

Umlagerung der d-Glukose in ammoniakalischer Lösung

Von Dr. Gerd Graefe¹

Mit 11 Textabbildungen und 4 Tabellen

Die Vorgänge, die in der Natur zur Bildung von Amino-
zuckern führen, sind heute noch wenig geklärt. Die biolo-
gische Bedeutung dieser Verbindungen, deren bekannteste
Vertreter das d-Glukosamin und das Chondrosamin sind,
ist aber erwiesen. Man kann sie als Kondensationsprodukte
von Ammoniak und Kohlenhydraten auffassen. Sowohl
beim Glukosamin, das sich von der d-Glukose ableitet,
als auch beim Chondrosamin, der entsprechenden Verbin-
dung der d-Galaktose, handelt es sich um 2-Aminozucker,
die als Kondensationsprodukte von Ammoniak mit
einer alkoholischen Hydroxylgruppe am Kohlenstoff-
atom 2 einer Hexose aufzufassen sind (Abb. 1).

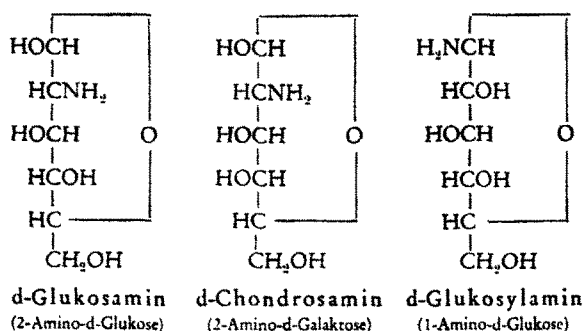


Abb. 1. 1- und 2-Aminozucker

Offensichtlich ist die Kohlenstoff-Stickstoffbindung in
2-Aminozuckern ausschlaggebend für ihre biologische
Funktion; sie unterscheidet diese Verbindungen auch deut-
lich von den 1-Aminozuckern, die in den Nucleotiden und
Nucleosiden vorkommen. In diesem Fall ist ein Amin mit
der glykosidischen OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1
einer Hexose in Reaktion getreten (vgl. Abb. 1).

Glukosamin und Chondrosamin sind in der Natur weit
verbreitet als Bausteine der Mucopolysaccharide (beispiels-
weise des Heparins, von Bakterien-Polysacchariden und
von spezifischen Verbindungen der Blutgruppen) und des
Chitins (der Gerüstsubstanz von Crustaceen, Insekten und
Pilzen). Aber auch in wesentlich kleineren Molekülen kom-
men 2-Aminozucker vor. So enthält beispielsweise das
Streptomycin als Baustein 1-Glukosamin (1).

Kürzlich haben K. Heyns und Mitarbeiter (2) aus d-
Fructose und wässrigem sowie insbesondere wasserfreiem
flüssigen Ammoniak eine Substanz erhalten, die sich pa-
pierchromatisch wie Glukosamin verhält, nach Reini-
gung über Ionenaustauscher isoliert und durch Überfüh-
rung in Derivate eindeutig als d-Glukosamin identifi-
ziert werden konnte. In Gegenwart von Phosphat findet
die Reaktion in geringerem Maße auch in neutraler Lö-
sung statt. Da im alkalischen Bereich eine teilweise Um-
lagerung der d-Glukose in d-Fructose eintritt (3), läßt
sich eine Hexosamin-Bildung auch bei der Einwirkung von
wässrigem Ammoniak auf d-Glukose erreichen, obwohl
Glukosamin in diesem Falle bisher nicht durch Isolierung

bzw. Darstellung von Derivaten eindeutig nachgewiesen
werden konnte. In neutraler Lösung mit Ammoniumchlor-
id in Gegenwart von Phosphat bildet sich dagegen aus
d-Glukose kein Glukosamin (2).

In diesem Zusammenhang erschien uns die Beantwor-
tung der Frage von besonderem Interesse zu sein, wie weit
sich mit verdünntem wässrigem Ammoniak unter optima-
len Bedingungen eine Umlagerung von d-Glukose in d-
Fructose durchführen läßt. Möglicherweise bildet die da-
bei intermediär auftretende Enolform nicht nur in vitro
die Voraussetzung für die Bildung von d-Glukosamin aus
d-Fructose bzw. d-Glukose und Ammoniak, sondern ist
sie auch von Bedeutung für die biochemische Bildung im
Organismus.

Die isomerisierende Wirkung verdünnter Alkalien, d. h.
die Umlagerung der Hexosen an den Kohlenstoffatomen
1 und 2, ist bereits seit fast 60 Jahren bekannt und wurde
erstmalig von C. A. Lobry de Bruyn und W. A. van Eken-
stein (3) beobachtet. Unter bestimmten Bedingungen bil-
den sich aus d-Glukose d-Mannose und d-Fructose, aus
d-Mannose d-Glukose und d-Fructose und aus d-Fructose
die beiden genannten Aldosen. Zucker, die sich durch ent-
gegengesetzte Anordnung der Hydroxylgruppen am Koh-
lenstoffatom 2 unterscheiden, wie die d-Glukose und d-
Mannose, bezeichnet man als „epimer“. Bei der Einwir-
kung milder Alkalien auf Hexosen entstehen also die
„Epimeren“ und findet außerdem eine Isomerisierung Al-
dose $\rightleftharpoons$ Ketose statt. In ähnlicher Weise entstehen bei
der Umlagerung von d-Galaktose mit schwachen Alkalien
d-Sorbose und d-Tagatose (4). Wie schon J. U. Nef (5)
angenommen hat und später von M. L. Wolfson und W.
L. Lewis (6) durch Untersuchungen an methylierten Zuk-
kern bestätigt werden konnte, verläuft die gegenseitige
Umwandlung der Hexosen über die Enolform (Abb. 2).

