

Alkaliverbindungen von mehrwertigen Alkoholen und Kohlenhydraten

Von

Leopold Schmid, Alfred Waschkau und Ernst Ludwig

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Februar 1928)

Der Befund von Schmid und Becker (Bd. 58, 1966), daß sich die Polysaccharide Inulin, Lichenin und Stärke in mehr oder weniger starkem Ausmaß in verflüssigtem, absolut trockenem Ammoniak auflösen, gab einen gewissen Anreiz, das Lösungsvermögen des Ammoniaks auch anderen Polysacchariden gegenüber zu erproben. Besteht doch dabei möglicherweise eine Aussicht über die Teilchengröße dieser gelösten Körper durch Molekulargewichtsbestimmung gewisse Anhaltspunkte zu finden. Außerdem eröffnen die gelösten Substanzen eine Möglichkeit, sie im homogenen Medium in Reaktion treten zu lassen. In der ersten darauf bezugnehmenden Arbeit von Schmid und Becker (l. c.) wurden Stärke, Inulin und Lichenin, ferner der Mannit und das Methylglucosid mit Lösungen von Natrium, bzw. Kalium in flüssigem Ammoniak umgesetzt. Dabei resultierten ausnahmslos Gebilde, in denen ein Molekül Ausgangsmaterial mit nur einem Atom Alkalimetall in Reaktion getreten war. Da es damals nicht gelang, ohne eine tiefergehende Veränderung des Moleküls mehr als ein Atom Alkalimetall in Reaktion zu bringen, studierten wir an ganz einfachen, hydroxylhaltigen Verbindungen deren Verhalten bei der Reaktion mit Natriumlösungen in verflüssigtem Ammoniak. Zur Untersuchung gelangten Glykol, Glycerin, Glucose und Fructose. Diese genannten Verbindungen wurden in der üblichen Weise (l. c.) mit Natriumlösungen in Reaktion gebracht. In allen diesen Fällen zeigte sich ausnahmslos die Erscheinung, daß auch hier die Reaktion stehenbleibt, wenn ein Atom Natriummetall sich mit einem Molekül umgesetzt hat.

Von weiteren Kohlenhydraten, die sich in verflüssigtem Ammoniak mit Natriummetall umsetzen, können wir jetzt auch das Glykogen sowie das Chitin erwähnen. Bei Glykogen konnten wir die gleichen Beobachtungen machen wie bei Stärke. Die Glykogenlösung setzt sich mit der blauen Natriumlösung ziemlich schnell um unter Bildung eines schönen, ganz schwach gelblichen Niederschlages, wobei gleichzeitig Entfärbung der tiefblauen Natriumlösung zu beobachten war. Sobald aber die einem Mol Glykogen äquivalente Menge von einem

Grammatom Natrium verbraucht war, blieb die Blaufärbung der Natriumlösung noch lange bestehen. Wohl gelang es, bei ganz schwachem Erwärmen des Ammoniaks bis in die Nähe des Siedepunktes nach stundenlanger Dauer mehr als ein Atom Alkali in Reaktion zu bringen, wobei die Reaktion aber scheinbar in ganz anderer undurchsichtiger Weise verlaufen war. Während die Bildung der Mononatriumverbindung in kurzer Zeit vor sich gegangen war, wie auch die Entfärbung der Lösung zeigte, dauerte es viele Stunden, bis weiteres Alkali verbraucht war. Gleichzeitig ließ auch eine dunkelbraune Färbung des Reaktionsproduktes auf dessen Zersetzung schließen. Da die erhaltenen Mononatriumverbindungen durch Umkristallisieren nicht zu reinigen sind, so wurde zu ihrer Reindarstellung der Niederschlag zunächst auf einer Tauchnutsche gesammelt. Um sicher zu gehen, daß das zur Analyse verwendete Material nicht durch das Ausgangsmaterial verunreinigt sei, wurde im Reaktionsgefäß nochmals absolut trockenes Ammoniak verflüssigt, worauf neuerliche Filtration durch die Tauchnutsche erfolgte. Wiederholt durchgeführte Analysen ergaben eindeutig das Vorliegen einer Mononatriumverbindung des Glykogens. Bei Chitin, das sich für Umsetzungen mit Natrium unter den erwähnten Bedingungen auch für geeignet erwies, machten wir die Beobachtung, daß das Natrium in einem solchen Mengenverhältnis ins Chitinmolekül eingetreten war, daß unter Zugrundelegung der Formel $C_{32}H_{54}O_{21}N_4$ [Bioch. Z. 38/468] einem Stickstoffatom ein Atom Natrium im vorliegenden Reaktionsprodukt laut Analysenergebnis entsprach. Zu bemerken wäre nur, daß die Umsetzung bis zur Natriumverbindung etwas langsamer erfolgt, wie bei Glykogen beschrieben, was vielleicht damit im Zusammenhang gebracht werden könnte, daß das Glykogen viel leichter löslich ist.

