

## 51. Emil Heuser und Paul Schlosser: Über Acetyl- derivate des Xylans.

[Aus. d. Institut für Cellulose-Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Dezember 1922.)

Das Xylan, dem Tollens die Formel  $[C_5H_8O_4]_n$  gibt, enthält, wie Heuser und Ruppel<sup>1)</sup> gezeigt haben und wie für ein Anhydrid der Xylose zu erwarten ist, 2 disponible Hydroxyle: durch Einwirkung von Jodmethyl unter geeigneten Bedingungen entsteht Dimethyl-xylan.

Mit der Acetylierung von Pentosanen haben sich schon Counciler und Bader<sup>2)</sup> und später Bader allein<sup>3)</sup> befaßt. Indessen gingen diese von Holzgummi aus, also einem unreinen Pentosan-Präparat. So gewann Bader durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur ein Monoacetat; indessen begnügte er sich zur Identifizierung mit der Elementaranalyse und unterließ es, den Acetylgehalt durch Verseifen zu bestimmen. Ein Diacetat hat der Genannte durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Monoacetat im zugeschmolzenen Rohr bei 140—145° dargestellt. Die Nachprüfung dieser Versuche mit »reinem« (97-proz.) Xylan<sup>4)</sup> führte nicht zum Ziel. Dagegen gelang es, durch Kochen des Xylans mit Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß annähernd das Diacetat des Xylans zu erreichen (gef. 53.55; ber. 55.60%  $CH_3.COOH$ )<sup>5)</sup>. Auch die Einwirkung von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur führte annähernd zum Diacetat (gef. 54.30%  $C_2H_4O_2$ ). Daß die gefundenen Werte um 1 und 2% unter dem berechneten bleiben, liegt offenbar daran, daß die Acetate z. T. wieder verseift werden, und zwar durch die bei der Reaktion auftretenden Säuren, im ersten Fall durch Essigsäure, im zweiten durch Salzsäure. Durch die Mitverwendung von Pyridin ließ sich die verseifende Wirkung einschränken. Durch Kochen des Xylans mit Essigsäure-anhydrid im Überschuß und Pyridin erhielten wir ein Produkt mit 55.40%  $CH_3.COOH$ , somit das Diacetat des Xylans, in einer Ausbeute von rund 90% der angewandten Substanz.

<sup>1)</sup> Heuser und Ruppel, B. 55, 2084 [1922].

<sup>2)</sup> Counciler und Bader, Ch. Z. 1892, 1720.

<sup>3)</sup> Bader, Ch. Z. 1895, 55, 78.

<sup>4)</sup> Heuser und Braden, J. pr. [2] 103, 69 [1921].

<sup>5)</sup> Die ersten orientierenden Versuche wurden durch Hrn. R. Lind angestellt.

Bei den erwähnten Versuchen erübrigt sich also die Mitverwendung eines »Katalysators« (Schwefelsäure, Chlorzink), wie er bei der Acetylierung der Cellulose erforderlich ist. Indessen können die Reaktionsbedingungen gemildert werden, wenn man auch bei der Behandlung des Xylans solche »Katalysatoren« mitverwendet. Wählt man konz. Schwefelsäure, so darf die zuzusetzende Menge nur äußerst klein bemessen werden, weil sonst Schwarzfärbung des Xylans, Abbau zu wasserlöslichen Produkten und schlechte Acetat-Ausbeute die Folge sind. Aber selbst dann besteht immer noch die Gefahr der teilweisen Verkohlung. Diese läßt sich aber ganz vermeiden, wenn man an Stelle von Schwefelsäure Salpetersäure verwendet. Wie Versuche von Heuser und Jayme<sup>1)</sup> gezeigt haben, ist Salpetersäure auch besser zur Gewinnung von Xylose aus Xylan geeignet als Schwefelsäure: die Ausbeute wird um 20—25% höher. Die mildere Wirkung der Salpetersäure ließ somit auch einen ungestörten Verlauf der Acetylierung erwarten. Es genügt, das Xylan mit Essigsäureanhydrid und ganz wenig konz. Salpetersäure auf dem Wasserband kurze Zeit auf 60° zu erwärmen, um zum Diacetat des Xylans zu gelangen, ohne daß die geringste Verkohlung eintritt. Wir fanden in dem Reaktionsprodukt 55.50%  $\text{CH}_3\text{.COOH}$ .

Da in keinem Falle der zahlreichen ohne »Katalysator« durchgeführten Versuche ein höheres Acetat als das Diacetat entstand, so wird damit der Befund, daß das Xylan nur 2 substituierbare Hydroxyle enthält, bestätigt. In Wirklichkeit dürften die Essigsäure-Werte noch etwas höher sein, wenn man annimmt, was wahrscheinlich ist, daß die Verunreinigungen des Xylans (es war nur 97-proz.) unacetyliert mit in das Acetat übergehen.

