

251. Géza Zemplén und Eugen Pacsu:**Über die Verseifung acetylierter Zucker und verwandter Substanzen.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest u. Washington, U. S. A.]

(Eingegangen am 29. April 1929.)

Auf Grund früher ausgeführter Untersuchungen hat der eine von uns¹⁾ gezeigt, daß man bei der Verseifung von acetylierten Zuckern und ihren Derivaten mit Vorteil Natriummethylat anwenden kann, wobei wesentlich weniger als die theoretische Menge Natrium zur vollständigen Verseifung genügt, da die Hauptmenge der Acetyle als Methylacetat entfernt wird. So konnte man 20 g Oktaacetyl-cellobiose in Chloroform-Lösung mit 1 g Natrium in Methylalkohol in freie Cellobiose umwandeln, und diese Methode hat seither eine allgemeine Verbreitung gefunden.

Jetzt haben wir festgestellt, daß man bei Acetylverbindungen, bei deren Verseifung keine reduzierende Gruppe freigelegt wird, in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade arbeiten kann, und daß unter diesen Bedingungen ganz verschwindende Mengen Natrium zur direkten Gewinnung der freien, analysenreinen Substanzen genügen. So ist man z. B. imstande, 8 g Hexaacetyl-mannit mit 0.0046 g Natrium, das ist rund $\frac{1}{600}$ der theoretischen Natrium-Menge, in 3 Min. zu verseifen, so daß bereits aus der noch heißen Lösung die Hauptmenge des freien Mannits ausfällt. Sehr gute Resultate haben wir außerdem bei der Verseifung von Triacetyl-laevogykosan, Oktaacetyl-saccharose, Oktaacetyl-thio-isotrehalose und Pentaacetyl-salicin erhalten.

Sehr instruktiv ist die Verseifung des Tetraacetyl- α -methylmannosids. Man löst z. B. 0.54 g in 5 ccm kaltem absol. Methylalkohol, setzt 0.1 ccm $n/_{10}$ -Natriummethylat-Lösung zu und stellt auf das kochende Wasserbad. Nach 2 Min. erscheint das freie α -Methyl-mannosid in prachtvollen Krystallen. Wird das Gemisch nicht erwärmt, so kann man die Verseifung polarimetrisch verfolgen und sich überzeugen, daß bei Zimmer-Temperatur die Reaktion in 40 Min. beendet ist. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehen über Nacht schöne Krystalle des α -Methyl-mannosids aus.

Es lag nahe, die Methode auch bei den Acetylverbindungen der reduzierenden Zucker zu verwerten. Die Verseifung gelingt auch hier rasch, jedoch färben sich die Lösungen gelbbraun, so daß die gewonnenen Krystalle durch Umlösen gereinigt werden müssen. In diesen Fällen ist die alte, kalte Verseifung in Chloroform Lösung vorzuziehen.

Beschreibung der Versuche.**Mannit aus Hexaacetyl-mannit.**

8 g Hexaacetyl-mannit werden mit 20 ccm absol. Methylalkohol übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und 2 ccm $n/_{10}$ -Natriummethylat-Lösung zugesetzt. Nach 3 Min. beginnt die Ausscheidung des Mannits. Man dampft das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ccm Wasser und setzt in der Wärme 25 ccm absol. Alkohol zu. Beim Erkalten krystallisiert der Mannit aus. Gewonnen 2.7 g oder 80.5% der Theorie. Schmp. 165°, Misch-Schmp. 165°. Schmp. nach den Literatur-Angaben: 166⁰²⁾.

¹⁾ Géza Zemplén, B. 59, 1258 [1926]; Géza Zemplén und Alfons Kunz, B. 56, 1705 [1923].

²⁾ Landolt, Ztschr. physikal. Chem. 4, 366 [1889].

Laevoglykosan aus Triacetyl-laevoglykosan.

10 g Triacetyl-laevoglykosan werden in 20 ccm absol. Methylalkohol gelöst und mit 2 ccm n_{10} -Natriummethylat-Lösung 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehen über Nacht erscheinen große, farblose, glasglänzende Krystalle. Ausbeute 4 g oder 71% der Theorie. Schmp. 175°.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{7.7072 \times 6.70^0}{0.7522 \times 1.05} = -65.4^0, \text{ in Wasser.}$$

Da Triacetyl-laevoglykosan aus ganz verunreinigten gelbbraunen Rohprodukten der Destillation von Stärke im Vakuum leicht durch Acetylierung und Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Benutzung von Tierkohle farblos zu erhalten ist, so dürfte diese Methode zur Gewinnung des reinen, farblosen Laevoglykosans wohl am besten geeignet sein, da die Laevoglykosan-Rohprodukte durch direktes Umkrystallisieren nur mit großen Verlusten auf Reinprodukt zu verarbeiten sind.

Saccharose aus Oktaacetyl-saccharose.

10 g Oktaacetylverbindung, 50 ccm absol. Methylalkohol und 2 ccm n_{10} -Natriummethylat-Lösung werden 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Erhalten 4.5 g Krystalle, Ausbeute 89%. Schmp. 182°.

$$[\alpha]_D^{19} = + \frac{6.6964 \times 8.30^0}{0.8114 \times 1.062} = +64.5^0, \text{ in Wasser.}$$

Ein reinstes Saccharose-Präparat von Schuchardt zeigte den Schmp. 180° und $[\alpha]_D^{19} = +64.53^0$ in Wasser.

Thio-isotrehalose aus der Oktaacetylverbindung.

Die Verseifung erfolgte genau unter den bei der Saccharose angegebenen Bedingungen. Erhalten aus 10 g 5 g Reinsubstanz oder 97% der Theorie. Schmp. 174°.

$$[\alpha]_D^{18} = - \frac{6.7064 \times 6.56^0}{0.5010 \times 1.042} = -84.3^0, \text{ in Wasser.}$$

Nach den Angaben der Literatur³⁾ schmilzt Thio-isotrehalose bei 174° und zeigt $[\alpha]_D^{23} = -84.78^0$ in Wasser.

Salicin aus Pentaacetyl-salicin.

20 g Pentaacetyl-salicin werden in 80 ccm absol. Methylalkohol suspendiert, mit 4 ccm n_{10} -Natriummethylat-Lösung 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Erhalten 10 g Krystalle oder 86.7% der Theorie. Schmp. 201°.

$$[\alpha]_D^{19} = - \frac{7.3562 \times 4.63^0}{0.5532 \times 1.036} = -59.4^0, \text{ in Wasser.}$$

Ein Vergleichspräparat schmolz bei 201° und zeigte $[\alpha]_D^{19} = -61.3^0$.

Hrn. Chemiker-Ing. Zoltán Bruckner sagen wir für seine wertvolle Hilfe unseren besten Dank.

Die Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

³⁾ Wilhelm Schneider und Fritz Wrede, B. 50, 793 [1917].