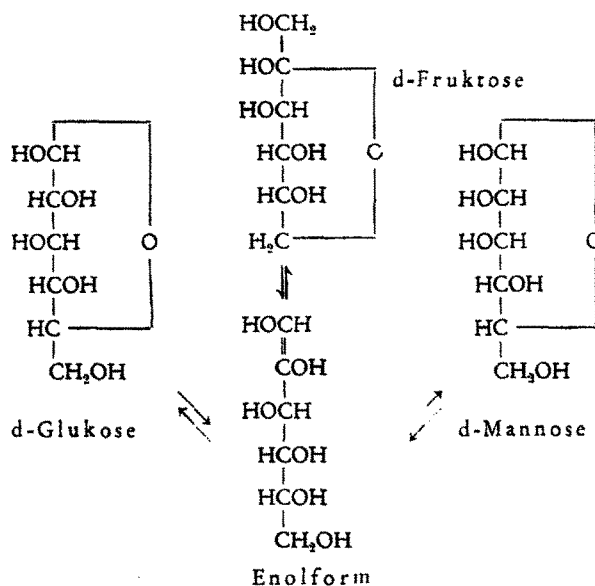
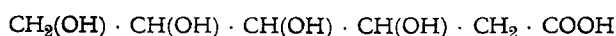


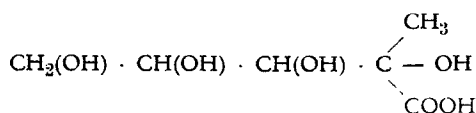
Abb. 2. Alkalische Umlagerung der Hexosen über die Enolform

¹ Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Deutschen Mai-
zena-Werke GmbH., Hamburg.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte ist die alkalische Umlagerung der d-Glukose u. a. durch Einwirkung verdünnter Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Calciumhydroxyd und Erdalkalicarbonaten beschrieben worden (6, 7). Auch Pyridin hat man für die Umlagerung herangezogen (8). Offensichtlich hängt die Geschwindigkeit der Reaktion nicht nur von der Hydroxylionen-Konzentration, sondern auch von der Art der verwendeten Basen ab. *Wolfrom* und *Lewis* (6) behandelten d-Glukose bei 35 ° C mit Kalkwasser. Nach ihren Untersuchungen enthielt die Lösung nach einiger Zeit 63,5 % d-Glukose, 2,5 % d-Mannose und 31 % d-Fruktose. Wie sie außerdem feststellten, bildeten sich dabei auch geringe Mengen von Saccharinsäuren. Hierbei handelt es sich um Umwandlungsprodukte der Zucker, deren Bildung insbesondere bei der Einwirkung von Alkali in der Kälte über einen längeren Zeitraum zu beobachten ist. Sie haben die gleiche Bruttoformel wie die Ausgangszucker, besitzen jedoch eine Carboxylgruppe anstelle einer Aldehyd- oder Ketogruppe, reduzieren also Fehling'sche Lösung nicht (Abb. 3).



Saccharinsäure mit gerader Kette



Saccharinsäure mit verzweigter Kette

Abb. 3. Struktur der Saccharinsäuren

Schon *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein* (4) haben festgestellt, daß bei der alkalischen Umlagerung außer d-Fruktose in geringer Menge auch bisher schlecht definierte andere Ketohexosen entstehen, die Fehling'sche Lösung reduzieren, aber mit Hefe nicht vergärbare sind. Wir wissen heute, daß es sich hierbei nicht um „d-Psikose“ und „Glucose“ handelt, d. h. um Ketosen mit einer von der d-Fruktose abweichenden Konstitution, sondern um Fruktoseanhydride, und zwar zur Hauptsache um <1,2>-d-Fruktosan und vielleicht auch um ein Difruktosan. Das <1,2>-d-Fruktosan ist als eine 1,2-Anhydridfruktose aufzufassen und entsteht auch bereits beim längeren Kochen einer 80 %igen wäßrigen Fruktoselösung (9). Die Fruktoseanhydride sind als Reversionsprodukte anzusehen, die durch intra- bzw. intermolekulare Wasserabspaltung aus Fruktose entstehen (Abb. 4).

