

207. M. Schmoeger: Notiz über acetylrten Milchsucker und über die im polarisirten Licht sich verschieden verhaltenden Modificationen des Milohzuckers.

(Eingegangen am 16. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

I. Ueber Acetylmilchsucker.

Die Einführung von Acetylgruppen in den Milchsucker wurde zuerst von Schützenberger in eingehender Weise versucht¹⁾ und zwar durch Erhitzen des Zuckers mit Essigsäureanhydrid. Die Producte, die er erhielt, waren (ebenso wie bei den anderen Zuckerarten) harzige, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Körper. Eine bestimmt krystallisirte Verbindung konnte er nicht erhalten. Herzfeld²⁾ und Andere haben dann später nach der Liebermann'schen Methode (Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem essigsäurem Natron) die Acetylverbindungen der Zuckerarten dargestellt und durchweg schön krystallisirte Körper erhalten. Schützenberger schreibt seinen Verbindungen meist schon dieselben Formeln zu, wie Herzfeld den seinigen in seinen letzten Untersuchungen; insbesondere will Schützenberger auch beim Milchsucker eine Octacetylverbindung erhalten haben.

Es hat also einiges Interesse, den Schützenberger'schen und Herzfeld'schen Körper, von denen jener — obschon beide Körper Octacetylmilchsucker sein sollen — amorph, dieser aber krystallinisch sein soll, einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen.

Ich stellte zunächst nach der Liebermann'schen, resp. Herzfeld'schen Methode Octacetylmilchsucker dar.

Letzterer Autor schreibt vor 5 g Milchsucker mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g wasserfreiem essigsäurem Natron $\frac{3}{4}$ Stunden lang am Rückflusskühler zu erhitzen und hierauf das Product mit Wasser zu behandeln, wobei sich der Acetylzucker ausscheidet. Wenn ich so verfuhr, erhielt ich sehr schlechte oder gar keine Ausbeute an krystallisirtem Zucker. Die Ausbeute wurde aber ganz ausgezeichnet (etwa das gleiche Gewicht des verwendeten Zuckers) wenn ich nur bis zum beginnenden Sieden des Essigsäureanhydrides erhitze. Es tritt dann eine lebhaft Reaction ein, bei welcher sich der Zucker und das essigsäure Natron lösen, und diese (noch heisse) Lösung wird ohne weiteres Erhitzen in viel Wasser eingegossen. Der Zucker scheidet sich als Pflaster aus (da er beim Erwärmen unter Wasser schmilzt). Nach Entfernung des Wassers und Uebergiessen mit Al-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXXIV, 74.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Halle, 1879. — Diese Berichte XIII, 265. — Chemiker-Zeitung 1887, Rep. 139.

kohol verwandelt er sich in ein krystallinisches Pulver — die von Herzfeld beschriebenen, rechtwinklichen Tafeln —, welches sich mit Leichtigkeit aus heissem Alkohol umkrystallisiren lässt. In diesem ist die Verbindung sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol aber sehr schwer. Eine Acetylbestimmung der mehrmals umkrystallisirten Verbindung ergab nach Schützenberger-Herzfeld's Methode:

(Erhitzen in der Druckflasche mit titrirter Schwefelsäure auf etwa 150° im Oelbade): 51.36 pCt. Acetyl.

Berechnet für: $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$: 50.74 pCt. Acetyl.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 80 und 85°. Herzfeld giebt ihn zu 87° an. Thatsächlich liegt er jedoch noch höher. Da die Verbindung nur in kochendem Alkohol leicht löslich ist, so krystallisirt sie nämlich schon aus dem noch warmen Alkohol aus und zwar offenbar etwas angeschmolzen. Die geschmolzene Verbindung hat aber den Schmelzpunkt von etwa 85°. Lässt man den Körper langsam in der Kälte auskrystallisiren, was unter Anwendung eines Gemisches von Alkohol und Chloroform — in letzterem löst sich der Körper fast in allen Verhältnissen — als Lösungsmittel leicht gelingt, so schmilzt er bei 95 bis 100°.

