

Über Acetylderivate der Cellobiose

von

Dr. Emil R. v. Hardt-Stremayr.

Aus dem chemischen Institute der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jänner 1907.)

Im hiesigen Laboratorium haben Skraup und König¹ aus Cellulose durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure ein kristallisiertes Acetylprodukt vom Schmelzpunkte 227° bis 228° und daraus durch Verseifen eine Biose, die Cellobiose, erhalten. Durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Acetylprodukt wurde eine Acetochlorverbindung gewonnen, welche später von Geinsperger² direkt aus Cellulose dargestellt wurde; beim Ersatz des Chlors durch Acetyl entstand daraus ein neues, dem ersten isomeres Acetylprodukt vom Schmelzpunkte 200°, aus welchem aber Geinsperger keine kristallisierte Biose erhalten konnte.

Ferner haben Maquenne und Goodwin³ aus der Cellobiose selbst durch Erhitzen derselben mit essigsaurem Natron ein Acetat vom Schmelzpunkte 196° erhalten, welches sich leicht wieder verseifen ließ und beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure momentan in das isomere Acetat (Schmelzpunkt 228°) überging.

Es lag nun die Vermutung nahe, daß die Acetate von Geinsperger (Schmelzpunkt 200°) und von Maquenne (Schmelzpunkt 196°) identisch seien; dann mußte sich aber auch das nach Geinsperger dargestellte Acetat zu einer

¹ Monatshefte für Chemie, 1901, p. 1011.

² Monatshefte für Chemie, 1905, p. 1459.

³ Bull. soc. chim., 1904, Bd. XXXI, p. 854.

kristallisierten Biose verseifen lassen. Ferner schien es auch nicht unmöglich, daß sich das Acetat vom Schmelzpunkte 228° direkt in das isomere umwandeln lassen könnte, da ja diese Umwandlung bei Anwendung der Acetochlorverbindung als Zwischenprodukt tatsächlich erfolgt.

Ich fand nun, daß das nach Geinsperger dargestellte Acetat, welches nach mehrmaligem Umkristallisieren in Form langer Nadeln konstant bei 198° schmolz, sich ohne besondere Schwierigkeiten zu einer kristallisierten Biose verseifen ließ, deren Identität mit der Cellobiose dadurch nachgewiesen wurde, daß Zersetzungspunkt, optisches Drehungsvermögen und Osazon übereinstimmten. Auch das nach Maquenne dargestellte Acetat bildet lange, weiche Nadeln und hat ebenfalls den Schmelzpunkt 198° . Die beiden Acetate sind also trotz ihrer verschiedenen Darstellungsweise identisch.

Dagegen gelang es nicht, das Acetat vom Schmelzpunkte 228° direkt in das isomere überzuführen; diese Umwandlung ist nur auf Umwegen möglich, entweder mit Benützung der Biose oder der Acetochlorverbindung als Zwischenprodukt.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Cellobioseoktacetats vom Schmelzpunkte 228° .

Es wurde teils nach dem Verfahren von Skraup und König, teils nach Maquenne gearbeitet; die Ausbeute war in beiden Fällen die gleiche: etwa 2.5 g Reinprodukt aus 10 g Filtrierpapier. Doch hat die Darstellung nach Maquenne den Vorteil, daß sich dabei die Temperatur leichter regulieren läßt und daher auch bei etwas größeren Mengen keine Verkohlung eintritt.

Die Acetylierung nach Maquenne tritt aber überhaupt nur bei Beachtung eines Details ein, welches Maquenne gar nicht erwähnt. Die Mischung von Anhydrid auf Schwefelsäure, welche auf die trockene Cellulose gegossen wird, muß, um Acetylierung herbeizuführen, unter Kühlung vorgenommen werden, so daß die bei der Mischung sonst auftretende frei-

willige Erwärmung unterdrückt wird. Ist diese einmal aber eingetreten, so wird die Cellulose kaum verändert.

Das Rohprodukt wurde wiederholt aus Alkohol oder Essigester umkristallisiert und auch die Mutterlaugen weiter verarbeitet; nur die erste, meist dunkelrot gefärbte Mutterlauge ließ sich nicht zur Kristallisation bringen; wurde aber die Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Äther in kaltes Wasser gegossen, so bildete sich ein flockiger Niederschlag, welcher mit dem kristallisierten Acetat nicht identisch ist (ohne Zusatz von Äther setzte sich der Niederschlag nicht ab, sondern war in feinem Zustand in der ganzen Flüssigkeit verteilt). Er ist in heißem Alkohol, Essigester, Chloroform und Benzol leicht löslich, fällt aber beim Erkalten nicht wieder aus. Mit wenig Chloroform verrührt, bildet er eine gallertartige Masse, nach vollständigem Trocknen ein gelbliches, leicht zerreibliches Pulver, welches keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern auch nach wiederholtem Lösen in Benzol und Ausfällen durch Ligroin, bei zirka 100° zusammensintert und sich über 200° zersetzt. Eine Analyse wurde nicht gemacht.

