A wirkt ein Rohrzuckermolekül mit etwa drei Wasserstoffmolekülen und dabei werden die gleiche Mengen von *d*-Mannit und *d*-Sorbit (jeder, dem Vierteln der gebrauchten Zuckermengen entsprechend) und *l*-Gulomethylit hergestellt. Aber bei der Reaktion-B, wirkt ein Rohrzuckermolekül mit etwa zwei Wasserstoffmolekülen und dabei entstehen die gleiche Mengen von *d*-Mannit und *d*-Sorbit, wie bei der Reaktion-A, und ein Zwischenprodukt welche unter den Bedingungen von Reaktion-A wieder mit Wasserstoff wirkend *l*-Gulomethylit erzeugen kann.

III. Mechanismus der ersten Reaktion. Von hier gewonnene Experimentalsresultate zeigt es sich, dass der Mechanismus der ersten Reaktion, bei der hydrogenolytische Hydrierung des Rohrzuckers in Anwesenheit von reduzierten Nickel-Katalysator unter der hohen Temperatur und Wasserstoffdrucken, ist wie folgend (Diagramm 1.):

Diagramm 1. Mechanismus der ersten Reaktion.



Diese Resultate zeigen auch, dass die Hydrierung des Rohrzuckers, wie die Fälle seiner Hydrolyse erst an dem Brückensauerstoff und dann an dem Furanring und Pyranring stattgefunden werden, und vielleicht, dass der Furanring leichter als Pyranring gespalten wird.

IV. Darstellung des Katalysators. Da die Herstellungsverfahren des reduzierte Nickel-Katalysators auf seiner Fähigkeit charakteristischen Einfluss ausübt, es wird in besonderer Darstellungsvorrichtung (Fig. 1) vorsichtig hergestellt, um den Katalysator möglichst von einheitlichen Fähigkeiten zu gewinnen.

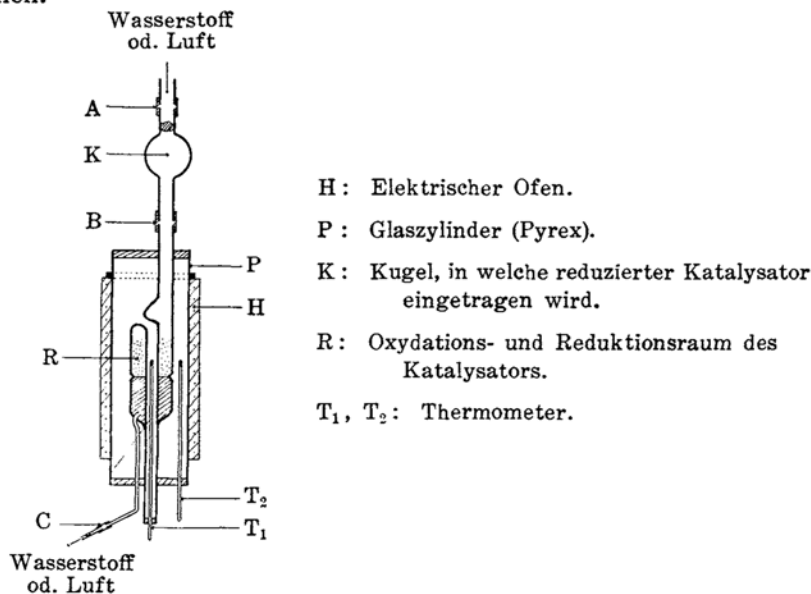


Fig. 1. Darstellungsvorrichtung des Katalysators.

Diese Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator bei der einheitlichen Temperatur oxydiert und reduziert werden kann und der reduzierte Katalysator ohne Berührung nach die Luft und verhältnismässig einfach in Gebrauch gebracht werden kann.

Katalysatorpulver, welche in den Räumen R reduziert worden ist, wird in die Kugel K eingetragen und dann wird sie an beiden Enden (A und B) geschmolzend eingeschlossen. Auf dieser Weise wird der in Glaskugel eingeschlossene, reduzierte Nickel-Katalysator fertiggemacht.

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Majima für die freundlichen Ratschläge und Herrn T. Hara für die eifrigen Hilfen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Institut der Physikalische und Chemische
Untersuchung, Tokio.*

Anmerkung am 17. Februar: Nach nochmaligen Versuche wurde festgestellt dass die als *l*-Gulomethylit betrachtete Flüssigkeit ein Gemisch von Propylenglykol und Glycerin ist.