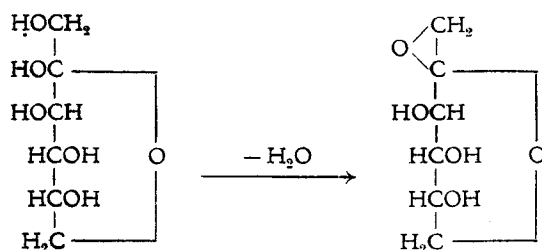


Abb. 4. Bildung von <1,2>-d-Fruktosan aus d-Fruktose

Bei den bisher erwähnten Arbeiten über die alkalische Umlagerung der d-Glukose haben die quantitativen Verhältnisse kaum eine Berücksichtigung erfahren. Erst vor wenigen Jahren haben *J. B. Gottfried* und *D. G. Benja-*

min (10), zwei Chemiker der *George M. Moffett Research Laboratories, Corn Products Refining Co., Argo, Ill.*, zur Beantwortung dieser Frage einen wertvollen Beitrag geleistet. Sie führten ihre Untersuchungen unter Berücksichtigung der Bildung von Ketosen, organischen Säuren, unvergärbaren Substanzen und Farbstoffen durch. Es konnte festgestellt werden, daß die Umlagerung nur zu einem Grenzwert führt, der von der Alkalimenge abhängig ist, die man zu der Glukoselösung hinzufügt. In einem Bereich von 70–130 ° C beeinflusst die Temperatur lediglich die Schnelligkeit der Umlagerung, aber nicht die Art und Menge der Hauptreaktionsprodukte. Die Glukosekonzentration beeinflusst die Bildung von unvergärbaren Stoffen und Farbstoffen, aber nicht die entstehende Fruktosemenge und die Menge organischer Säuren. Wie sich weiterhin zeigen ließ, erreicht die gebildete Fruktosemenge ein Maximum, das nicht überschritten werden kann, weil sich aus d-Fruktose laufend unvergärbare red. Substanzen bilden. Dieses Maximum liegt bei 21 % und nicht bei etwa 31 %, wie die Untersuchungen von *Wolfrom* und *Lewis* (6) ergeben hatten. Verwendet man mehr Alkali, so werden auf Kosten der Fruktose mehr unvergärbare Ketosen gebildet. Die folgenden Abbildungen 5 und 6 verdeutlichen dies anschaulich. d-Glukoselösungen von 10 ° bzw. 21 ° Bé, entsprechend etwa 18 bzw. 38 % Glukose, wurden unter Rückfluß mit steigenden Mengen Natriumhydroxyd 10 Minuten lang gekocht. Bei der Behandlung der 10 ° Bé-Glukoselösung wurde mit 0,6 % NaOH ein maximaler Fruktosegehalt von etwa 21 % erreicht (Abb. 5), während bei der Behandlung der 21 ° Bé-Glukoselösung ein Fruktosegehalt von etwa 18 % nicht überschritten wurde, weil sich infolge der höheren Glukosekonzentration in stärkerem Maße unvergärbare Ketosen bildeten (Abb. 6).

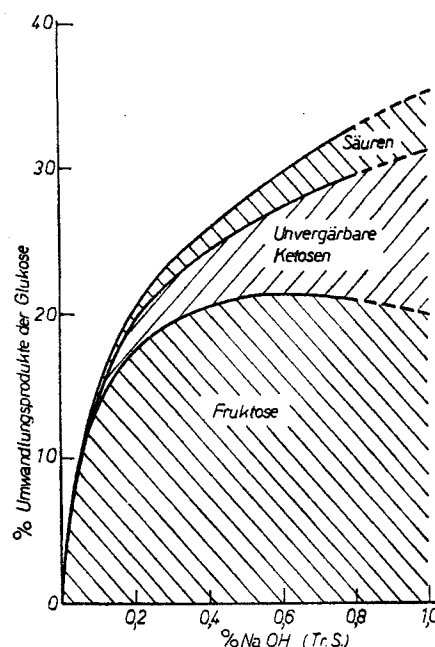


Abb. 5. Behandlung von 10 ° Bé-Glukoselösungen mit steigenden Mengen NaOH

Ähnlich wie bei der Einwirkung anderer konzentrierter Alkalien auf Hexosen tritt auch beim Erhitzen von Glukose mit 25 %igem wäßrigen Ammoniak auf 100 ° eine

tiefgreifende Zerstörung des Zuckermoleküls ein. Dabei entstehen u. a. Pyrazinderivate und Pyridin (11). Bei der Einwirkung einer kalten Lösung von Zinkhydroxyd in Ammoniak entstehen größere Mengen 4-Methylimidazol, die sich aus dem bei der Zersetzung intermediär auftretenden Formaldehyd und Methylglyoxal mit Ammoniak bilden (12). Kürzlich haben *L. Hough, J. K. N. Jones* und *E. L. Richards* Glukose bei 37° C zwei Wochen lang in 5%iger Lösung mit 6,8%igem wäßrigen Ammoniak behandelt. Aus dem Reaktionsgemisch konnten sie 4(5)-Methylimidazol, 2-Methyl-5- und 2-Methyl-6(?)-(Ara)-botetrahydroxybutylpyrazin abtrennen und identifizieren. Nach 48stündiger Behandlung von Glukose unter den gleichen Bedingungen gelang es den genannten Autoren, aus dem Reaktionsgemisch „d-Psikose“ (d-Allulose) zu isolieren (13); die wahrscheinlich mit dem bereits erwähnten 1,2-d-Fruktosan (9) identisch ist (vgl. auch Abb. 4). *Lobry*

gedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen. Vergleichsweise behandelten wir unter ähnlichen Bedingungen 10%ige d-Glukoselösungen auch mit 0,5% Calciumhydroxyd. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte bezog sich auf die Ermittlung der spezifischen Drehung, des Reduktionsvermögens gegenüber Fehling'scher Lösung (berechnet auf d-Glukose), des Gehaltes an Aldosen (nach der Methode von *Kline-Acree*) und des Gehaltes an unvergärbaren Ketosen. Auf eine Bestimmung der Saccharinsäure wurde verzichtet, weil sich bei den Versuchen mit Ammoniak aus erklärlichen Gründen Schwierigkeiten ergaben. Aus den Untersuchungsdaten errechneten wir den Gehalt an Gesamtketosen und an Fruktose nach folgenden Gleichungen:

1. % Ketosen = red. Substanzen — % Aldosen.
2. % Fruktose = % red. Substanzen — (% Aldosen + % unvergärbare Ketosen)

In den nachfolgenden Abbildungen (7–10) wurden die unter den angewendeten Bedingungen aus d-Glukose in Abhängigkeit von der Reaktionszeit gebildete Ketosen- und Fruktosemenge graphisch dargestellt. Wie sich dar-

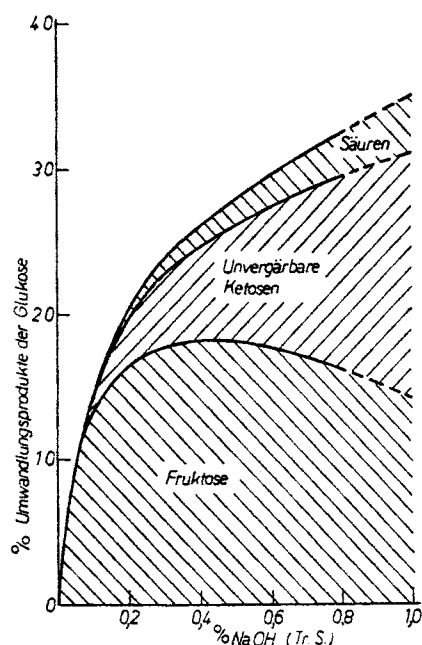


Abb. 6. Behandlung von 21° Bé-Glukoselösungen mit steigenden Mengen NaOH

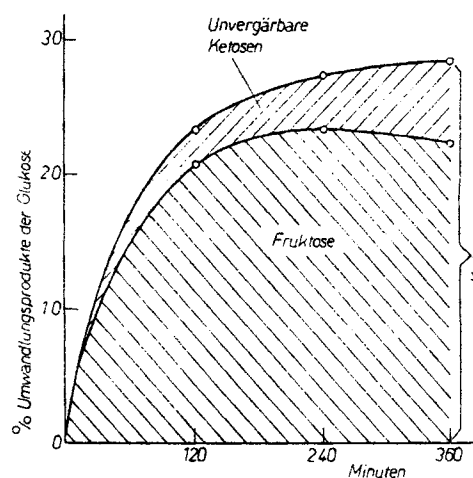


Abb. 7. Behandlung einer 10%igen d-Glukoselösung mit 0,5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 50° C

de Bruyn hat bei der Einwirkung von Ammoniak in Methanol oder Äthanol auf d-Glukose angeblich d-Glukosylamin (1-Amino-d-Glukose s. Abb. 1) erhalten. Die gleiche Verbindung soll sich auch aus d-Glukose mit flüssigem Ammoniak in glatter Reaktion bilden (14). *Heyns und Mitarbeiter* (2) haben dann kürzlich festgestellt, daß man bei der Umsetzung von Fruktose mit 10% wäßrigem Ammoniak und insbesondere mit flüssigem, wasserfreiem Ammoniak bei Zimmertemperatur bis zu 35% d-Glukosamin erhalten kann. Auch bei der Einwirkung von 10%igem Ammoniak auf d-Glukose scheint d-Glukosamin zu entstehen, obwohl es den genannten Autoren in diesem Falle bisher nicht gelang, dasselbe in Form von Derivaten zu isolieren.

Nach einigen orientierenden Vorversuchen haben wir unter Berücksichtigung der quantitativen Umlagerungsverhältnisse 10%ige d-Glukoselösungen bei erhöhter Temperatur unter Rückfluß mit 3% Ammoniak bis zu 6 Stunden lang behandelt. Die Reaktionsprodukte wurden zunächst im Wasserstrahl-Vakuum bei 40° C zur Trockene

