

Zur Kenntnis der Schwefelsäureester der Kohlehydrate

Von

Erich Gebauer-Fülneegg*, William H. Stevens und Ernst Krug

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Princeton, U. S. A., und dem Laboratorium für Chemische Technologie der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juli 1928)

Im Zusammenhange mit im Gang befindlichen Arbeiten über Schwefelsäureester von Mono- und Polysacchariden sollte an einem typischen Beispiele die Reaktionsfähigkeit dieser Ester näher untersucht werden. Dieselben haben auch ein gewisses praktisches Interesse, da es etwa im Falle der Acetylierung von Zellulose in Gegenwart von Schwefelsäure bekannt ist, daß unerwünschterweise hiebei der Schwefelsäureanteil teilweise selbst substituierend wirkt. Es wurde daher die Ansicht vertreten¹, daß bei dieser Reaktion Schwefelsäureester als Zwischenstufen bei der Acetylierung der Zellulose in Betracht kommen und daß dann die SO_3H -Reste im Verlaufe der Reaktion den Acetylgruppen Platz machen.

Werden die verschiedensten Zuckerarten, wie Glukose, Dextrine, Zellulose und Stärke, mit Chlorsulfonsäure behandelt, so kristallisiert, wie Claesson² zuerst gefunden hat, nach einiger Zeit bei geeigneter Konzentration ein sehr hygroskopisches Produkt aus, das auf Grund seiner Analysenwerte als ein Monochlorglukosetetraschwefelsäureester aufgefaßt wurde. Der genannte Autor hatte bereits gezeigt, daß dieser Körper beim Behandeln mit Wasser unter stufenweiser Abspaltung des Halogens, bzw. der Schwefelsäurereste in schwefelsäureärmere Glukosederivate übergeht. C. Neuberger verwendete dann diese Reaktion in Verbindung mit Hydrolyse der Schwefelsäurereste im D. R. P. 403.705³ zur Gewinnung von Glukose aus Zellulose.

Zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit dieses Schwefelsäureanalogons der bekannnten Acetochlorglukose wurde dieser leicht zugängliche, kristallinische Körper sowohl in festem Zustande als auch direkt ohne Abscheidung aus dem überschüssige Säure enthaltenden Reaktionsgemenge mit Essigsäureanhydrid behandelt. Hiebei entstand unter Austausch des Halogenatoms und der Schwefelsäurereste α -Pentaacetyl- β -glukose vom Schmelz-

* Der International Education Board hat mich bei dieser Arbeit durch Verleihung eines Forschungsstipendiums unterstützt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

¹ E. Heuser, Textbook of Cellulose Chemistry, 1924.

² Journ. f. pr. Ch. [2] 20, 18 (1879).

³ Siehe auch D. R. P. 11836 und H. Ost, B. 46, 2995 (1913).

punkt 112°⁴. Sowohl von Zellulose ausgehend als auch aus Glukose wurden hierbei annähernd die gleichen Ausbeuten an rohem Acetylprodukt erhalten.

Wurde weiters das Monochlorglukosetetrasulfonat der Einwirkung von Acetylchlorid ausgesetzt, so entstand β -Acetochlorglukose vom F. P. 72—73°⁵, welche außer durch die physikalischen Konstanten auch noch durch die Überführung in β -Pentaacetyl-*d*-glukose vom F. P. 132° nach der Methode von Skraup und Kremann⁶ identifiziert wurde.

Es verdient jedenfalls hervorgehoben zu werden, daß bei den genannten beiden Reaktionen einmal ein Derivat der α -Form und das andere Mal ein solches der β -Reihe gefaßt wird. Die angeführte Bildung der β -Acetochlorglukose kann wohl auch als präparative Darstellungsweise empfohlen werden.

Auch mit Acetylbromid reagiert der Schwefelsäureester.

Acetyljodid hingegen wird unter Jodausscheidung offenbar zersetzt, bevor es mit dem Chlorglukoseschwefelsäureester reagiert.

Es sei an dieser Stelle auch noch kurz über Versuche berichtet, welche auf die Isolierung von Zwischenstufen des Abbaues der Zellulose mittels Chlorsulfonsäure hienzielten. Vor allem schien es wünschenswert, eine höhere Ausbeute an Zellobiose zu erzielen, als dies bisher möglich war. Bekanntlich hat gerade die Tatsache der geringen Zellobioseausbeuten beim Abbau von Zellulose James C. Irvine⁷ zu Betrachtungen über den Aufbau der einfachsten Zellulosebausteine veranlaßt. Die von genanntem Autor seinerzeit aufgestellte Formel trägt diesem Umstand Rechnung und ist, wie er selbst hervorhebt, nur eine vorläufige, welche mit der Auffindung einer annähernd 100%igen Ausbeute an Zellobiose ihre Berechtigung selbstverständlich verlieren müßte.

Die Annahme, daß die physikalische Beschaffenheit der Zellulose, ihre Faserstruktur und das Vorhandensein von Kristalliten an einem nicht einheitlich fortschreitenden Abbau schuld sei, der das bisher stets beobachtete Manko an Zellobiose erklären könnte, veranlaßte die Verwendung von Chlorsulfonsäure. Ihre intensive Wirkungsweise hätte den Großteil des Polysaccharides nach schneller Zerstörung des den Angriff der Reagenzien erschwerenden faserigen, bzw. kristallinen Aufbaues einer einheitlichen chemischen Reaktion unter annähernd gleichen Bedingungen zuführen sollen. Eine Unterbrechung des Abbaues im Zellobiosestadium hätte auf diese Weise unter Vermeidung weiterer Spaltung erreicht werden und zu besseren Ausbeuten führen sollen.