Analyse des kristallisierten Acetats bei 105° getrocknet:

0·2036 g Substanz gaben 0·3684 g CO₂ und 0·1038 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₈H₃₈O₁₉</u>	<u>Gefunden</u>
C	49·55	49·46
H	5·60	5·70

Darstellung der Acetochlorverbindung.

Die Darstellung wurde sowohl nach König als auch nach Geinsperger versucht. Während erstere Methode keine Schwierigkeiten bereitete, erhielt ich nach letzterer nur amorphe Produkte, obwohl ich mich schließlich ganz genau an die Angaben Geinsperger's hielt. Doch ist andererseits kein Zweifel, daß dieser die kristallisierte Verbindung in der von ihm angegebenen Ausbeute erhalten hat; es scheinen daher noch andere Einflüsse im Spiele zu sein, die mir unbekannt blieben.

Die nach König dargestellte Verbindung schmolz nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol bei 195°. Die Ausbeute betrug 5 bis 6 g aus je 10 g Acetat.

0·4586 g Substanz gaben 0·1022 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{26}H_{35}O_{16}Cl$	Gefunden
Cl.....	5·42	5·51

Versuche zur Darstellung der Acetochlorverbindung nach Geinsperger.

I. Geinsperger hat Einschmelzröhren mit Filtrierpapier und Essigsäureanhydrid, welches bei -15° mit Salzsäure gesättigt worden war, bei gewöhnlicher Temperatur durch 3 Wochen stehen gelassen und dadurch die kristallisierte Acetochlorcellobiose erhalten. Um Zeit zu ersparen, änderte ich zuerst sein Verfahren, indem ich die Röhren durch 10 Stunden auf 50° erhitzte. Die Röhren, welche jetzt eine braune Flüssigkeit enthielten, wurden unter Kühlung geöffnet und sonst verfahren, wie Geinsperger beschreibt.

Die braungefärbte Benzollösung gab beim fraktionierten Fällen mit Ligroin keine Kristallisation, sondern stets eine amorphe, hellbraune Masse. Diese wurde noch zweimal in Benzol gelöst und durch Ligroin ausgefällt, zeigte aber immer einen unscharfen Schmelzpunkt zwischen 120° und 160° . Die Substanz wurde schließlich nochmals in möglichst wenig Benzol gelöst und versucht, sie zur Kristallisation zu bringen, was aber nicht gelang.

II. Zwei Röhren wurden auf dieselbe Weise behandelt. Die Benzollösung wurde nicht mit Ligroin gefällt, sondern im Vakuum über Paraffin stehen gelassen, bis der größte Teil des Benzols abgedunstet war; dabei schied sich eine bräunliche Substanz ab, welche wieder amorph und nach dem Trocknen ein braunes Pulver war, welches unscharf zwischen 120° und 170° schmolz.

III. Bei den vorigen Versuchen wurde das Anhydrid in einem Kolben unter guter Kühlung mit Salzsäure gesättigt und erst dann in das Rohr gebracht. Jetzt wurde das Sättigen im Rohre selbst vorgenommen und eines durch 10, ein zweites durch 15 Stunden auf 40° bis 50° erhitzt. Doch wurden auch diesmal nur amorphe Produkte erhalten, welche sich von den früheren nicht wesentlich unterschieden.

IV. Da durch das Erhitzen der Rohre nicht das gewünschte Resultat erreicht worden war, ließ ich jetzt acht Einschmelzrohre durch 3 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach der Vakuumdestillation blieb eine dunkle, sirupartige Masse zurück, welche mit heißem Benzol aufgenommen wurde. Hierauf wurde vom Unlöslichen abfiltriert, mit Tierkohle gekocht und das klare, hellbraune Filtrat nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzols mit Äther versetzt, wobei sich eine hellbraune Masse ausschied, welche unscharf zwischen 160° und 210° schmolz. Auch nach zweimaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Äther hatte sich der Schmelzpunkt nicht wesentlich geändert.

0·6395 g Substanz gaben, in rauchender HNO_3 bei Gegenwart von festem AgNO_3 am Wasserbade gelöst und hierauf mit Wasser verdünnt, 0·0233 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Cl	0·90

während die kristallisierte Substanz 5·42% Cl enthält.