Daß die Einwirkung von Natrium keinen zersetzenden Einfluß hat, glauben wir durch folgenden Versuch bestätigt zu haben. Ein Inulinpräparat zeigte ein Drehungsvermögen von -36.44 . Setzt man nun dieses mit Natrium in der beschriebenen Weise um, so erhält man die Mononatriumverbindung. Das mit einem Verlust von 0.2% daraus nun wieder durch Zersetzung mit Wasser zurückgewonnene Inulin zeigte den gleichen Drehungswert wie das Ausgangsmaterial, woraus wir auf die Identität der beiden Präparate schließen können.

Beschreibung der Versuche.

Da bei den Reaktionsprodukten an eine Reinigung durch Umkristallisieren oder Sublimieren nicht zu denken war, mußte auf die Verwendung von absolut reinen Reagenzien besondere Sorgfalt gelegt werden. Das verwendete Glykol wurde durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt, auch das Glycerin wurde zweimal im Vakuum über festem Natriumcarbonat destilliert und die bei 11 mm und $163\text{--}164^\circ$ übergehenden Frak-

tionen verwendet. Glucose und Fructose waren Kahlbaumpräparate. Als Inulin wurde ein Präparat vom Drehungsvermögen -36.44 verwendet. Das Glykogen war von der Firma Schuchardt als Glykogen purissimum bezogen und zeigte nach dem Trocknen im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz ein Drehungsvermögen von $+175.3$. Auch das Chitin war von Schuchardt bezogen und zeigte nach Behandlung mit einer Salzsäure von der Dichte 1.16 im Endwert die Drehung $+52$. Der Aschegehalt des Glykogens betrug 0.48%, der des Chitins 0.99%.

