

Über die Acetylierung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Juli 1898.)

Vor Kurzem hat J. Thiele¹ von Neuem aufmerksam gemacht, wie rasch die Acetylierung vermittelt Essigsäureanhydrid nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure verläuft. Ich möchte zunächst darauf aufmerksam machen, dass die Priorität dieser Beobachtung ganz bestimmt Franchimont zukommt, denn dieser hat die Cellulose in eine eilffach acetylierte Triglucose nicht, wie Thiele citirt, dadurch übergeführt, dass er sie mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Schwefelsäure in Reaction brachte, sondern als wasserentziehendes Mittel ausschliesslich Schwefelsäure verwendete.

Die Beschreibung in den Berichten² ist nicht ganz unzweideutig, jene, die aber Franchimont in den Comptes-rendues³ liefert, macht dies ganz zweifellos. Die Acetylierung mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure ist seit vielen Jahren im hiesigen Institute in Gebrauch, und hat sich gezeigt, dass sie nicht nur glatter und rascher verläuft als andere Methoden, sondern auch zum Ziele führen kann, wo diese versagen. So gibt Schleimsäure, mit Schwefelsäure acetyliert, sehr leicht die krystallisirte Tetracetylverbindung, während die Acetylierung

¹ Berl. Ber., 1898, 1249.

² 1879, 1941.

³ 89, 711.

mit Acetylchlorid oder mit Anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat nur amorphe Producte liefert.

Die Acetylierung verläuft häufig unter explosionsartigem Aufkochen, und ist es darum oft rathsam, die Schwefelsäure mit Anhydrid vermischt zuzufügen. Nebenbei bemerkt, erfolgt auch beim Mischen von Anhydrid mit concentrirter Schwefelsäure starke Erwärmung. Der rasche Verlauf der Reaction ist auch bei verschiedenen Vorlesungsversuchen sehr bequem; so lässt sich die Bildung von Essigäther sehr auffallend und rasch demonstrieren.

10 cm^3 einer Mischung von je einem Molekül Alkohol und Anhydrid mit 1 cm^3 Anhydrid vermischt, der $\frac{1}{20} cm^3$ concentrirte Schwefelsäure enthält, kommen unter knatterndem Geräusch momentan zum Kochen und Übersäumen, und es tritt heftiger Essigäthergeruch auf, insbesondere wenn das Schwefelsäuregemisch nicht ganz abgekühlt ist.

Bei einigen Acetylierungen hat sich auch gezeigt, dass die rasche Beschleunigung der Reactionsgeschwindigkeit schon durch ganz ausserordentlich geringe Mengen von Schwefelsäure erreicht wird.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Quantitäten von Tetracetylschleimsäurediäthylester durch Acetylierung von Schleimsäurediäthylester wurde, nachdem Operationen mit nach dem üblichen Sinne »kleinen Schwefelsäuremengen« sehr günstig verlaufen waren, untersucht, wie weit diese reducirt werden können.

200 g Schleimsäureäthylester und 600 g Anhydrid wurden mit 1 cm^3 Anhydrid vermischt, der $\frac{1}{20} cm^3$ concentrirte Schwefelsäure = 0.09 g, also ein Hundertstel Procent des Gesamtgemisches, enthielt. Die Anfangstemperatur war 18.5° , sie stieg sofort nach dem Zusatz, war nach zwei Minuten 28, nach fünf Minuten 50, nach acht Minuten 95° , und ging der Schleimsäureester vollständig in Lösung. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, die Krystallisation aus Eisessig krystallisirt. Sie war reiner Tetracetylerster und dem Gewicht nach 79% der Theorie.

Die Reaction tritt aber noch bei kleineren Mengen ein. Bei einem zweiten Versuche wurden die früher angeführten Mengen beibehalten, aber nur 0.0025 g Schwefelsäure (1 cm^3

der früheren Lösung mit Anhydrid auf 20 cm^3 gebracht und hievon 1 cm^3) zugefügt. Die Anfangstemperatur von 17° war in 18 Minuten auf 18° , in weiteren 15 Minuten auf 18.5° gestiegen. Bei dem langsamen Verlauf der Reaction war zu befürchten, dass sie nicht vollständig vor sich gehen könnte, und um das Ausgangsmaterial nicht unnütz zu opfern, wurden daher die restlichen 19 cm^3 zugefügt. Die Reaction trat hierauf mit derselben Energie und Geschwindigkeit ein wie im ersten Falle, und lieferte sie auch dieselbe Ausbeute. Es sind also wenige Zehntausendstel Procente Schwefelsäure hinreichend, um die Acetylierung einzuleiten.

Schliesslich sei bemerkt, dass die von Wenzel¹ ausgearbeitete Methode der Acetylbestimmung im Wesentlichen von Franchimont² zuerst angegeben worden ist und später von mir³ etwas abgeändert wurde. Beides ist in dem von Wenzel mitgetheilten Literaturverzeichniss unerwähnt geblieben.

¹ Monatshefte für Chemie, 1897, 658.

² Berl. Ber., 1879, 1940.

³ Ebenda, 1893, 478.
