

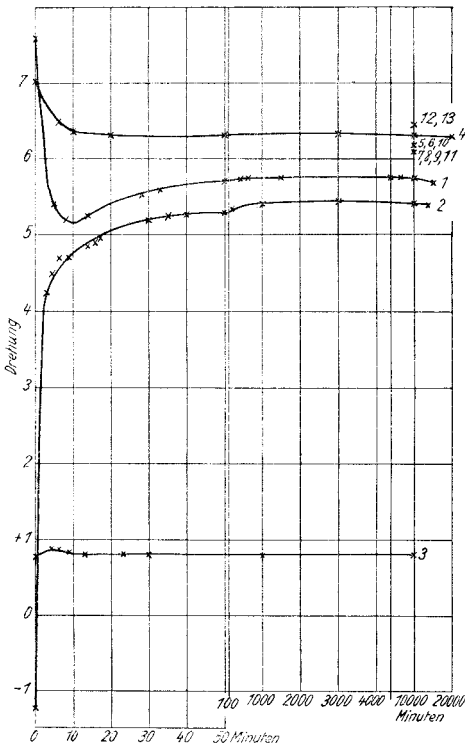
54. Karl Freudenberg und Karl Soff: Über die Bildung von Heptacetyl-glucose bei der Acetolyse.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1936.)

Vor 4 Jahren haben wir beobachtet¹⁾, daß Cellobiose und besonders Cellulose in der Acetolysemischung (Essigsäureanhydrid-Eisessig-Schwefelsäure) nach Beendigung des Abbaus eine Lösung von geringerem Drehungsvermögen bilden als die Lösung der entsprechenden Menge Glucose. Im Acetatgemisch, das nach der Acetolyse der Biose und des Polysaccharids entsteht, muß demnach eine Substanz von geringerem Drehungsvermögen enthalten sein als im Gemisch der Acetate, das aus Glucose hergestellt ist. Die Enddrehung der Cellulose-Lösung betrug nur $\frac{3}{4}$ der Enddrehung einer Glucose-Lösung. Später fanden sich bei der Acetolyse von Derivaten der Maltose²⁾ und von Schardinger-Dextrinen³⁾ ähnliche, allerdings nicht so ausgeprägte Unstimmigkeiten.

Um die Ursache für diese Erscheinung zu ermitteln, haben wir das Verhalten von Tetracetyl- α - und β -methyl-glucosid und von Heptacetyl-glucose (hergestellt durch Acetolyse von Pentacetyl-glucose-diäthylmercaptal⁴⁾) im Acetolysengemisch geprüft. Die Ansätze waren dieselben



- 1) Tetracetyl- α -methyl-glucosid.
- 2) Tetracetyl- β -methyl-glucosid.
- 3) Heptacetyl-glucose.
- 4) α -Pentacetyl-glucose.
- 5) β -Pentacetyl-glucose.
- 6) Triacetyl-lävoglucosan.
- 7) β -Oktacetyl-maltose.
- 8) Heptacetyl-maltose-anhydrid.
- 9) Heptacetyl- β -methyl-maltosid.
- 10) 11) 12) Acetat des α -, β -, γ -Dextrins (Schardinger).
- 13) Triacetyl-stärke und Triacetyl-amylo-amylose.

Fig. 1.

¹⁾ B. 66, 23 [1933].

²⁾ B. 69, 1246 [1936].

³⁾ B. 69, 1262 [1936].

⁴⁾ N. W. Pirie, Biochem. Journ. 30, 374 [1936]. Vor Pirie hat M. L. Wolfrom, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 2498 [1935] das Glucose-heptacetat hergestellt.

wie früher⁵⁾. In der Figur sind die Ergebnisse mitsamt der Kurve der α -Pentacetyl-glucose angegeben im Verein mit den Enddrehungen früher gemessener Glucose-Derivate²⁾³⁾. Der Endwert (13) des Amylo-amylose-triacetats stimmt mit dem der Triacetyl-stärke³⁾ überein.