Das spezifische Dehnungsvermögen des Octacetylmilchzuckers fand ich in etwa 10 procentiger, chloroformiger Lösung: $[\alpha]_D = -3.5^\circ$; also eine schwache Linksdrehung und zwar constant ohne Bi- oder Halbrotaion.

Ich versuchte nun die Schützenberger'sche Verbindung darzustellen. Ich erhielt jedoch auch bei mehrstündigem Erhitzen von fein gepulvertem Milchzucker mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler keine bemerkbare Einwirkung. Ich setzte infolgedessen, wie dies Schützenberger wenigstens bei anderen Zuckerarten auch gethan hat, etwas Eisessig zu (5 g Milchzucker, 22 g Essigsäureanhydrid, 10 g Eisessig). Es trat dann bald Lösung des Zuckers ein. Das überschüssige Essigsäureanhydrid und die Essigsäure wurden hierauf in einer Schale auf dem Wasserbade verjagt. Giesst man nämlich direct die Lösung in Wasser, so scheidet sich Nichts oder nur wenig aus, da die Essigsäure stark lösend wirkt.

Man erhält so einen hornartigen, in Wasser schwer löslichen Körper. Beim Erwärmen schmilzt derselbe unter Wasser (und löst sich dabei theilweise auf) ähnlich wie die Herzfeld'sche Verbindung. In kaltem Alkohol ist er fast in allen Verhältnissen löslich.

Aus diesem Körper Krystalle zu erhalten, gelang mir zunächst ebensowenig wie Schützenberger. Sein Schmelzpunkt liegt gegen 80° und er enthält einige 40 pCt. Acetyl. Da der Körper auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen ist, so kann er schon deshalb mit der sehr leicht krystallisirenden Herzfeld'schen Verbindung nicht

identisch sein. Ich zerlegte nun das Schützenberger'sche Product nach seiner Löslichkeit in Wasser in drei Fractionen und zwar z. B. in folgendem Mengenverhältniss und mit dem beigeschriebenen Acetylgehalt.

Fraction I: 9.5 g, in Wasser sehr schwer löslich, enthielt 48.04 pCt. Acetyl.

Fraction II: 12 g, in Wasser schwer löslich, enthielt 44.81 pCt. Acetyl.

Fraction III: 3.7 g, in Wasser leicht löslich, enthielt 41.24 pCt. Acetyl.

Der Schmelzpunkt aller drei Fractionen lag bei etwa 80°. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ von Fraction II in 10procentiger, chloroformiger Lösung wurde zu etwa + 43° gefunden. Schützenberger giebt für sein in Wasser unlösliches Product + 31° an. Bei etwa 52° C soll es erweichen.

Aus Fraction I, aber auch nur aus dieser, gelang es mir nun endlich mittelst Alkohol und Aether Krystalle zu bekommen. Dieselben zeigten, aus Alkohol umkrystallisirt, die charakteristische, von Herzfeld angegebene Form, schmolzen bei 87°, aus Alkohol und Chloroform in der Kälte krystallisirt bei 95 bis 100°, und enthielten 51.57 pCt. Acetyl (siehe oben).

Aus 20 g Fraction I erhielt ich knapp 2 g Krystalle; also kaum 4 pCt. des gesammten Schützenberger'schen Productes. Dieses enthält also allerdings geringe Mengen Octacetylmilchzucker, besteht aber zum bei weitem grössten Theil aus anderen, nicht krystallisirenden Körpern, die auch das Krystallisiren des Octacetylmilchzuckers verhindern, resp. erschweren. Diese amorphen Körper sind entweder ein Gemisch von niedriger acetylrten Milchzuckerverbindungen, oder, wie mir wahrscheinlicher erscheint, von acetylrten Umsetzungsproducten. Erhitzt man nach der Liebermann'schen Methode länger als ich es gethan, so erhält man nämlich anscheinend dieselben Körper.