Das trockne pulverige Xylan reagiert mit den Einwirkungsmitteln nur schwer, leicht dagegen, wenn man es vorher einer Quellung mit Wasser aussetzt; das Wasser kann nach dem Abnutschen zunächst mittels Eisessigs, dann mittels Essigsäureanhydrids vollständig wieder entfernt werden, ohne daß der Quellzustand des Xylans wesentlich verändert wird. In dem gequollenen Xylan liegt ein äußerst reaktionsfähiges Ausgangsprodukt vor.

Das Diacetat ist spielend löslich in Pyridin, schwerer löslich in Chloroform und in Aceton, unlöslich in Wasser, in Äthyl- und Methylalkohol und in Äther.

---

<sup>1)</sup> Heuser und Jayme, J.pr.; noch nicht erschienen.

Bei allen hier angewandten Acetylierungsverfahren geht das Xylan nach kürzerer oder längerer Zeit in Lösung; aus dieser kann das Diacetat mittels Wassers, besser aber noch mittels Äthyl- oder Methylalkohols als feiner, oft sogar milchiger, später aber flockig werdender und deshalb gut filterbarer, weißer Niederschlag ausgefällt werden. Getrocknet stellt es ein weißes, kaum hygroskopisches Pulver dar.

Den Acetylgehalt bestimmten wir nach der Methode der sauren Verseifung von Ost<sup>1)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Vorbereitung des Xylans.

Lufttrocknes Xylan (13.50% Feuchtigkeit) blieb 48 Stdn. mit destilliertem Wasser stehen und wurde dann über einem Leinenfilter abgenutscht. Sodann wurde das feuchte, etwas schleimig gewordene Produkt mit Eisessig verrührt, wiederum abgesaugt, sorgfältig mit Eisessig ausgewaschen und nochmals abgesaugt. In diesem Zustand kam es bei allen Versuchen zur Verwendung.

#### Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid.

5 g (= 4.35 g absolut trocknes) Xylan wurden mit dem 15-fachen Überschuß des theoretisch erforderlichen (155% des Xylans) = 100 g Essigsäure-anhydrid unter Rückfluß  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Schon nach 10 Min. löste sich das Xylan auf. Erhitzt man länger als 30 Min., so tritt Trübung und schließlich Ausfällung ein. Durch Eingießen des Reaktionsgemisches in 2 l Wasser schied sich das Acetat als weißer Niederschlag ab. Dieser wurde abgesaugt, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 100° im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Ausbeute 5.40 g rein weißes Pulver.

0.6341 g Sbst. <sup>2)</sup>: 28.30 ccm  $n_{D}^{20}$ -Barytlauge. — 0.7256 g Sbst.: 32.10 ccm  $n_{D}^{20}$ -Barytlauge.

Gef.  $\text{CH}_3\text{.COOH}$  53.40, 53.70; im Mittel 53.55.

#### Acetylierung mit Acetylchlorid.

5 g Xylan wurden mit 25 g Acetylchlorid übergossen. Unter lebhafter Reaktion, wobei sich die Temperatur auf 32° erhöhte, löste sich das Xylan vollständig. Nach Beendigung der Reaktion

<sup>1)</sup> Ost, Z. Ang. 1912, 1469, 1919, 67.

<sup>2)</sup> Die Zahlen beziehen sich stets auf absolut trockne und asche-freie Substanz.

wurde auf dem Wasserbad auf 50° erwärmt und soweit mit Eisessig verdünnt, daß die vorher aufgetretene Trübung verschwand. Aus der Lösung wurde das Acetat mit Äthylalkohol als weißer Niederschlag ausgefällt, sodann abgenutscht und mit Alkohol und Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verblieb ein rein weißes Pulver in einer Ausbeute von 3.20 g.

0.8045 g Sbst.: 36.38 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge. — 0.8294 g Sbst.: 37.20 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge.

Gef. CH<sub>3</sub>.COOH 54.30, 54.30.

#### Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin.

4 g Xylan, 20 g Essigsäure-anhydrid und 140 g Pyridin wurden bis zur klaren Lösung auf dem Wasserbad auf 70° erwärmt. Von einer geringen gallertartigen Ausfällung wurde abfiltriert und das klare Filtrat mit Alkohol gefällt. Das Produkt wurde mit Alkohol verrieben, abgesaugt und wie oben beschrieben ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 3.50 g reinweißes Pulver.

0.9375 g Sbst.: 43.15 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge. — 0.8416 g Sbst.: 39.00 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge.

Gef. CH<sub>3</sub>.COOH 55.20, 55.60; im Mittel 55.40.

#### Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und konz. Salpetersäure.

5 g Xylan, 100 g Essigsäure-anhydrid und 1 ccm Salpetersäure ( $d = 1.39$ ) wurden auf dem Wasserbad auf 60° erwärmt. Nach 25 Min. trat unter leichter Grünfärbung Lösung ein. Aus dieser wurde das Acetat mit Methylalkohol als rein weißer Niederschlag ausgefällt, der wie oben beschrieben, ausgewaschen und getrocknet wurde.

0.8370 g Sbst.: 38.40 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge. — 0.8523 g Sbst.: 39.70 ccm <sup>n</sup>/<sub>5</sub>-Barytlauge.

Gef. CH<sub>3</sub>.COOH 55.10, 55.90; im Mittel 55.50.