

243. C. V. Smythe¹⁾: Oxydation von Methyl-glyoxal durch molekularen Sauerstoff bei Gegenwart von Blausäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 27. Juni 1932.)

Setzt man zu einer wäßrigen Lösung von Methyl-glyoxal ($p_H = 7.4$) wenig Blausäure, so verschwindet Methyl-glyoxal, und es entstehen, bei Abschluß von Sauerstoff, Brenztraubensäure und ein Körper, der 6 Atome Kohlenstoff enthält²⁾. Beide Endprodukte werden von molekularem Sauerstoff nicht angegriffen. Es findet also keine Oxydation statt, wenn man Methyl-glyoxal und Blausäure zunächst ohne Sauerstoff reagieren und dann Sauerstoff Zutreten läßt. Schüttelt man dagegen eine wäßrige Lösung von Methyl-glyoxal, während Blausäure auf sie einwirkt, mit Sauerstoff, so wird Sauerstoff verbraucht. Bei geeigneter Anordnung sind dann unter den Endprodukten weder Brenztraubensäure, noch der 6-C-Körper zu finden, sondern im wesentlichen Essigsäure und Kohlensäure.

Aus dem Gesagten ist zu schließen, daß Methyl-glyoxal mit Blausäure eine Verbindung bildet, die leicht oxydierbar ist. Bei Gegenwart von Sauerstoff reagiert Sauerstoff direkt mit dieser Verbindung. Bei Abschluß von Sauerstoff wird die Oxydation bewirkt, indem nicht an Blausäure gebundenes Methyl-glyoxal reduziert wird. Da die Geschwindigkeiten beider Reaktionen von derselben Größenordnung sind, erhält man bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff und freiem Methyl-glyoxal beide Reaktionen nebeneinander. Die Reaktion mit Sauerstoff kann fast quantitativ durch Verwendung eines Überschusses von Blausäure durchgeführt werden.

Bei der Reaktion mit Sauerstoff findet man in den Endlösungen kein Wasserstoffsuperoxyd. Daß trotzdem primär bei der Oxydation Wasserstoffsuperoxyd entsteht, kann man nach Wieland und Rosenfeld³⁾ nachweisen, indem man Cerhydroxyd als Abfangmittel für Wasserstoffsuperoxyd zusetzt. Dann färbt sich der vorher weiße Cerniederschlag gelbrot.

Um die Essigsäure nachzuweisen, wurden 0.6 ccm einer 1.36-mol. Methyl-glyoxal-Lösung⁴⁾ mit 16.4 ccm 0.025-mol. NaHCO_3 und 3.0 ccm 0.5-mol. HCN gemischt. Im Gasraum war 5 % CO_2 in Sauerstoff. Die Lösung wurde 12 Stdn. bei 38° geschüttelt, dann mit Schwefelsäure kongo-sauer gemacht und die Blausäure durch einen kräftigen Luftstrom in 15 Min. ausgetrieben. Durch einen Kontrollversuch wurde festgestellt, daß Essigsäure unter diesen Bedingungen und der entsprechenden Konzentration nicht verloren geht. Aus dieser Lösung wurde die gebildete Säure mit Wasserdampf abdestilliert und in einem Kolben, der einige ccm Wasser enthielt, aufgefangen. Aus dem Destillationsprodukt (500 ccm) wurde die Kohlensäure durch Erhitzen ausgetrieben. Nach dem Abkühlen, wobei die Lösung nicht geschüttelt wurde, wurde die Säure mit 0.2-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titriert. Ein Blindversuch verbrauchte 0.3 ccm 0.1-n. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Nach Abzug dieser Menge wurden im Versuch 7.26 ccm 0.1-n. Säure gefunden. Diese neutralisierte Lösung wurde nun im Vakuum auf 1.0 ccm eingeengt, mit Salpetersäure schwach angesäuert, 0.5 ccm 4.0-mol. AgNO_3 hinzugefügt und der gebildete kristallinische Niederschlag schnell abgesaugt. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure betrug das

¹⁾ National Research Council Fellow in Biochemistry.

²⁾ B. 65, 819 [1932].

