

Über die Verseifungsgeschwindigkeit von Monose- und Bioseacetaten

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1902.)

In der von Skraup und mir veröffentlichten Arbeit über »Synthetische Versuche mit Acetochlorglucose und Acetochlorgalaktose«¹ haben wir mitgeteilt, dass diese beiden Stoffe in ätherischer Lösung, gleichzeitig mit Silbernitrat und metallischem Natrium behandelt, sich verschieden verhalten. Während bei der Acetochlorglucose das Chlor durch die Nitrogruppe ersetzt und die Tetracetylnitroverbindung gebildet wird, ist dies bei der Acetochlorgalaktose nicht der Fall, sondern bei dieser wird das Chlor durch die Hydroxylgruppe ersetzt. Möglicherweise wird auch bei der Acetochlorgalaktose zunächst die Tetraacetylnitroverbindung gebildet, diese aber durch Natriumhydroxyd, das durch die Luftfeuchtigkeit entstanden sein kann, verseift, während diese partielle Verseifung bei der Tetraacetylnitroglucose nicht eintritt, so dass unter dieser Annahme diese beständiger erscheint als die analoge Galaktoseverbindung. Wenn dies der Fall ist, müsste auch die Verseifungsgeschwindigkeit, die der Beständigkeit eines Esters ja umgekehrt proportional ist, der Acetylgalaktosederivate größer sein als der Acetylglucosederivate.

Um dies festzustellen, wurden deshalb zunächst die Verseifungsgeschwindigkeiten der isomeren Pentacetylglucosen und des Galaktosepentacetats gemessen.

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

Da diese Verseifung eine bimoleculare Reaction ist, so gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Augenblicke die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x),$$

woraus sich ergibt:

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \cdot \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}.$$

Nach dieser Formel wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten in den einzelnen Zeiten berechnet. Es zeigte sich nun, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht constant ist, sondern dass die Geschwindigkeit sich ändert, kleiner wird und manchmal auf die Hälfte des Anfangswertes sinkt. Das bei der Verseifung entstandene Natriumacetat wirkt jedenfalls hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit; nach den genauen Bestimmungen von Arrhenius¹ beträgt aber diese Erniedrigung nur circa 0·3%, und kann daher bei den in Rede stehenden Acetaten das Abnehmen der Reaktionsgeschwindigkeit nicht dem Einfluss des bei der Verseifung entstandenen Neutralsalzes allein zugeschrieben werden.

Man muss daher annehmen, dass die Verseifung der einzelnen Acetylgruppen nicht gleichmäßig erfolgt, sondern dass wenigstens eine rascher verseift wird als die andere, was ja mit der Thatsache übereinstimmen würde, dass bei der Chlorierung oder Nitrierung der Pentacetate und bei der von Skraup und mir² beobachteten partiellen Verseifung der Acetochlorgalaktose gerade nur eine Acetylgruppe in Reaction tritt. Ein Beweis für diese Auffassung ist der Umstand, dass ich bei der Messung der Verseifungsgeschwindigkeit der von Skraup und mir² dargestellten Tetraacetylgalaktose, bei der eben jene eine bewegliche Gruppe entfernt ist, nahezu constante Zahlen erhielt.

Es zeigte sich ferner, dass die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Acetylverbindung der Glucose kleiner

¹ Zeitschr. für physikal. Chemie, I, 110 (1887).

² Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

sind als bei den Acetylverbindungen der Galaktose. Man kann daher annehmen, dass eben diese eine bewegliche Acetylgruppe bei dem Glucoseacetat fester gebunden ist als bei dem Galaktoseacetat und letztere daher reactionsfähiger erscheint. Unter dieser Annahme lässt sich auch erklären, warum die Acetochlorglucose, nicht aber die Acetochlorgalaktose eine Tetraacetylverbindung gibt, indem durch das in Äther suspendierte Natriumhydroxyd — wie oben angenommen wurde — eine partielle Verseifung der Tetraacetylnitrogalaktose eintritt, die Tetraacetylnitroglucose unter gleichen Umständen aber beständig ist. Sowohl bei der Verseifung von den Pentacetaten, als auch der Tetracetylchlorverbindungen gaben die Galaktose-derivate höhere Werte für die Verseifungsgeschwindigkeit als die Glucosederivate. Ein erheblicher Unterschied zwischen den isomeren Glucosepentacetaten wurde nicht beobachtet. Der interessante Vergleich zwischen den Tetraacetylzuckern — nach Gesagtem sollten nach Eliminierung der beweglichen Acetylgruppen die Tetraacetylglucose gleichfalls constante, und zwar dieselben Werte geben als die Tetraacetylgalaktose — musste unterbleiben, da es nicht gelingen wollte, die Tetraacetylglucose darzustellen. Diese dargelegte Verschiedenheit zwischen Galaktose- und Glucoseacetaten müsste sich dann entsprechend, wenn auch nicht in so prägnanter Weise zwischen den Milchzucker- und Maltoseoctacetaten finden, die ja aus einem Glucose- und einem Galaktosereste, beziehungsweise zwei Glucoseresten bestehen.

Und in der That zeigte sich, dass das Milchzuckeracetat rascher verseift wird als das Maltoseacetat. Vergleichsweise wurde noch die Verseifungsgeschwindigkeit des Saccharoseacetats gemessen. Diese liegt zwischen der des Laktose- und Maltoseacetats, aber näher der des ersteren.

Schließlich sei noch erwähnt, dass es gelang, bei der Darstellung der Acetochlorgalaktose¹ diesen Körper in etwa erbsengroßen Krystallen zu erhalten. Herr Dr. J. A. Ippen hatte die Liebenswürdigkeit, diese zu untersuchen, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei. Er theilt hierüber Folgendes mit:

¹ Monatshefte für Chemie, XXII, 1037 (1901).

»Die Krystalle von Tetraacetylchlorgalaktose, die zum Messen bestimmt waren, zerfließen leider an der Luft, wobei sie sich bräunen.

Durch Beobachtung einiger Krystalle unter dem Mikroskope wurden dieselben als optisch rhombisch bestimmt.

Sie erwiesen sich als Combinationen von:

$$\infty P \infty . \infty P \infty . \infty P . \infty P n . P \infty .$$

Eine Zeichnung kann nicht gegeben werden, da die Messungen der Winkel nicht genug sicheren Anhalt dafür liefern.«

Experimenteller Theil.

Die Messung der Verseifungsgeschwindigkeit wurde in der Weise vorgenommen, dass eine bestimmte Menge einer circa $\frac{1}{60}$ normalen Acetatlösung durch Natronlauge von verschiedenen Concentrationen, die in kleinem Überschusse vorhanden war, bei constanter Temperatur von 12, beziehungsweise 14° in einem ausgedämpften Erlmayerkolben verseift wurde, nachdem beide Lösungen auf die bestimmte Temperatur vorgewärmt waren. Die Acetatlösung wurde durch Auflösen von 0.61 g der betreffenden Pentacetate, Acetochlorverbindungen und der Tetraacetylgalaktose, und 0.4 g der Biose-octacetate in 100 cm^3 96procentigem Alkohol dargestellt.

96procentiger Alkohol konnte verwendet werden, da, wie ein Versuch ergab, selbst nach 48stündigem Stehen der Lösung keine Verseifung eingetreten war.

Die Natronlauge wurde durch Auflösen von metallischem Natrium jedesmal frisch dargestellt.

Gleich nach dem Zusammenbringen der Lösungen wurde der Anfangstiter der Lauge (a) bestimmt, dann in bestimmten Zeitintervallen ϑ die basischen Titer T durch Herauspipettieren von je 5 cm gemessen. Der Endtiter b wurde theoretisch berechnet, um den Einfluss der etwa aus dem Zucker durch Kalilauge entstandenen Säuren auszuschließen. Mit k ist die Reaktionsgeschwindigkeit bezeichnet.

Nun sei noch einiges über die Darstellung der verschiedenen Acetate gesagt.

