

**359. L. Schmid und B. Becker: Alkaliverbindungen
von Kohlenhydraten.**

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]
(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Daß mittels Diazo-methans keine vollständige Methylierung der Polysaccharide möglich ist, dürfte nicht in letzter Linie seinen Grund darin haben, daß sich die Reaktion in einem heterogenen System abspielt.

Wir versuchten nun, die Kohlenhydrate in homogenem Medium in Reaktion treten zu lassen. Bei einer systematischen Untersuchung von Lösungsmitteln zeigte sich, daß die lösende Wirkung des verflüssigten Ammoniaks sich nicht nur auf einfache Zucker erstreckt, sondern daß es auch auf Inulin, Lichenin und Stärke lösend wirkt. Als sehr bemerkenswert scheint uns, daß sich Seide in Ammoniak von geringem Feuchtigkeitsgehalt ebenfalls auflöst.

Es sollte nun versucht werden, die Kohlenhydrate mittels ammoniakalischer Lösungen der Alkalien in die Alkoholate überzuführen, um sie dann durch doppelte Umsetzung zu veräthern. Nach vielen Versuchen zur Darstellung der Alkoholate zeigte sich ausnahmslos bei allen von uns untersuchten Verbindungen die Tatsache, daß man bei Zusatz von 1 Atom Alkalimetall zu 1 Mol. Zucker, Alkohol oder Polysaccharid Reaktionsprodukte erhält, die auf das zu erwartende Monoalkoholat gut stimmen. Bei den Versuchen, in 1 Mol. Kohlenhydrat mehr als 1 Atom Alkali einzuführen, verlief die Reaktion in ganz anderer, undurchsichtiger Weise, was auch äußerlich wahrzunehmen war. Während die Bildung der Mono-Alkaliverbindung binnen wenigen Minuten vor sich ging, was deutlich an der Entfärbung der tiefblauen Alkalilösung zu erkennen war, dauerte es einige Stunden, bis das Alkali verbraucht war, wenn man mehr als 1 Atom Metall auf 1 Mol. Substanz verwendete.

Auffällig war, daß mit Anreicherung von Metall im Molekül eine Luft-Empfindlichkeit der Reaktionsprodukte parallel ging. So zeigte es sich, daß das Reaktionsprodukt aus 1 Mol. Inulin und 3 Atomen Kalium bei Luftzutritt unter Braunfärbung, Erwärmung und Ausstoßen brenzlich riechender Dämpfe sich zersetzt.

Über die Natur dieser metall-reicheren Verbindungen läßt sich derzeit nichts Bestimmtes aussagen. Aus ihren Analysenwerten läßt sich nur entnehmen, daß das Metall nicht in der Menge in das Molekül eingetreten ist, wie es sich für ein Di- oder Tri-Alkoholat errechnete.

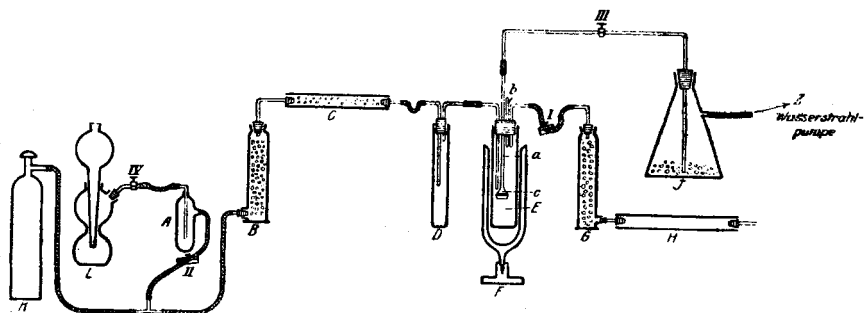
Die Produkte, mit drei Atomen Natrium oder Kalium zur Reaktion gebracht, wiesen einen wechselnden Stickstoff-Gehalt von 1–5% auf.

Calcium, mit dem wir auch versuchten, Alkoholate darzustellen, trat mit Kohlenhydraten nicht in Reaktion. Es besteht also ausnahmslos bei den von uns untersuchten Verbindungen das Bestreben, leicht Mono-Alkaliverbindungen zu bilden, während die Bildung von Di- und höheren Alkoholaten auf diesem Wege unmöglich erscheint.

Beschreibung der Versuche.

Die zur Reaktion verwendeten Substanzen: Inulin, Lichenin, wasserlösliche Stärke, Mannit und α -Methyl-glykosid wurden im Vakuum über Phosphoroxyd bis zur Gewichtskonstanz bei 100–105° getrocknet.

Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen. Ursprünglich verwendeten wir ein Ammoniak, das vorher durch Überleiten über Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid und Natriumdraht getrocknet war. Diese Trocknung erwies sich aber als nicht energisch genug. Wir verfahren später so, daß wir das wie oben beschriebene, vorgetrocknete Ammoniak mit flüssiger Luft oder Kohlensäure-Aceton kondensierten und gleich mit einigen Stücken Natrium versetzten. Dieses Ammoniak wurde nun in scharf getrocknetem Luft- oder Wasserstoff-Strom neuerlich destilliert und in einem Reagensglas von 20 cm Länge und 25 mm Weite mit Kohlensäure-Aceton oder flüssiger Luft kondensiert. An der Austrittsstelle von Ammoniak war ein langes Rohr mit Natriumhydroxyd und Natronkalk angebracht, um ein Zutreten von Wasser oder Kohlensäure zu verhindern. Während der Destillation wurde ständig ein langsamer Wasserstoff-Strom durchgeleitet. Nach erfolgtem Destillieren von NH_3 wurde D entfernt und C mit E verbunden (siehe Abbildung).