³⁾ A. 477, 69 [1930].

⁴⁾ Hergestellt nach H. O. L. Fischer u. L. Feldmann, B. 62, 854 [1929].

Gewicht 98 mg. Dieses Produkt, aus Wasser umkristallisiert und im Hochvakuum bei Zimmer-Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, ergab folgende Analyse:

5.135 mg Sbst.: 2.641 mg CO₂, 0.868 mg H₂O, 3.297 mg Rückstand. — 5.942 mg Sbst.: 3.088 mg CO₂, 1.028 mg H₂O, 3.818 mg Rückstand.

C 14.03, 14.17, H 1.89, 1.94, Ag 64.21, 64.26.

Ber. für C₄H₈O₄Ag: C 14.4, H 1.81, Ag 64.6.

Gef. (im Mittel): „ 14.10, „ 1.92, „ 64.25.

Bei einem manometrischen Versuch verbrauchten 530 cmm Methylglyoxal 670 cmm Sauerstoff, und es entstanden insgesamt 1170 cmm Säure (fixe Säure + Kohlendioxyd). Die berechneten Werte für die Bildung von 1 Mol. Essigsäure sind 530 cmm Sauerstoff und 1060 cmm Säure. Aus dem Sauerstoff-Verbrauch und der Säure-Bildung geht hervor, daß ein Teil des Methylglyoxals weiter als bis zur Essigsäure oxydiert wurde. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Ameisensäure. Die abdestillierte, essigsäurehaltige Lösung reduziert auch Sublimat zu Kalomel. Der Nachweis der Bildung von Ameisensäure wird erschwert, da auch Blausäure allein, wenn sie mit Bicarbonat geschüttelt wird, eine zwar sehr geringe, aber doch wahrnehmbare Menge Ameisensäure ergibt. Bestimmt man die Ameisensäure — nach Jones⁵⁾ — durch Titrieren des Destillationsproduktes mit Permanganat und subtrahiert die nach einem Blindversuch mit Blausäure, aber ohne Methylglyoxal gefundene kleine Menge Ameisensäure, so findet man 0.16 Mole Ameisensäure auf 1 Mol. Methylglyoxal. Mit einer anderen Methode nach Macnair⁶⁾ mittels Kaliumbichromats und Schwefelsäure wurden 0.2 Mole Ameisensäure auf 1 Mol. Methylglyoxal gefunden.

Schüttelt man also Methylglyoxal in Anwesenheit von Sauerstoff mit einem Überschuß von Blausäure, so bilden sich als hauptsächlichste Endprodukte Essigsäure und Kohlendioxyd mit einer geringen Menge Ameisensäure.

Hrn. Prof. Warburg, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch hier meinen Dank aussprechen.

244. H. Kiliani: Elektrolytische Gewinnung von *d*-Galaktensäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 4. Juli 1932.)

Vor einem Jahre veröffentlichten Isbell und Frush¹⁾ ein Verfahren betreffs elektrolytischer Oxydation der Aldosen zu Aldonsäuren „in Gegenwart eines Bromids und Calciumcarbonat“. Da ich gerade Bedarf an einer größeren Menge von *d*-Galaktensäure hatte, habe ich in den letzten Wochen dieses Verfahren angewendet auf *d*-Galaktose — mit dem Ergebnisse: Meine alte Brom-Oxydation²⁾ besitzt nur mehr historisches Interesse, ebenso wie alle Abänderungs-Vorschläge, welche sich an dieselbe anlehnten³⁾; das neue Verfahren besitzt in bezug auf Material-Ersparnis

⁵⁾ Treadwell, *Analyt. Chemie* I, S. 342 [Leipzig und Wien].

⁶⁾ Macnair, *Ztschr. analyt. Chem.* **27**, 398 [1888].

¹⁾ Bureau of standards, Washington; Research Paper Nr. 328 [1931].

²⁾ Dissertat. „Über Inulin“, München 1880 [Auszug: A. **205**, 145] — Kiliani u. Kleemann, *B.* **17**, 1296 [1884].

³⁾ vergl. *B.* **62**, 588 [1929].