V. Bei diesem Versuche hielt ich mich ganz genau an die Angaben Geinsperger's. Namentlich sah ich darauf, daß während des Einleitens von Salzsäure die Rohre gut gekühlt blieben, so daß ihre Temperatur nie über -15° stieg. Zwei so bereitete Rohre blieben bei Zimmertemperatur durch 3 Wochen liegen und wurden nach dem Öffnen wie gewöhnlich behandelt. Der Rückstand von der Vakuumdestillation wurde wieder in Benzol gelöst, durch Äther ausgefällt und diese Operationen zweimal wiederholt. Aber auch jetzt erhielt ich nur eine amorphe Substanz, welche zwischen 175° und 205° schmolz.

0·6295 g Substanz gaben 0·0243 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden
Cl	0·95

Darstellung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° nach Geinsperger.

Ich hielt mich im ganzen an dessen Angaben, nur verwendete ich zum Umkristallisieren Alkohol. Das Acetat schmolz schließlich konstant bei 198° und kristallisierte in schönen, langen Nadeln, während beim isomeren Acetat die Form der

Kristalle mit freiem Auge überhaupt nicht zu erkennen war, so daß die beiden Acetate schon äußerlich zu unterscheiden sind. Aus 15 g der Acetochlorverbindung erhielt ich zirka 10 g reines Acetat.

0·1718 g Substanz gaben 0·3115 g CO₂ und 0·0879 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₂₈H₃₈O₁₉</u>	<u>Gefunden</u>
C	49·55	49·45
H	5·60	5·72

Eine 1·32prozentige Lösung in Chloroform vom spez. Gew. 1·49 drehte die Polarisationsebene im Mittel um den Winkel $\alpha_D = +0·60$.

Daher:

$$[\alpha]_D = +30·51.$$

Geinsperger hat $(\alpha)_D$ mit $-30·05^\circ$ angegeben; es liegt zweifellos ein Schreibfehler vor, durch welchen Minus mit Plus verwechselt wurde.

Darstellung der kristallisierten Cellobiose aus dem Acetat vom Schmelzpunkte 198°.

Je 1 g Acetat wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge in derselben Weise verseift, wie Skraup und König es für das Acetat vom Schmelzpunkte 228° angaben. Nach einiger Zeit begannen sich Kristalle abzusetzen, welche, bei 105° getrocknet, sich bei 180° bis 190° zu bräunen beginnen und bei zirka 228° unter Aufschäumen zersetzen; nach dem Umkristallisieren hatte sich ihr Verhalten nicht geändert. 6 g Acetat lieferten etwa 1·2 g der Biöse.

0·2213 g bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3406 g CO₂ und 0·1295 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₂₂O₁₁</u>	<u>Gefunden</u>
C	42·10	41·98
H	6·43	6·55

Drehungsvermögen der Biose.

Da die bei 105° getrocknete Biose sich nur schwer in kaltem Wasser löste, konnte die erste Ablesung erst etwa eine Stunde nach Zusammenbringen von Substanz und Wasser vorgenommen werden. Die Drehung nahm bald zu und erreichte nach zirka 10 Stunden einen konstanten Wert. Zur Kontrolle wurde dann auch die von Skraup und König dargestellte Cellobiose nochmals in Bezug auf ihr Drehungsvermögen untersucht. Die Übereinstimmung war sehr gut, wie folgende Tabelle zeigt, wenn auch die Drehung durchwegs etwas niedriger war als die seinerzeit von König gefundene.

Zeit nach Beginn der Lösung	Biose aus dem Acetat			
	Schmelzpunkt 198° $p = 7.655; d = 1.0307$ $l = 50.85 \text{ mm}; t = 20^\circ$		Schmelzpunkt 228° $p = 8.38; d = 1.034$ $l = 50.85 \text{ mm}; t = 20^\circ$	
	α_D	$[\alpha]_D$	α_D	$[\alpha]_D$
— St. 6 Min.	—	—	+0.725	+16.45
— » 20 »	—	—	+0.785	+17.28
— » 50 »	+0.99	+24.6	+0.92	+20.9
1 » 30 »	+1.01	+25.2	+1.085	+24.6
2 » — »	+1.02	+25.6	—	—
2 » 30 »	+1.06	+26.7	+1.21	+27.5
5 » 15 »	—	—	+1.35	+30.6
6 » — »	+1.22	+30.4	—	—
8 » — »	—	—	+1.40	+31.9
10 » 30 »	+1.30	+32.3	+1.41	+32.1
12 » 30 »	+1.30	+32.3	+1.42	+32.2
24 » — »	—	—	+1.38	+31.3
32 » — »	—	—	+1.40	+31.9

Skraup und König haben $(\alpha)_D$ nach 10 Minuten = $26 \cdot 1$ gefunden, das Maximum der Drehung nach 15 Stunden mit $33 \cdot 7$.