Die Enddrehungen der Acetate von α - bzw. β -Methyl-glucosid betragen 90 bzw. 87% der Enddrehung der entsprechenden Pentacetyl-glucosen. Beachtenswert ist der Drehungsverlauf des Tetracetyl- α -methyl-glucosids; das Minimum zeigt an, daß es sich zunächst unter Waldenscher Umkehrung teilweise in β -Pentacetyl-glucose verwandelt. Auffallend ist die niedrige, sehr konstante Drehung des Glucose-heptacetats, dessen Lösung sich auch viel langsamer rot färbt als die der anderen Acetate. Was die kleine Unregelmäßigkeit innerhalb der ersten 10 Min. bedeutet, ist ungewiß.

Die niedrige Drehung und Beständigkeit dieses Heptacetats haben uns vermuten lassen, daß die niedrige Enddrehung der Acetate von α - und β -Methyl-glucosid, Cellobiose und Cellulose sowie die Ungleichmäßigkeit der Endwerte 4—13 von beigemischter Heptacetyl-glucose herrührt, die in wechselnder Menge bei der Acetolyse der meisten dieser Zucker-Derivate entstehen könnte.

Tatsächlich haben sich nach der Acetolyse von Tetracetyl- α -methyl-glucosid neben 50% α -Pentacetyl-glucose 2% Heptacetyl-glucose isolieren lassen statt 10%, die der Drehung nach zu erwarten wären. Da 50% des Reaktionsgemisches nicht krystallisierbar sind, ist die geringe Ausbeute erklärlich. Tetracetyl- β -methyl-glucosid verhielt sich ebenso.

Die Aufarbeitung dieser Mischungen folgt im wesentlichen dem Arbeitsgang Piries.

10 g Tetracetyl- α - oder β -methyl-glucosid werden in 100 ccm Acetanhydrid gelöst und mit 30 ccm einer einige Stdn. vorher bereiteten Mischung von 50 ccm Acetanhydrid und 10 ccm Schwefelsäure versetzt. Nach 3 Tagen gießt man in 1 l Eiswasser, das 60 g wasserhaltiges Natriumacetat enthält. Wenn sich hierbei Krystalle abscheiden (α -Pentacetyl mit wenig Heptacetyl), so werden sie abgesondert und den späteren Krystallfraktionen zugefügt. Nach einigen Stdn. wird im Vak. eingengt. Jetzt wird mit 125 ccm Wasser und 125 ccm Chloroform gelöst, die Chloroformschicht gewaschen und im Vak. eingengt. Den Rückstand schüttelt man 4-mal mit je 100 ccm heißem Wasser aus; beim Erkalten scheidet sich α -Pentacetyl ab. Der Rest wird in 100 ccm heißem Wasser gelöst. Hieraus und aus der im Vak. eingengten Mutterlauge des Pentacetats wurde durch häufige Fraktionierung aus Alkohol und Berücksichtigung aller Mutterlauge 0.21 g Heptacetyl-glucose neben 4.55 g reinem α -Pentacetyl erhalten. Die restliche Hälfte des Ansatzes krystallisiert nicht. Die Erfassung des Heptacetats wird durch seine große Krystallisationsfähigkeit und die Krystallform (derbe Prismen) ermöglicht. Beim vorsichtigen Auflösen von Gemischen bleibt das Heptacetyl zunächst ungelöst. Schmp. 120—122° (Mischprobe).

Danach besteht kein Zweifel, daß die niedrigen Endwerte bei der Acetolyse verschiedener Glucose-Derivate wenigstens teilweise auf die Bildung von Heptacetyl zurückzuführen sind.

Erheblich besser ist die Ausbeute aus dem Gemisch, das nach E. Fischer⁶⁾ im ersten Stadium der Glucosidierung erhalten wird und unter anderem Methyl-glucosyl-furanosid enthält.

10 g Glucose wurden in 200 ccm trockenem Methanol, das 1% Chlorwasserstoff enthielt, unter Schütteln gelöst. Als der tiefste Drehwert erreicht war, wurde der Chlorwasserstoff mit Silbercarbonat entfernt, das Filtrat im Vak. eingengt und

³⁾ B. 69, 1249 [1936].