⁴ Beilstein (IV) II, 159.

⁵ Beilstein (IV) II, 161.

⁶ Monatsh. f. Ch. 22, 378 (1901).

⁷ Journ. chem. Soc. 123, 518, C. 1923 III, 1604, siehe z. B. auch K. Freudenberg B. 54, 771 (1921).

Tatsächlich gelang es, bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Zellulose die Reaktion in einem Stadium zu unterbrechen, in welchem Zellobiosederivate vorliegen, die durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid als Zellobioseoktoacetat erkannt wurden; die Ausbeuten waren aber keineswegs befriedigend, so daß die eingangs erörterten Voraussetzungen für Chlorsulfonsäure wohl nicht zutreffen dürften. Auch geringere Mengen Tetraacetylglukose konnten bei etwas zu weit fortgeschrittenem Abbau durch fraktionierte Kristallisation erhalten werden.

Versuchsteil.

2 g reine bei 105° sorgfältig getrocknete Watte wird unter bester Kühlung mit der drei- bis fünffachen Menge Chlorsulfonsäure versetzt, wobei auf gleichmäßige Mischung Gewicht gelegt wird. Das Reaktionsgemisch wird dann in einem Pulverglas verschlossen stehen gelassen. Nach etwa 8 Stunden ist der Großteil der Watte gelöst und die Kristallisation des Chlorglukosetetraschwefelsäureesters beginnt: nach 24 Stunden haben sich zur Aufarbeitung bereits genügende Mengen abgeschieden. Zur Isolierung wird die äußerst hygroskopische Substanz auf Ton unter Feuchtigkeitsausschluß zentrifugiert und dann im evakuierten Exsikkator über Phosphorpentoxyd und festen Ätzkali am Tonteller weiter stehen gelassen. Auf diese Weise erhält man ein nahezu weißes Pulver, welches den Chlorglukosetetraschwefelsäureester, der zuerst von Claesson beschrieben wurde, darstellt.

Für die Umsetzungsreaktionen ist jedoch diese mühsame Isolierung nicht erforderlich. Das Reaktionsgemenge wird vielmehr tropfenweise unter guter Rührung und Eiskühlung in 20 cm³ Essigsäureanhydrid eingegossen. Nachdem Lösung erfolgt ist, wird in Kochsalz- oder natriumacetathaltiges Wasser ausgegossen und nach dem Festwerden des Produktes filtriert. Nach dem Trocknen wird aus Benzin zur Konstanz kristallisiert, wobei 1·2 g eines bei 112° schmelzenden Körpers (in CHCl₃ $[\alpha]_D = 101\cdot75^{\circ}$) erhalten wird. Diese Daten sowie die Analysenwerte beweisen das Vorliegen von α -Pentaacetyl-*d*-glukose.

0·0955 g Substanz: 0·1734 g CO₂, 0·0296 g H₂O.

Ber. für C₁₆H₂₂O₁₁: C 49·2% : H 5·6%.

Gef: C 49·52% : H 5·81%.

Zu demselben Resultat sowie annähernd gleicher Ausbeute gelangt man, wenn an Stelle der Watte die gleiche Menge Glukose zur Reaktion verwendet wird. Die Ausbeuten können durch längere Einwirkungsdauer noch gesteigert werden.

Beim Eintragen des aus 2 g Watte bzw. Glukose erhältlichen rohen Kristallbreies der Monochlorglukosetetraschwefelsäure in Acetylchlorid unter analogen Bedingungen und Ausgießen in Natriumacetat enthaltendes Wasser, Abfiltrieren, Trocknen des Niederschlages und Umkristallisieren aus Benzin werden Nadeln vom konst. Fp. von 73° und der spezifischen Drehung in CHCl₃ von $[\alpha]_D = 165\cdot76^{\circ}$ erhalten, die hiedurch als β -Acetochlorglukose erkannt wurden.

1 g dieses Körpers wurde nach der Vorschrift von Skraup und Kremann⁸ mit Silberacetat in essigsaurer Lösung am Wasserbad erhitzt und hiebei, der Erwartung entsprechend, Pentaacetyl-*d*-glukose vom Fp. 132° und der spezifischen Drehung $[\alpha]_D = 3\cdot60^{\circ}$ (in CHCl₃) erhalten.

⁸ Monatsh. f. Ch. 22, 378 (1901).

Auch mit Acetylbromid reagiert das aus Watte bzw. Glukose und Chlorsulfonsäure erhaltliche rohe Reaktionsprodukt unter Austritt der Schwefelsäurereste.

Acetyljodid zersetzt sich unter Jodausscheidung, bevor noch eine weitergehende Umsetzung stattfinden kann.

Wurde die Reaktion zwischen Zellulose und Chlorsulfonsäure nach etwa 2 Stunden⁹ unterbrochen, das Reaktionsgemenge in Essigsäureanhydrid unter guter Kühlung eingerührt, in Kochsalz oder Natriumacetatlösung ausgegossen und filtriert, so wurde ein Rohprodukt gefaßt, aus welchem durch fraktionierte Kristallisation Oktoacetylzellulose vom Fp. 229° erhalten werden konnte.

Wurde die Reaktion zwischen Chlorsulfonsäure und Watte jedoch nach etwa 5 Stunden unterbrochen, so konnten nach der Acetylierung durch fraktionierte Kristallisation geringe Mengen von Tetraacetylglukose vom Fp. 98° gefaßt werden.

⁹ Zellobiose kann schon nach etwa einer halben Stunde nachgewiesen werden.