Das Ammoniak wurde einer Stahlflasche entnommen. Die Reindarstellung des Ammoniaks bereitete insofern eine gewisse Schwierigkeit, als die Trocknung durch Überleiten über Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid, ja sogar über metallisches Natrium in Form von Draht eine völlig unzureichende war. Es wurde daher so verfahren, daß das gasförmige Ammoniak zunächst durch Trockentürme geleitet wurde, die der Reihe nach mit Natronkalk, Natriumhydroxyd, Natriumamid und schließlich mit Natriumdraht gefüllt waren. Dieses so vortrocknete Ammoniak wurde nun mit Aceton-Kohlensäureschnee kondensiert und mit einigen Stücken Natrium versetzt. Nach etwa einstündigem Stehen über Natrium wurde das Ammoniak aus diesem Gefäß in ein gleiches mit Aceton-Kohlensäuremischung gekühltes, das eigentliche Reaktionsgefäß im Wasserstoffstrom, überdestilliert. An der Austrittsstelle des Reaktionsgefäßes war ein Trockensystem mit Natriumhydroxyd und Natronkalk angeschlossen, um ein Zutreten von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure zu unterbinden. Das so behandelte Ammoniak erwies sich als wasserfrei und somit unseren Zwecken entsprechend. Bezüglich der Beschreibung der dazu nötigen Apparatur und deren Handhabung sei auf die Arbeit von Schmid und Becker (Ber., 58, 1967) verwiesen. Die zur Umsetzung von ungefähr 1 g Substanz verwendete Ammoniakmenge betrug meist 20–25 cm³. Glykol, Glycerin, Glucose und Fructose waren in dieser Menge Ammoniak vollständig löslich; erst in der Nähe des Schmelzpunktes des Ammoniaks trat gelegentlich Ausscheidung von Glucose und Fructose auf, was aber auf den Reaktionsverlauf keinen hindernden Einfluß ausübte, weil weitere Substanz in jenem Maße in Lösung gehen konnte, als sich die Alkaliverbindung als Reaktionsprodukt ausschied. Bei Glykogen machten wir ähnliche Beobachtungen wie bei Stärke, da es in einer Menge von zirka 20 cm³ Ammoniak nicht vollständig löslich war. Ungleich schwerer löslich war das Chitin. Um eventuell nicht vollständig umgesetztes Ausgangsmaterial vom Reaktionsprodukt zu trennen, wurde eine Tauchnutsche bis auf den Boden des Gefäßes gedrückt und gleichzeitig eine Wasserstrahlpumpe allmählich in Tätigkeit gesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde solches neuerlich in vollständig trockenem Zustand ins Reak-

tionsgefäß destilliert und wieder abgesaugt. Die letzten Reste von Ammoniak, die durch Absaugen nicht wegzubringen waren, wurden zuerst im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei Zimmertemperatur entfernt, hierauf wurde das Reaktionsgefäß mit etwa 50° warmem Wasser angewärmt und gleichzeitig evakuiert. Nach Füllen der Apparatur mit Wasserstoff wurde das ganze noch einmal evakuiert. Schließlich wurde der Rückstand rasch vom Filter in ein Wäageglas übergeführt.

Die Natriumbestimmungen wurden derart ausgeführt, daß die Natriumverbindung in einen Platintiegel eingewogen, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und verglüht wurde. Der Glührückstand wurde schließlich mit Wasser und wenig Ammoncarbonat versetzt und bis zur Gewichtskonstanz verglüht.

A n a l y s e n .

	<i>g</i> Mononatrium- verbindung gaben	<i>g</i> Natriumsulfat	berechneter Natriumgehalt	gefunden
Glykol	0 6000	0 5093	27·38%	27·50%
Glycerin	0·3651	0·2271	20·14%	20·20%
Glucose	0·4807	0·1647	11·39%	11 10%
Fructose	0·4360	0·1537	11·39%	11·42%
Glykogen	0·4086	0·1602	12·50%	12·69%
Chitin	0·3548	0·1079	9·97%	9·85%

Inulin aus der Inulin-Natriumverbindung.

Der aus 1·1300 *g* Inulin gewonnene Inulin-Natrium-Komplex wurde mit 10 *cm*³ Wasser versetzt. Aus der wässrigen Lösung wurde das Inulin mittels Alkohols ausgefällt. Um die Filtration zu erleichtern, war ein beträchtlicher Überschuß von Alkohol erforderlich. Durch Schütteln mit absolutem Alkohol und schließlich mit Äther wurde das rückgewonnene Inulin weitergereinigt und bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Nach dieser Behandlung gewannen wir 1·1280 *g* Inulin zurück, was einer fast theoretischen Ausbeute gleichkommt.

Spezifische Drehung des Inulins vor der Umsetzung:

Konzentration: 0·5777 *g* Inulin gelöst in 18·303 *g* Wasser im 1-*dm*-Rohr:

$$\alpha = 1\cdot15 [\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 36\cdot44.$$

Nach der Umsetzung:

Konzentration: 0·964 *g* Inulin, gelöst in 50 *g* Wasser im 1-*dm*-Rohr:

$$\alpha = 0\cdot70 [\alpha]_{\text{D}}^{20} = - 36\cdot31.$$