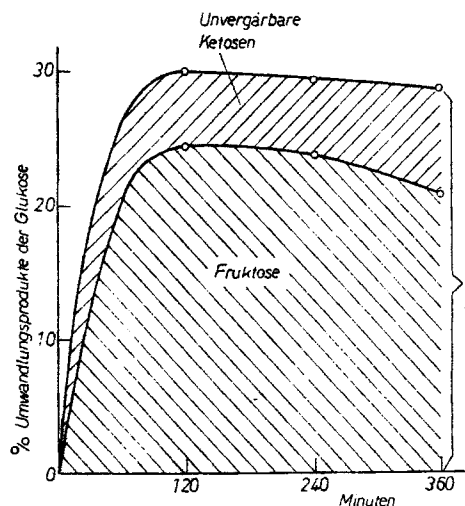


Abb. 8. Behandlung einer 10%igen d-Glukoselösung mit 0,5 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 75° C

aus eindeutig ersehen läßt, verläuft die *Lobry de Bruyn* und *van Ekenstein*'sche Umwandlung mit verdünntem Ammoniak prinzipiell ähnlich wie mit anderen verdünnten Alkalien, beispielsweise mit Calciumhydroxyd. Bei 50° wurde mit 3%igem Ammoniak nach 4 Stunden mit 23,0% die höchste erreichte Fruktosemenge erhalten, mit 0,5%igem Kalkwasser unter den gleichen Bedingungen nach ebenfalls 4 Stunden mit 23,6%. Die Versuche bei 75° führten gegenüber denen bei 50° bereits zu einer zunehmenden Bildung von Reversionsprodukten. Mit 3%igem Ammoniak wurde bereits nach 45 Minuten mit 19,6% die höchste erreichbare Fruktosemenge erzielt, mit 0,5%igem Kalkwasser nach 2 Stunden mit 24,6%.

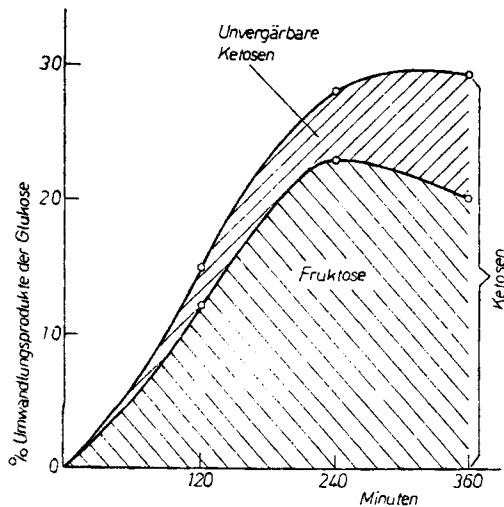


Abb. 9. Behandlung einer 10%igen d-Glukoselösung mit 3% NH_3 bei 50° C

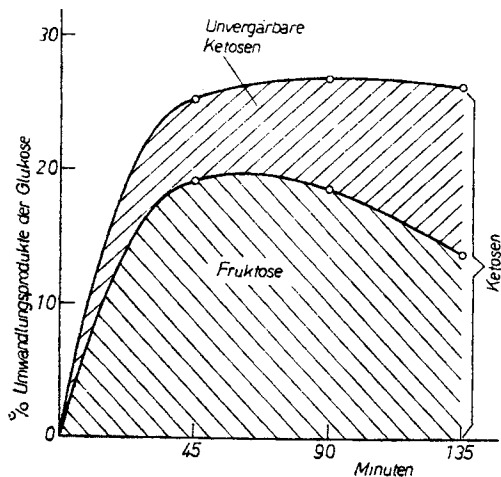


Abb. 10. Behandlung einer 10%igen d-Glukoselösung mit 3% NH_3 bei 75° C

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen hat man sich den Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Glukosamin aus d-Glukose bzw. d-Fruktose mit Ammoniak so vorzustellen, daß sich zunächst Ammoniak an die Enolform der Hexosen anlagert und unter Wasserabspaltung ein Imin bildet, das dann mit der primären Alkoholgruppe am Kohlenstoffatom 1 in Beziehung tritt und sich intramolekular zum Amin umlagert, wodurch am C_1 eine Aldehydgruppe entsteht (Abb. 11).

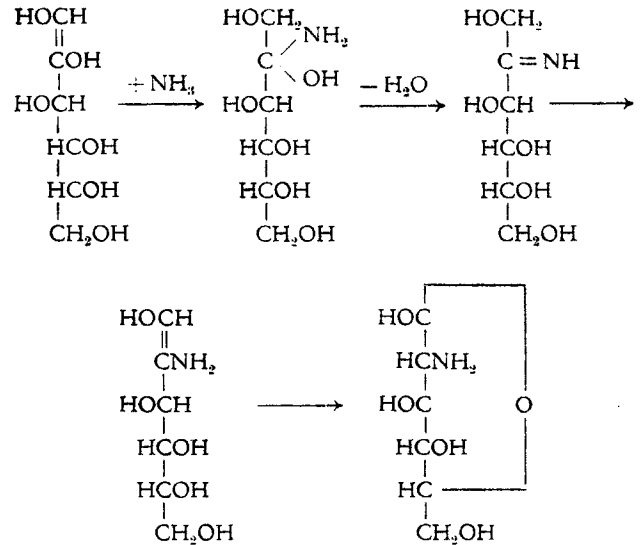


Abb. 11. Mutmaßliche Bildung von d-Glukosamin aus d-Fruktose bzw. d-Glukose über die Enolform