Während die Darstellung der verwendeten Pentacetate, der Acetochlorverbindungen und der Tetraacetylgalaktose nach den bekannten Vorschriften erfolgte, stellte ich das Laktose- und Maltoseoctacetat nicht genau nach der von Herzfeld¹ und Schmöger² gegebenen Vorschrift dar, sondern modificirte dieselbe etwas. Es wurden je 10 g der betreffenden Biose mit 5 g geschmolzenem Natriumacetat in 150 cm³ Essigsäureanhydrid suspendiert, unter Umschwenken erhitzt bis alles gelöst war — hiedurch wurde die heftige Reaction vermindert — und dann noch circa 15 Minuten gekocht. Das Reactionsproduct wurde dann einigemal mit Alkohol eingedampft, um das überschüssige Anhydrid zu entfernen, und dann auskrystallisieren gelassen. Der Krystallbrei wurde nun abgesaugt und mit lauwarmem Wasser gewaschen, um das Natriumacetat zu entfernen.

Durch weiteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Laktoseoctacetat vom constanten Schmelzpunkt 98°, das Maltoseoctacetat vom constanten Schmelzpunkt 152°.

Das Saccharoseoctacetat wurde nach der Vorschrift von Herzfeld und Niederschlag,³ beziehungsweise Königs⁴ dargestellt, indem ein Theil Zucker mit vier Theilen geschmolzenem Natriumacetat erhitzt wurde, bis alles gelöst war. Das Reactionsgemisch wurde in Wasser gegossen und so lange mit Wasser in Berührung gelassen, bis der ursprüngliche Sirup spröde geworden war.

Als ich diese trockene Masse in der Hitze in Weingeist löste, krystallisierte nichts aus. Eine Krystallisation zu erhalten, gelang nur durch Einimpfen von Krystallen, die Herr Prof. Königs in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es sei hiefür an dieser Stelle Herrn Prof. Königs der beste Dank ausgesprochen.

¹ Berl. Ber., 13, 266 (1880); Annalen, 220, 218.

² Berl. Ber., 25, 1453 (1892).

³ Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, 37, 422.

⁴ Berl. Ber., 34, 4347 (1902).

Versuchsreihen.

I. Glucose- und Galaktosepentacetate.

1. Acetatlösung 10 cm^3 . n_{26}^{26} Natronlauge 25 cm^3 , $t = 12^\circ$.

Glucosepentacetat			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	12·6	—	0	12·6	—
2	10·15	1·101	2	9·3	1·883
5	9·10	0·820	5	7·6	1·457
10	7·8	0·681	10	7·0	0·910
15	7·2	0·564	15	6·1	0·831
∞	2·7	—	∞	2·7	—

2. Acetatlösung 10 cm^3 . $n_{16.6}^{16.6}$ Natronlauge 50 cm^3 , $t = 12^\circ$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 132°						Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 112°					
Versuch I			Versuch II			Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7·5	—	0	7·4	—	0	7·4	—	0	—	—
5	5·6	1·392	5	5·6	1·432	5	5·5	1·547	5	5·5	1·547
10	4·7	1·416	10	4·8	1·297	10	4·8	1·293	10	4·7	1·366
15	4·5	1·077	15	4·3	1·214	15	4·4	1·139	15	4·2	1·308
20	4·1	1·021	25	4·0	0·906	25	4·0	0·907	25	4·0	0·907
40	3·4	0·940	35	3·6	0·888	40	3·5	0·839	40	3·4	0·915
60	3·0	0·923	—	—	—	60	3·1	0·819	∞	2·5	—
∞	2·5	—	∞	2·5	—	∞	2·5	—	—	—	—

Galaktosepentacetat					
Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7.4	—	0	7.4	—
5	4.6	2.972	5	4.7	2.771
12	4.1	1.757	10	4.3	1.831
20	3.8	1.319	20	3.8	1.319
30	3.3	1.334	30	3.3	1.334
50	3.0	1.104	50	3.0	1.104
90	2.7	0.975	90	2.7	0.975
∞	2.5	—	∞	2.5	—