Osazon der Biose aus dem Acetat vom Schmelzpunkte 198° .

Es wurde nach der Vorschrift von Skraup und König dargestellt. Die braungelben Kristalle zeigten nach zweimaligem Umkristallisieren aus 50prozentigem Alkohol den Schmelzpunkt 199° , also denselben, den Skraup und König für das Osazon der Cellobiose gefunden hatten.

0·1914 g Substanz gaben $18 \cdot 55 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei $17 \cdot 5^\circ$ und $726 \cdot 5 \text{ mm}$ Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_9$	Gefunden
N	10·80	10·67

Darstellung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° aus der Cellobiose (nach Maquenne).

0·4 g Cellobiose wurden in 8 cm^3 Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1 g wasserfreiem Natriumacetat durch 8 bis 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Beim Eingießen in kaltes Wasser bildete sich ein weißer Niederschlag, der wiederholt aus Alkohol umkristallisiert wurde. Er hatte die Form von feinen, langen Nadeln und schmolz bei 198° . Die Ausbeute betrug 0·5 g.

Umwandlung des Acetats vom Schmelzpunkte 198° in das Acetat vom Schmelzpunkte 228° durch Schwefelsäure.

Diese Umwandlung ist schon von Maquenne beschrieben worden, doch liegen keine näheren Angaben vor.

0·3 g Acetat wurden in 3 cm^3 Anhydrid suspendiert und dann ein paar Tropfen konzentrierter H_2SO_4 zugesetzt, wobei das Acetat unter Erwärmung in

Lösung ging. Beim Eingießen in Wasser bildete sich ein gelblicher Niederschlag, welcher viermal aus Alkohol umkristallisiert wurde, wobei der Schmelzpunkt von 210° auf 227° stieg; es hatte sich also das andere Acetat gebildet.

Versuche zur Umwandlung des Acetats vom Schmelzpunkte 228° in das Acetat vom Schmelzpunkte 198° .

- I. 0.3 g Acetat wurden mit 3 cm^3 Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre durch $2\frac{1}{2}$ Stunden auf zirka 150° erhitzt. Dabei hatte sich alles zu einer hellbraunen Flüssigkeit gelöst, aus der sich beim Erkalten Kristalle abschieden, welche nach dem Absaugen über CaO getrocknet wurden; sie schmolzen bei 225° , waren demnach unverändertes Acetat.
- II. 0.3 g Acetat und 3 cm^3 Anhydrid wurden durch 3 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Das Rohr enthielt hernach eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich aber auch nach vollständigem Erkalten nichts ausschied. Sie wurde daher in einer flachen Schale über CaO im Vakuum stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich Kristalle abgeschieden, welche, aus Alkohol umkristallisiert, bei 226° schmolzen.
- III. Zu 0.3 g Acetat, das in Essigsäureanhydrid suspendiert war, wurden 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt. Die Masse erwärmte sich etwas, aber erst nach kurzem Erhitzen über freier Flamme trat vollständige Lösung ein. Die Flüssigkeit wurde dann in Wasser gegossen und der gebildete Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert. Da der Schmelzpunkt bei 226° lag, hatte sich das Acetat nicht geändert.
- IV. 0.3 g Acetat, 4 cm^3 Anhydrid und 0.4 g essigsäures Natron wurden durch 2 bis 3 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei das meiste in Lösung ging. Dann wurde die Masse in kaltes Wasser gegossen und die gebildeten weißen Flocken aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 227° , also unverändertes Acetat.
- V. 0.3 g Acetat, 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und 0.4 g geschmolzenes essigsäures Natron wurden eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und hierauf in Wasser gegossen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 225° .
- VI. 0.3 g Acetat, 3 cm^3 Essigsäureanhydrid und 0.4 g Chlorzink wurden zusammen erhitzt, wobei allmählich Lösung eintrat und zugleich die Farbe der Flüssigkeit von Gelbbraun in Dunkelrot übergang. Dieselbe

wurde nach etwa 5 Minuten in Wasser gegossen, wobei sich ein dunkles Öl abschied, welches zu Boden sank und nach und nach fest wurde. Nach dem Trocknen stellte es ein braunes Pulver dar, welches beim Umkristallisieren aus Alkohol seine Färbung verlor und schließlich bei 226° schmolz. Auch aus der Mutterlauge konnte ich kein anderes Produkt erhalten.