Um zu entscheiden, was diese Producte sind (die Elementaranalyse giebt hier natürlich keinen Aufschluss) versuchte ich krystallisirte Verbindungen mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen; leider mit negativem Erfolg.

Bringt man zur Darstellung des Hydrazons die Schützenberger'schen Körper, oder auch die Herzfeld'sche Verbindung in concentrirter Lösung (ich wandte Chloroform als Lösungsmittel an) mit Phenylhydrazin zusammen, so erhält man nach einiger Zeit allerdings eine starke Krystallisation. Diese Krystalle, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Absaugen auf Thonplatten von dem anhaftenden, schmierigen Körper gereinigt, erwiesen sich aber nur als Acetylphenylhydrazin.

Es werden also Acetylgruppen aus dem Zucker abgespalten und diese verbinden sich mit dem Phenylhydrazin.

Gefunden: Schmelzpunkt 129°, und 18.83 pCt. Stickstoff.

Berechnet für: $\text{CH}_3\text{CON}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5$: 18.66 pCt. Stickstoff.

Auch bei Versuchen das Osazon darzustellen wurde neben schmierigen Producten nur Acetylphenylhydrazin erhalten.

Hydroxylamin lieferte mir ebenfalls keine krystallisirte Verbindung.

II. Ueber die im polarisirten Licht sich verschieden verhaltenden Modificationen des Milchzuckers.

Ich möchte noch kurz zwei kleine Versuche erwähnen, die ich mit den früher von mir dargestellten¹⁾ verschiedenen Modificationen des Milchzuckers ausgeführt habe.

Ich erhielt diese Körper ohne die geringste Schwierigkeit nach dem von mir angegebenen Verfahren. Es blieb immer halbtrotirender Zucker zurück, wenn ich 2 bis 6 g Zucker enthaltende Lösung in einer Platin- (oder auch Porzellan-) Schale auf lebhaft siedendem Wasserbade mit (oder auch ohne) Umrühren zur vollständigen Trockne verdampfte; was 12 Stunden und länger dauert. Die Modification mit schwacher Birotation (eventuell mit constanter Drehung) erhielt ich immer, wenn ich nicht mehr als 7 ccm einer etwa 10procentigen Zuckerlösung in einer Platinschale eindampfte. Auch hier erstarrt der Zucker anscheinend krystallinisch, aber mit anderem Aussehen als der halbtrotirende Zucker.

Beide Mal liegt ein wasserfreier, krystallinischer Milchzucker vor, und doch sind es zwei verschiedene Körper. Es ist hier schwer das verschiedene Verhalten der Lösungen im polarisirten Licht durch den Krystallwassergehalt zu erklären²⁾. Man könnte also wohl daran denken, dass hier ein Multiplum des normalen Moleculargewichtes vorliegt. Versuche mit der Raoult'schen Gefrierpunktbestimmungsmethode ergaben jedoch ein negatives Resultat. Für gewöhnlichen Milchzucker wurde (unter Anwendung einer etwa 10procentigen Lösung) das Moleculargewicht = 399, für halbtrotirenden (wasserfreien) Zucker = 360 gefunden. $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ist = 360.

Auch der Brechungsexponent und die Dispersion der wässrigen Lösungen sowohl von halbtrotirendem als von birotirendem Milchzucker, im Abbe'schen Refractometer beobachtet, verändern sich beim Stehen der Lösungen (Uebergang in die constant drehende Modification) nicht.

Göttingen, agriculturchem. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1915 und XIV, 2121.

²⁾ Für die Richtigkeit dieser Erklärung der bei mehreren Zuckerarten auftretenden Halb- oder Birotation hat neuerdings Jacobi, — Inaugural-Dissertation, Würzburg, 1891 — experimentelle Beweise beizubringen gesucht.