3. Acetatlösung 10 cm^3 .

n_{50}^{20} Natronlauge 50 cm^3 , $t = 14^\circ$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkte 112°			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7.5	—	0	7.5	—
2	6.1	2.184	2	5.4	3.807
5	5.4	1.678	5	4.55	2.686
10	4.4	1.475	10	4.0	1.937
15	4.1	1.541	15	3.3	2.070
20	3.6	1.250	20	3.0	1.940
∞	2.0	—	∞	2.0	—

4. Acetatlösung 20 cm^3 . n_{103}^{20} Natronlauge 200 cm^3 , $t = 12^\circ$.

Glucosepentacetat vom Schmelzpunkt 112°			Glucosepentacetat vom Schmelzpunkt 132°			Galaktosepentacetat		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	15·55	—	0	15·55	—	0	15·5	—
5	11·55	0·609	5	11·65	0·582	5	11·3	0·680
10	9·50	0·589	10	9·5	0·589	10	9·2	0·713
15	8·40	0·546	15	8·5	0·530	15	7·8	0·655
25	7·60	0·417	25	7·5	0·411	25	7·0	0·508
35	7·10	0·350	35	7·0	0·361	35	6·5	0·441
∞	3·55	—	∞	3·55	—	55	6·15	0·319

II. Tetraacetylchlorglucose und -Galaktose.

Acetatlösung 10 cm^3 . $n_{46.6}^{20}$ Natronlauge 50 cm^3 , $t = 12^\circ$.

Acetochlorglucose						Acetochlorgalaktose					
Versuch I			Versuch II			Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	13·45	—	0	13·45	—	0	13·4	—	0	13·4	—
—	—	—	2·5	9·45	1·859	2·5	9·0	2·189	2·5	8·95	2·220
5	8·20	1·472	5	8·25	1·444	5	7·3	2·165	5	7·3	2·165
10	6·75	1·248	10	6·70	1·266	10	5·75	1·846	10	5·8	1·807
15	6·00	1·105	15	6·00	1·105	15	5·2	1·580	15	5·2	1·580
∞	3·55	—	∞	3·55	—	∞	3·55	—	∞	3·55	—

III. Tetraacetylgalaktose.

Acetatlösung 10 cm^3 .

$n_{46.6}^{1/}$ Natronlauge 50 cm^3 , $t = 12^\circ$.

Versuch I			Versuch II		
ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	15.4	—	0	15.4	—
2.5	12.8	1.063	2.5	12.8	1.063
5	11.3	1.032	5	11.2	1.076
10	9.55	1.024	12	9.00	1.076
15	8.75	0.957	15	8.7	0.980
20	8.2	0.957	20	8.2	0.957
∞	7.0	—	∞	7.0	—

IV. Bioseoctacetate.

Acetatlösung 10 cm^3 .

$n_{50}^{1/}$ Natronlauge 50 cm^3 , $t = 14^\circ$

Octacetylmilchzucker			Octacetylmaltose			Octacetylrohrzucker		
ϑ	T	k	ϑ	T	k	ϑ	T	k
0	7.4	—	0	7.4	—	0	7.4	—
2	6.5	2.464	2	7.0	0.950	2	6.7	1.805
5	5.9	2.026	5	6.5	0.985	5	6.1	1.627
10	5.4	1.701	10	6.0	0.909	11	5.6	1.384
15	5.2	1.400	15	5.6	0.910	15	5.4	1.135
20	4.9	1.442	20	5.3	0.949	20	5.25	1.052
∞	4.4	—	—	4.4	—	∞	4.4	—

Versuch der Darstellung einer Tetraacetylglucose.

Es wurden 5 g Acetochlorglucose in 20 cm^3 gewöhnlichem Äther gelöst, circa 2 g Natrium in Drahtform und 15 g Silbercarbonat zugegeben. Nach vierstündigem Kochen war die Chlorreaction noch nicht verschwunden, und es konnten ungefähr 2.5 g der unveränderten Chlorverbindung zurückgewonnen werden. Als in einer zweiten Partie einen Tag lang gekocht worden war, verschwand zwar die Chlorreaction, während sich das Silbercarbonat stark bräunte. Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung blieb nur eine geringe Menge eines bräunlichen Sirups zurück. Es war also wahrscheinlich totale Zersetzung eingetreten.
