

153. Wolfgang Langenbeck: Bemerkung zu der Arbeit von S. C. J. Olivier: Sur les modèles d'estérase de MM. Langenbeck et Baltes.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 22. März 1935.)

Im März-Heft des Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas erschien soeben eine Arbeit von S. C. J. Olivier¹⁾, in der die ester-spaltende Wirkung des Benzoyl-carbinols, die von J. Baltes und mir entdeckt wurde²⁾, bestritten wird.

Es hat mich nicht gewundert, daß Olivier bei seinen Versuchen keine katalytischen Wirkungen beobachten konnte, denn die Bedingungen sind so gewählt, daß die Zwischenreaktion gegenüber der nicht katalysierten Verseifung ganz zurücktreten mußte. In den Versuchen I—III von Olivier ist die Konzentration des Benzoyl-carbinols 0.00488-molar, bei unseren Versuchen 0.25-molar ($5 \cdot 10^{-4}$ Mol in 2 ccm), also mehr als 50-mal so hoch. Außerdem hat Olivier keine Anfangs-Geschwindigkeiten verglichen, sondern einen etwa 80-proz. Umsatz. Dadurch nähert sich das Verhältnis der verbrauchten Mengen Barytlauge noch mehr dem Werte 1.

Die OH-Ionen-Konzentration ist bei Oliviers Versuch IV sehr viel geringer als bei uns. Das ist von großem Einfluß, da die Umesterung zwischen Methylbutyrat und Benzoyl-carbinol erst in verhältnismäßig stark alkalischer Lösung merklich wird.

Was die Zersetzung des Benzoyl-carbinols in alkalischer Lösung betrifft, so haben wir sie stets berücksichtigt, und darüber genaue Zahlen angegeben. Wir schrieben wörtlich³⁾: „Benzoyl-carbinol selbst scheint sich außerordentlich langsam zu zersetzen, es neutralisiert in 60 Min. 0.10 ccm n_{10} -Lauge. Dieser Wert kam bei der Ester-Verseifung gar nicht in Betracht, mußte aber bei der Fett-Verseifung berücksichtigt werden“⁴⁾. Diese Angaben beziehen sich auf p_H 8.3 und 80°.

Die Ansicht von Olivier, daß unsere Meßmethode, die sich an die von Knaffl-Lenz anschließt, keine sicheren Schlüsse zulasse, kann ich nicht teilen. Das Verfahren wird seit langem zur Bestimmung der Esterase-Wirkung benutzt⁵⁾. Selbstverständlich sind p_H -Sprünge beim Arbeiten ohne Puffer nicht zu vermeiden. Hält man aber immer die gleichen Versuchs-Bedingungen ein, so bekommt man bis auf wenige Prozent reproduzierbare Werte. Die katalytische Wirkung übertrifft unter unseren Bedingungen jedenfalls weit die Fehlergrenzen.

Daß unsere Versuche durchaus als katalytische zu betrachten sind, geht auch aus der Hydrolyse von Schwefelsäure-estern hervor. Ohne Katalysator bekommt man in alkalischer Lösung nicht die geringste

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 322 [1935].

²⁾ W. Langenbeck u. J. Baltes, B. **67**, 387 [1934].

³⁾ W. Langenbeck u. J. Baltes, B. **67**, 390 [1934].

⁴⁾ Wegen der geringeren absoluten Reaktionsgeschwindigkeit.

⁵⁾ z. B. E. Bamann u. M. Schmeller, Ztschr. physiol. Chem. **183**, 149 [1929] und zahlreiche andere Arbeiten.

Hydrolyse, bei Gegenwart von ω -Oxy-acetophenon-4-carbonsäure werden dagegen Äthyl-⁶⁾ und Phenyl-schwefelsäure⁷⁾ deutlich gespalten. Der Katalysator ist in diesem Falle unter unseren Bedingungen völlig beständig. Zudem wurde hier noch die entstandene Schwefelsäure als Niederschlag von Bariumsulfat wiedergefunden.

Aus allen diesen Gründen muß ich die Einwendungen von Olivier als unberechtigt zurückweisen.

154. Hellmut Bredereck: Kohlehydrate und Furfurol (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 21. März 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten soll über Kondensationen zwischen Kohlehydraten und Furfurol berichtet werden. Im Furfurol handelt es sich bekanntlich um ein Abbauprodukt der Kohlehydrate. Wenn man auch wohl kaum unter den Bedingungen des Kohlehydrat-Abbaues zu Furfurol (bzw. Oxymethyl-furfurol) mit dem Auftreten von Kohlehydrat-Furfurol-Verbindungen wird rechnen können, so werden diese Verbindungen bei ihrer guten Krystallisations-Fähigkeit doch Verwendung finden für die präparative Kohlehydrat-Chemie, vielleicht aber auch, beim Vorliegen glykosidischer Bindung, Interesse beanspruchen hinsichtlich der Frage ihrer evtl. fermentativen Spaltbarkeit. In ihrem chemischen Verhalten würde man weitgehende Ähnlichkeit mit den Benzyliden-Verbindungen erwarten. Aber hierin haben sich bis jetzt schon Abweichungen ergeben. Auch werden sich andere Löslichkeits-Eigenschaften des Furfurols gegenüber Benzaldehyd, z. B. in Wasser, auch in den Kondensationsprodukten ausprägen.

Die für die Darstellung der Benzyliden-Verbindungen benutzten Methoden¹⁾ ließen sich nicht auf die Furyliden-Verbindungen übertragen. Auch Kohlehydrat und Furfurol in Gegenwart eines wasser-bindenden Mittels, z. B. CaCl_2 , ZnCl_2 , bei erhöhter Temperatur zu kondensieren, mißlang wegen bald eintretender Verharzung. Einfaches Erhitzen der Komponenten im CO_2 -Strom unter etwas vermindertem Druck führte nur zu geringen Ausbeuten. Als es dann aber bei dieser Methode gelang, das bei der Reaktion frei werdende Wasser mittels eines kleinen, mit CaCl_2 gefüllten Soxhlet-Apparates zu entfernen, wurden Ausbeuten bis zu 80% d. Th. erreicht. Die Versuche wurden ausgeführt mit Furfurol, das auch nach der Destillation im Vakuum schwach saure Reaktion gegen Lackmus zeigte, wohl Spuren von Salzsäure. Diese Säure-Mengen sind für die Kondensation notwendig, da entsäuertes Furfurol kaum eine Ausbeute lieferte.

In dieser ersten Arbeit sollen die Ergebnisse mit α -Methyl-glucosid und α -Methyl-mannosid mitgeteilt werden. Das α -Methyl-glucosid lieferte in 80% Ausbeute ein Monofuryliden- α -methylglucosid (I).

⁶⁾ W. Langenbeck u. J. Baltus, B. **67**, 1206 [1934].

⁷⁾ Bisher unveröffentlicht.

¹⁾ Irvine u. Scott, Journ. chem. Soc. London **103**, 575 [1913]; Freudenberg, Toepffer u. Andersen, B. **61**, 1758 [1928].