

Notiz über die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure.

Von
A. Windaus.

(Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium Göttingen.)
(Der Redaktion zugegangen am 1. Juli 1917.)

Bei der Einwirkung von Chromsäure auf organische Verbindungen bilden sich häufig Acetaldehyd und Aceton, die als schwer lösliche p-Nitrophenylhydrazone leicht und sicher im Destillat nachgewiesen werden können.

Die Bildung dieser Oxydationsprodukte bietet oft die Möglichkeit, einen ersten Anhaltspunkt über die Konstitution des Ausgangsmaterials zu gewinnen oder Unterscheidungsmerkmale für nahe verwandte Verbindungen aufzufinden. So liefern Cholesterin, Koprosterin und Sitosterin bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure eine reichliche Menge Aceton und unterscheiden sich dadurch auffallend von den nahe verwandten Gallensäuren, die unter denselben Bedingungen keine nachweisbare Menge eines Jodoform bildenden Stoffes abgeben. Auch Wielands Cholancarbonensäure¹⁾ gibt wider Erwarten bei der Oxydation mit Chromsäure kein Aceton ab und enthält daher nicht die im Cholesterin nachgewiesene Isopropylgruppe.

In den letzten Jahren habe ich von dieser Reaktion gegenüber Chromsäure mehrmals Gebrauch gemacht, um rasch zu entscheiden, ob in einem aus einem Glukosid isolierten Zuckergemisch Methylpentosen vorhanden seien oder nicht.

Während nämlich die gewöhnlichen Pentosen und Hexosen (z. B. Arabinose, Glukose, Galaktose) bei der Oxydation

¹⁾ Diese Zeitschrift 80, 287 [1912].

mit Eisessig-Chromsäure ein Destillat geben, das sich gegen eine wässrige Auflösung von p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid indifferent verhält, spalten unter denselben Bedingungen Methylpentosen (Rhamnose) oder ähnlich gebaute Zucker (z. B. Cymarose) ein Molekül Acetaldehyd ab, das als Nitrophenylhydrazon vom Schmelzpunkt 128° qualitativ nachgewiesen und annähernd quantitativ bestimmt werden kann.

In Gegensatz zu diesen Befunden scheint eine Beobachtung zu stehen, die N. O. Engfeldt in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ gelegentlich erwähnt. Er gibt nämlich an, daß Traubenzucker bei der Oxydation mit Chromsäure geringe Spuren, Fruktose dagegen beträchtliche Mengen eines flüchtigen, jodoformbildenden Stoffes liefere, der wahrscheinlich mit Aceton identisch sei.²⁾

Die Verschiedenheit unserer Beobachtungen erklärt sich dadurch, daß N. O. Engfeldt den Zucker in fünfprozentiger Schwefelsäure gelöst und eine Mischung von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure zur Oxydation verwendet hat, während ich einen Überschuß von Schwefelsäure sorgfältig ausgeschlossen und meist sogar mit Eisessig-Chromsäure gearbeitet habe. Bei Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure entsteht nämlich aus der leicht zersetzlichen Fruktose eine beträchtliche Menge Lävulinsäure, während der schwerer durch Säuren angreifbare Traubenzucker nur Spuren ergibt.

Lävulinsäure liefert nun bei der Oxydation mit Chromsäure flüchtige jodoformbildende Produkte, die neben kleinen Mengen Aceton hauptsächlich Acetaldehyd enthalten. Während der Acetaldehyd direkt aus dem Destillat mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid ausgefällt werden kann, muß zur Isolierung des Acetons eine erneute Destillation des ersten Destillats mit Wasserstoffsperoxyd und Natronlauge stattfinden. Aus dem zweiten Destillat läßt sich dann mit p-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid leicht das Hydrazon des Acetons in reinem Zustand gewinnen.

¹⁾ Die Shaffersche Oxydationsmethode zur Bestimmung der β -Oxybuttersäure im Harn, Diese Zeitschrift Bd. 99, S. 166.

²⁾ loc. cit. Seite 193.

Es ergibt sich daraus, daß der Nachweis von Methylpentosen im Zuckergemisch mit Hilfe der Chromsäurereaktion nur dann einwandfrei verläuft, wenn man unter Bedingungen arbeitet, bei welchen die Bildung von Lävulinsäure ausgeschlossen ist.