- | | |
|--|---|
| A Blasenähler mit NaOH | H Natronkalk-Rohr |
| B Trockenturm mit Na und NaNH_2 | I Absaugflasche, enthaltend Trockenmittel |
| C Natronkalk-Rohr | K Bombe mit NH_3 |
| D Epruvette mit Na | L H_2 -Entwicklungsapparat |
| E Reaktionsgefäß | a u. c Tauch-Nutsche |
| F Dewar-Zylinder | b Rohr zum Einwerfen der Substanz und der Alkalimetalle |
| G Trockenturm mit Na und NaNH_2 | |

Die Menge Ammoniak, die zur Umsetzung von etwa 1 g Substanz verwendet wurde, betrug ungefähr 20—25 ccm. Stärke und Lichenin, die schwerer als die übrigen verwendeten Substanzen löslich sind, gingen wohl in dieser Menge Ammoniak nicht vollständig in Lösung, was für den Reaktionsverlauf deswegen keine Bedeutung hatte, weil nach Maßgabe der Umsetzung von Substanz und Metall sich das Reaktionsprodukt ausschied, so daß weitere Mengen Substanz in Lösung gehen konnten.

Durch das Rohr b wurde die einem Atom Natrium oder Kalium entsprechende Menge zugegeben. Bald nach Zugabe der ersten Partien Na fällt ein schneeweißer Niederschlag aus. Die vollständige Umsetzung und der Verbrauch von Alkalimetall ist äußerlich deutlich am Verschwinden der Blaufärbung zu erkennen.

Da bei den Reaktionsprodukten an ein Umkrystallisieren nicht zu denken ist, so wurde zu ihrer Reindarstellung folgendermaßen verfahren: Hahn I wird geschlossen und III geöffnet, die Tauch-Nutsche bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes eingeführt und die Wasserstrahl-Pumpe langsam in Tätig-

keit gesetzt. Gleichzeitig wird Hahn IV bzw. II dem Drucke entsprechend reguliert.

Um sicher zu gehen, daß unser Analysenmaterial nicht durch etwa unverändertes Ausgangsmaterial verunreinigt sei, wurde in der oben geschilderten Weise nochmals absolut trocknes Ammoniak in das Reagensglas destilliert und nochmals filtriert. Das restliche NH_3 , das durch Filtrieren nicht zu entfernen war, wird zunächst bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe entfernt. Sobald der größte Teil wegdestilliert ist, stellt man das Reagensglas in Wasser von etwa 50° . Hierauf leitet man in die Apparatur durch Hahn IV bei geschlossenem Hahn I und III Wasserstoff und evakuiert darauf das Ganze noch einmal. Dann wird der Rückstand vom Filter rasch in ein Wägegglas übergefüllt.

Die Natrium- und Kalium-Bestimmungen wurden so ausgeführt, daß die Substanz aus dem Wägegglas in einen Platin-Tiegel gegeben wurde. Hierauf wurde das Produkt mit wenig konz. Schwefelsäure versetzt und verglüht. Der Glührückstand wurde dann mit Wasser und wenig Ammoniumcarbonat versetzt und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Mononatriumverbindungen.

0.3001 g Stärke enthalten Na 12.77; ber. Na (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$) 12.49. — 0.4170 g Inulin enthalten Na 12.62; ber. Na (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$) 12.49. — 0.5063 g Lichenin enthalten Na 12.81; ber. Na (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{Na}$) 12.49. — 0.2011 g Mannit enthalten Na 10.98; ber. Na (auf $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Na}$) 11.27. — 0.2376 g Methyl-glykosid enthalten Na 10.45; ber. Na (auf $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Na}$) 10.64.

Monokaliumverbindungen.

0.2125 g Stärke enthalten K 19.85; ber. K (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$) 19.53. — 0.4257 g Inulin enthalten 19.23 K; ber. (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$) 19.53. — 0.1715 g Lichenin enthalten K 19.47; ber. K (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$) 19.53. — 0.7170 g Mannit enthalten K 18.02; ber. K (auf $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_5\text{K}$) 17.75. — 0.3270 g Methyl-glykosid enthalten K 16.49; ber. K (auf $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6\text{K}$) 16.84.

360. L. Schmid und B. Becker: Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen mit flüssigem Ammoniak.

[Aus d. II. Chem. Univ.-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. Juli 1925.)

Die Anschauung, daß in den Polysacchariden Polymerisate oder Assoziat von relativ einfach gebauten Elementarkörpern von kleinerem Molekulargewicht vorliegen, gewann in den letzten Jahren immer mehr an Boden.

Durch die in der voranstehenden Arbeit beschriebenen Beobachtungen, daß manche Polysaccharide in wasserfreiem Ammoniak löslich sind, waren wir in die Lage gesetzt, auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen einen kleinen Beitrag zu diesem Problem zu geben.

Vor allem interessierte uns die Stärke. Die bezüglichen Versuche scheiterten jedoch daran, daß die Stärke einerseits ein geringes Lösungsvermögen besitzt, andererseits der gelöste Anteil mit dem ausfrierenden Ammoniak mit ausfällt.

Weil es wünschenswert war, bei der kleinen Gefrierpunkts-Konstante von Ammoniak größere Einwagen zu verwenden, führten wir die Messungen mit dem leichter löslichen Inulin aus. Da waren wir zunächst vor zwei Aufgaben gestellt: erstens eine Apparatur zu verwenden, die uns eine Ableseung von 0.005^0 oder noch weniger gibt und zweitens, die kryoskopische