Obwohl wir uns darüber im klaren waren, daß eine 20–25%ige Umlagerung der d-Glukose in d-Fruktose kaum für eine Isolierung der Fruktose in lohnender Ausbeute ausreicht, haben wir versucht, aus den alkalisch behandelten Glukoselösungen kristallisierte Fruktose zu gewinnen. Wir benutzten dafür eine ähnliche Methode wie sie kürzlich *M. Rohrich* und *F. Tödt* (16) zur Isolierung von d-Fruktose aus Saccharose und Melasse vorgeschlagen haben. Die Fruktose wurde zunächst in Form des Calciumfruktosats isoliert und dadurch von den übrigen Zuckern und Umwandlungsprodukten abgetrennt. Aus dem Fruktosat wurde sie dann mit Kohlensäure in Freiheit gesetzt und aus Äthanol kristallisiert erhalten. Die Ausbeute an reiner kristallisierter d-Fruktose betrug sowohl bei der Umlagerung mit Calciumhydroxyd als auch mit Ammoniak nur 1–2 g, bezogen auf 150 g Glukose.

Beschreibung der Versuche

A. Alkalische Umlagerung von d-Glukose

1. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 50,0 g wasserfreie Glukose wurden unter Zusatz von 2,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu 500 ml in Wasser gelöst und unter Rühren am Rückflußkühler mehrere Stunden bei 50 bzw. 75° C behandelt. Das AusgangspH der Lösung lag bei 11,7–11,9. Zur Untersuchung wurden jeweils 50 ml eines Ansatzes nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur elektrometrisch (Glaselektrode) mit n/10 HCl auf pH 5,0 eingestellt, d. h. auf das AusgangspH der verwendeten Glukose (Tabellen 1 und 2, vgl. auch Abb. 7 und 8).

Tabelle 1
Umlagerung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 50° C

	Behandlungszeit		
	120 Min. °/o	240 Min. °/o	360 Min. °/o
Red. Zucker (ber. als Glukose)	92.5	89.8	89.6
Aldosen (ber. als Glukose)	69.8	62.3	60.4
Unvergärbare Ketosen (ber. als Glukose)	1.6	3.9	6.6
Ketosen	22.7	27.5	29.2
Fruktose	21.1	23.6	22.6
Spez. Drehung ($[\alpha]_D^{20}$)	+ 6.5°	+ 1.0°	– 1.0°

Tabelle 2
Umlagerung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 75°C

	Behandlungszeit		
	120 Min. ‰	240 Min. ‰	360 Min. ‰
Red. Zucker (ber. als Glukose)	88.9	88.8	87.7
Aldosen (ber. als Glukose)	58.8	58.9	58.9
Unvergärbare Ketosen (ber. als Glukose)	5.5	5.9	7.6
Ketosen	30.1	29.9	28.8
Fruktose	24.6	24.0	21.2
Spez. Drehung ($[\alpha]_D^{25}$)	+ 1.0°	± 0.0°	± 0.0°

2. mit NH_3 : 50,0 g wasserfreie Glukose wurden in 3,0%igem wäßr. Ammoniak zu 500 ml gelöst und unter Rühren am Rückflußkühler mehrere Stunden bei 50 bzw. 75°C behandelt. Das Ausgangs-pH der Lösung lag bei 11,5–11,7. Zur Untersuchung wurden jeweils 50 ml eines Ansatzes zunächst bei 40°C im Wasserstrahl-Vakuum zur Trockene gedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen; andernfalls zeigten sich Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Aldosen (Tab. 3 und 4, vgl. auch Abb. 9 und 10).

Tabelle 3
Umlagerung mit NH_3 bei 50°C

	Behandlungszeit		
	120 Min. ‰	240 Min. ‰	360 Min. ‰
Red. Zucker (ber. als Glukose)	91.8	88.5	80.5
Aldosen (ber. als Glukose)	76.6	61.0	51.0
Unvergärbare Ketosen (ber. als Glukose)	2.7	4.5	9.0
Ketosen	15.2	27.5	29.5
Fruktose	12.5	23.0	20.5
Spez. Drehung ($[\alpha]_D^{25}$)	+ 26.5°	+ 12.0°	+ 6.0°

Tabelle 4
Umlagerung mit NH_3 bei 75°C

	Behandlungszeit		
	45 Min. ‰	90 Min. ‰	135 Min. ‰
Red. Zucker (ber. als Glukose)	81.8	76.0	70.7
Aldosen (ber. als Glukose)	56.4	48.5	43.9
Unvergärbare Ketosen (ber. als Glukose)	5.9	9.1	12.4
Ketosen	25.4	27.0	26.8
Fruktose	19.5	17.9	14.4
Spez. Drehung ($[\alpha]_D^{25}$)	+ 1.0°	— 7.0°	— 9.0°

3. Durchführung der analytischen Bestimmungen: Die Bestimmung der red. Zucker (berechnet als Glukose) erfolgte nach der Methode Fehling-Soxhlet. Die Aldosen wurden jodometrisch nach der Methode von G. M. Kline und S. F. Acree (17) ermittelt. Zur Bestimmung der unvergärbaren Ketosen wurden 50 ml eines Ansatzes (gegebenenfalls nach dem Abdampfen des Ammoniaks) mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. Zu 50 ml der verdünnten Lösung wurden sodann in einem 200 ml-Erlen-

meyerkolben 40 ml Wasser und 1,5 g frische Bäckereihefe gefügt. Der Kolben wurde mit einem Stopfen verschlossen, der mit einer Kapillare versehen war, und 48 Std. bei 32°C im Brutschrank behandelt. Sodann wurde auf 100 ml aufgefüllt, filtriert und im Filtrat der Reduktionswert nach der Methode von Fehling-Soxhlet bestimmt.