⁶⁾ B. 47, 1980 [1914].

der Sirup mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid acetyliert. Das Acetylierungsmittel wurde im Vak. nach Möglichkeit entfernt und das sirupöse Acetat (18 g) unter denselben Bedingungen wie die übrigen Acetate der Acetolyse unterworfen. Die Enddrehung betrug etwa $+1^\circ$. An Heptacetat ließen sich 2.3 g (9.5% d. Th.) gewinnen neben Spuren von α -Pentacetat (0.21 g); der Rest wollte nicht kristallisieren.

β -Methyl-glucofuranosid, das aus reinem β -Methyl-glucofuranosid-5.6-carbonat hergestellt worden war⁷⁾, lieferte nach der Acetylierung und Acetolyse eine $+0.96^\circ$ drehende Lösung, aus der 14% (d. Th.) Heptacetat isoliert werden konnten. Pentacetat wurde aus dem sirupösen Rest nicht erhalten.

Auch das Heptacetat der Galactose ist bekannt⁸⁾. N. W. Pirie⁹⁾ hat neuerdings Heptacetyl-*d,l*-galactose als einziges kristallisierendes Produkt der Acetolyse von Agar-Agar erhalten. Er hat daraus geschlossen, daß in diesem Polysaccharid mindestens ein Teil der Galactose in der Aldehydform vorliegen müsse. Nachdem sich gezeigt hat, daß bei der Glucose auch aus Derivaten der Ringformen das der offenen Form zugehörige Heptacetat bei der Acetolyse gebildet wird, ist der Schluß von N. W. Pirie nicht mehr beweiskräftig.

55. Kurt H. Meyer: Über den Bau des kristallisierten Anteils der Cellulose, V. Mitteil.¹⁾.

[Aus d. Laboratoires de chimie inorgan. et organ. d. Universität Genf.]
(Eingegangen am 28. Dezember 1936.)

In der anorganischen Chemie ist es heute allgemein üblich, die chemischen Formeln fester Körper durch genaue Angaben über die Anordnung der Atome im Krystallgitter zu präzisieren und damit gewissermaßen die Strukturformel zu einem räumlichen Modell mit genauen Angaben über Atomabstände und Valenzwinkel auszugestalten. Wenn die entsprechende Entwicklung in der organischen Chemie noch nicht im gleichen Maße eingetreten ist, so erklärt sich dies wohl daraus, daß bei den meisten Verbindungen das Raummodell dem Organiker nicht viel mehr sagt als die chemische Formel. Denn die Reaktionsweise der organischen Verbindungen, die den Organiker am meisten interessiert, wird im flüssigen oder gelösten Zustande untersucht, in welchem die Frage nach der Lagerung der Atome im festen Zustande bedeutungslos wird.

Eine Ausnahme hiervon macht die Klasse der hochpolymeren Naturstoffe, unter ihnen auch die Cellulose. Ihre technisch wichtigen Reaktionen, nämlich ihre Gewinnung, die Bleiche, die Färberei und die Überführung in chemische Derivate spielen sich fast durchgängig im festen Zustande ab; eine Kenntnis der Anordnung der Atome und Moleküle in diesem Zustande erscheint hier von ungleich größerem Werte als bei niedriger molekularen Verbindungen. Es sind ferner die Eigenschaften verschiedener Cellulosepräparate in erster Linie

⁷⁾ W. N. Haworth u. C. R. Porter, Journ. chem. Soc. London **1929**, 2796; W. N. Haworth, C. R. Porter u. A. C. Wayne, ebenda **1932**, 2254.

⁸⁾ F. Micheel, H. Ruhkopf u. F. Suckfüll, B. **68**, 1523 [1935].

⁹⁾ Biochem. Journ. **30**, 369 [1936].

¹⁾ Frühere Mitteil.: B. **61**, 593 [1928]; Ztschr. physik. Chem. [3] **2**, 115 [1929]; (B) **4**, 431 [1929]; Helv. chim. Acta **19**, 68 [1936].