B. Darstellung von kristallisierter Fruktose aus alkalisch behandelten Glukoselösungen

1. Umlagerung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 150 g wasserfreie Glukose wurden unter Zusatz von 7,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu 1500 ml in Wasser gelöst und 4 Std. lang unter Rühren am Rückflußkühler bei 50°C behandelt. Die spezifische Drehung ($[\alpha]_D^{25}$) sank auf + 1° ab; das pH lag bei 10,5. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde mit 10%iger Salzsäure ein pH von 4,6 eingestellt. Unter Rühren und unter Kühlung mit Eiskochsalz auf 0°C wurden sodann 67,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in 135 ml Wasser suspendiert, allmählich eingetragen. Der Calcium-Fruktosat-Niederschlag wurde abfiltriert und bei + 10°C unter Einleiten von Kohlensäure nach und nach in 135 ml Wasser eingetragen. Vom Calciumcarbonat-Niederschlag wurden abfiltriert und das Filtrat im Vakuum bei 50°C eingedampft. Es wurden etwa 5 g sirupöser Rückstand erhalten. Er wurde in wenig Äthanol gelöst und mit Carboraffin gereinigt. Nach dem Filtrieren, Eindampfen, Animpfen mit reiner Fruktose und mehrtägigem Stehen im Eisschrank bei + 5°C wurden etwa 1,5 g reine, kristallisierte Fruktose mit dem Schmelzpunkt 100–102°C und der spezifischen Drehung ($[\alpha]_D^{25}$) = – 91,1° erhalten.

2. Umlagerung mit NH_3 : 150 g wasserfreie Glukose wurden in 1500 ml 3%igem Ammoniak gelöst und 4 Std. lang unter Rühren am Rückflußkühler bei 50°C behandelt. Die spezifische Drehung ($[\alpha]_D^{25}$) sank auf ± 0° ab. Zur Aufarbeitung wurde im Vakuum bei 40°C zur Trockene gedampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen. Der Rückstand wurde in 1120 ml Wasser aufgenommen und wie unter 1. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ das Calcium-Fruktosat abgeschieden. Nach der Aufarbeitung wurden 6 g sirupöser Rückstand erhalten, aus denen sich nach der unter 1. beschriebenen Behandlung 1,2 g reine kristallisierte Fruktose mit der spezifischen Drehung ($[\alpha]_D^{25}$) = – 91,0° und dem Schmelzpunkt 100–102°C erhalten ließen.

Zusammenfassung

Bei der Behandlung von d-Glukose mit verdünntem wäßrigen Ammoniak tritt ebenso wie mit anderen verdünnten Alkalien die Lobry de Bruyn und van Ekenstein'sche Umlagerung ein. Unter Berücksichtigung der unvergärbaren Ketosen wurde die Umlagerung quantitativ verfolgt und eine 20–23%ige Bildung von d-Fruktose nachgewiesen. Über das Calcium-Fruktosat konnte aus dem Reaktionsgemisch reine kristallisierte Fruktose in geringer Ausbeute dargestellt werden. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß die bei der ammoniakalischen Umlagerung der Hexosen intermediär auftretende Enolform nicht nur in vitro für die Bildung von d-Glukosamin aus d-Fruktose bzw. d-Glukose ausschlaggebend, sondern auch für die biochemische Bildung im Organismus von Bedeutung ist.

Summary

In the treatment of d-Glucose with diluted aqueous ammonia the Lobry de Bruyn and van Ekenstein rearrangement appears just as with other diluted alkalis. Because of the unfermentable ketoses, rearrangement was observed quantitatively and a 20–30% formation of d-Fructose was found. By means of the calcium-fructosate, a small amount of pure crystallized fructose could be obtained from the reaction mixture. The possibility is mentioned that the intermediary enol form which appears during the ammoniacal rearrangement of the hexose is not only decisive for the formation of d-Glucosamin from d-Fructose or d-Glucose in vitro, but is also of importance for the biochemical development in the organism.

Literaturnachweis

- (1) Lemieux, R. U. und Wolf from, M. L.: Advances in Carbohydrate Chem., 3 (1948), 337.
- (2) Heyns, K. und Koch, W.: Zeitschr. f. Naturforschung 76 (1952), 486–488.
Heyns, K. und Meinecke, K. H.: Ber. 86 (1953), 1453 bis 1462.
- (3) Lobry de Bruyn, C. A. und van Ekenstein, W. A.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 14 (1895), 203 und 15 (1896), 92.
- (4) Lobry de Bruyn, C. A. und van Ekenstein, W. A.: Rec. trav. chim. Pays-Bas 16 (1897), 262.
- (5) Nef, J. U.: Ann. 357 (1907), 294–312; 376 (1910), 1–119; 403 (1913), 204–383.
- (6) Wolf from, M. L. und Lewis, W. L.: J. Amer. Chem. Soc. 50 (1928), 837–54.
- (7) Murschhauser, H.: Biochem. Z. 101 (1920), 74.
- (8) Bernhauer, K. und Wulf, H.: Biochem. Z. 212 (1929), 443.
- (9) Kusin, A.: Ber. 69, (1936), 1041.
- (10) Levene, P. A. und Hill, D. W.: J. biol. Chem. 102 (1933), 563.
- (11) Sattler, L. und Zerban, F. W.: Ind. Eng. Chem. 37 (1945), 1133–1142.
- (12) Gottfried, J. B. und Benjamin, D. G.: Ind. Eng. Chem. 44 (1952), 141–145.
- (13) Brandes und Stoehr: J. pr. [2] 54 (1906), 486.
- (14) Windaus und Knoop: B. 38 (1905), 1166; B. 39 (1906), 3886; B. 40 (1907), 799.
- (15) Hough, L., Jones, I. K. N., Richards, E. L.: J. Chem. Soc. (London) 1952, 3854–3857; 1953, 2005–2009.
- (16) Lobry de Bruyn, C. A.: Rec. trav. chim. Pays-Bas. 12 (1893), 287 und 14 (1895), 99.
- (17) Muskat, I. E.: J. Amer. Chem. Soc. 56 (1934), 693.
Vgl. dazu auch Wayne, W. und Adkins, H.: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940), 3314.
- (18) Rohrlach, M. und Tödt, F.: Chem. Ztg. 74 (1950), 750 und 758.
- (19) Kline, G. M. und Acree, S. F.: Bur. Standards J. Research 5 (1930), 1063.

Stärke als Grundstoff für die Chemische Industrie

Von Dr. H. Rüggeberg, Düsseldorf

Mit 3 Textabbildungen und 1 Tabelle

Streng genommen geschieht heute in fast allen Zweigen der Stärkeverwendung die Verarbeitung in chemischen Großbetrieben, sei es nun in der Papier-, Textil- oder Klebstoff-Industrie. Hier soll aber nur gesprochen werden von einigen Verfahren, in denen der Rohstoff Stärke in reinem Zustand oder noch im biologischen Verband zur Herstellung wichtiger Chemikalien oder hochwertiger Produkte benutzt wird, die in ihrem chemischen Charakter keine Ähnlichkeit mehr mit der Stärke haben. Dabei möchte ich auch die Prozesse unerwähnt lassen, die infolge ihrer unmittelbaren Verbindung mit der Stärkeindustrie in diesem Kreise gut bekannt sind, also etwa die Dextrinierung oder Glukosefabrikation.

Es bleiben dennoch einige interessante technische Verfahren, in denen die Stärke als Rohstoff eingesetzt wird, die zum Teil eine erhebliche Bedeutung erlangt haben, noch besitzen oder in naher Zukunft bekommen werden. Ein großer Teil dieser Verfahren beruht auf fermentativen Prozessen. Die Benutzung biologischer Katalysatoren, wie sie uns von zahlreichen Mikroorganismen angeboten werden, ist jedoch nur als ein Sondergebiet der katalytischen Verfahren aufzufassen, und fermentative Verfahren bilden besonders heute im Zeitalter der Antibiotica einen wichtigen Zweig der chemischen Großindustrie. Die hauptsächlichste und wirtschaftlich bedeutendste Anwendung findet diese biochemische Katalyse bei der Alkoholgewinnung aus Kohlenhydraten. Auch auf die Schilderung dieses Verfahrens möchte ich heute verzichten, da ich annehme, daß es ebenfalls weitgehend bekannt ist. Ich möchte daher nur das (vereinfachte) Formelschema der alkoholischen Gärung zum Ausgangs-

punkt einiger Ausführungen über andere fermentative Prozesse benutzen. (Abb. 1).

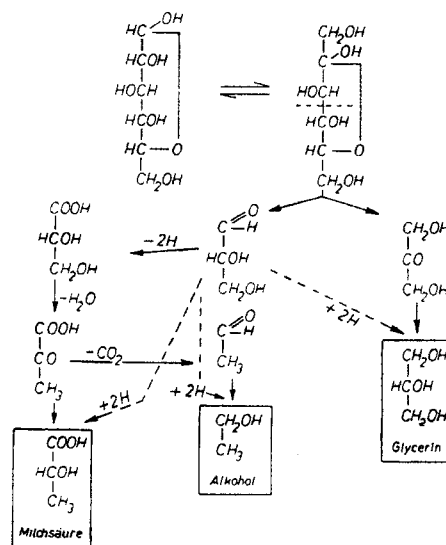


Abb. 1

Im ersten Stadium der normalen alkoholischen Gärung tritt immer Glycerin — wenn auch normalerweise in geringen Mengen — auf. Erst im späteren Verlauf der Gärung reagiert der dabei gebildete Acetaldehyd mit Glycerinaldehyd unter Bildung von Alkohol und Glycerinsäure. Wenn man nun den Acetaldehyd durch Zugabe von Natrium-Sulfit direkt nach seiner Bildung aus