

Zur Kenntnis des Natriumsucrats

Von

V. Prey und F. Grundschober

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Oktober 1960)

Aus den durchgeföhrten Untersuchungen geht hervor, daß die aus Natrium und Saccharose im flüssigem Ammoniak gebildete Verbindung, im Gegensatz zu Natriumhydroxyd-Saccharose-Additionsverbindungen, eine wirkliche Natriumverbindung der Saccharose ist (Natriumsucrat). Das erhaltene Natriumsucrat war praktisch ammoniakfrei und mit Methyljodid methylierbar.

Die Herstellung von Alkaliderivaten der Zucker in flüssigem NH₃ ist seit langem bekannt¹.

Daneben kennt man die sogenannten Saccharate aus MeOH und Saccharose. *Percival*² stellte solche KOH-Addukte der Saccharose her, C₁₂H₂₂O₁₁, 3 KOH, die sich mit Dimethylsulfat zu 3-Methylsaccharose methylieren ließen.

1949 berichteten *Amagasa* und *Onikura*, daß Saccharose mit Kalium in flüssigem Ammoniak schnell unter Bildung eines Di-Kaliumsaccharates reagiert³. Bei Zugabe von mehr K geht die Reaktion langsam weiter und führt schließlich zu einem Gemisch von Hexa- und Heptakalium-saccharat, das in flüssigem NH₃ unlöslich ist und ausfällt; die Metallverbindung ist pyrophor. In Übereinstimmung mit ihrer Unlöslichkeit ist sie nicht sehr reaktionsfähig und man braucht Temperaturen von

¹ L. Schmid und B. Becker, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1966 (1925); I. E. Muskat, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 693, 2449 (1934); I. E. Muskat und A. P. Levene, J. Biol. Chem. **105**, 431 (1934).

² E. G. V. Percival, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 648.

³ M. Amagasa und N. Onikura, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **52**, 2 (1949); Chem. Abstr. **1951**, 2414d.

130 bis 140° C, um beispielsweise die Reaktion mit Benzylchlorid zu bewirken, die dann ein Gemisch von Hexa- und Heptabenzylsacharose liefert.

Nun sucht die industrielle Forschung in jüngster Zeit nach Verfahren, Saccharoseäther und -ester über die Alkalisaccharate darzustellen⁴.

Um zu technisch brauchbaren Alkaliverbindungen zu kommen⁵, wurde die Darstellung in verschiedenen Lösungsmitteln, wie Pyridin, Morpholin und flüssigem Ammoniak untersucht und gefunden, daß in Pyridin und Morpholin nur Verbindungen entstehen, die mehr den Saccharose-MeOH-Addukten entsprechen als wirklichen Alkaliverbindungen.

Zum Unterschied von den Verbindungen der Saccharose mit Metallhydroxyden, den sogenannten Saccharaten, entstehen die echten Metallsalze der Saccharose durch Ersatz eines Wasserstoffs durch Metall; diese Verbindungen werden Sucrate genannt.

Von diesen Sucraten, die aus flüssigem NH₃ mit Na gewonnen werden, enthält das Mono-Na-sucrat 1 Mol NH₃ gebunden. Die höheren Verbindungen enthalten weniger als ein Mol NH₃. Mit Natriumamid in flüssigem NH₃ kommt man bis zu den Hepta-Na-sucraten.

In Arbeiten von *Arni, Black* und anderen⁵ wird die Herstellung der verschiedenen Natriumsucraten genau beschrieben. Bei der Reaktion von Saccharose mit ein Mol Na in flüssigem NH₃ fällt Mononatriumsucrat als unlöslicher Niederschlag aus. Nach Abdampfen des Ammoniaks bleibt ein weißes Pulver zurück, das intensiv nach Ammoniak riecht. Auch nach dem Aufbewahren über Nacht im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure ist deutlich der Ammoniakgeruch wahrzunehmen. *Arni, Black u. a.*⁵ geben in der sonst so ausführlichen Arbeit nicht an, wie sie das Mononatriumsucrat vor der Analyse behandelt haben. Aus dem Analysenergebnis von 4,64% NH₃ (ber. für 1 Mol NH₃: 4,47) schließen sie, daß Mononatriumsucrat ein Mol NH₃ enthalte. In den folgenden Arbeiten von *Black, Dewar u. a.*⁶ und besonders *Black, Dewar u. a.*⁷ wird dem Gehalt von genau 1 Mol NH₃ tiefere Bedeutung zugemessen und in letzterer Arbeit sogar das Vorhandensein einer Natriumamid-additionsverbindung erwogen. Bei den höheren Natriumsucraten ist der Ammoniakgehalt geringer und nicht in irgendeinem ganzzahligen Verhältnis zur Zahl der Natriumatome. In einer weiteren Arbeit befassen sich *Black* und *Dewar*⁸ mit dem Problem des gebundenen Ammoniaks („firmly bound

⁴ *E. T. Dewar, Manufact. Chemist* **29**, 458 (1958).

⁵ *P. C. Arni, W. A. P. Black, E. T. Dewar, J. C. Patterson und D. Rutherford, J. appl. Chem.* **9**, 186 (1959).

⁶ *W. A. P. Black, E. T. Dewar, J. C. Patterson und D. Rutherford, J. appl. Chem.* **9**, 256 (1959).

⁷ *W. A. P. Black, E. T. Dewar und D. Rutherford, J. Chem. Soc. [London]* **1959**, 3073.

⁸ *W. A. P. Black und E. T. Dewar, J. appl. Chem.* **10**, 134—138 (1960).

ammonia“) im Trinatriumsuerat und konnten hier das Ammoniak durch Extraktion ziemlich weitgehend entfernen.

Durch eigene Arbeiten ergab sich nun, daß der Gehalt an NH_3 im Mononatriumsuerat weitgehend von den Bedingungen abhängt, unter welchen die Probe zur Analyse vorbereitet wird. Nach Stehen im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure und Phosphorsäure zeigte ein nach der Vorschrift von *Arni* und *Black*⁵ hergestelltes Mononatriumsuerat nach einer

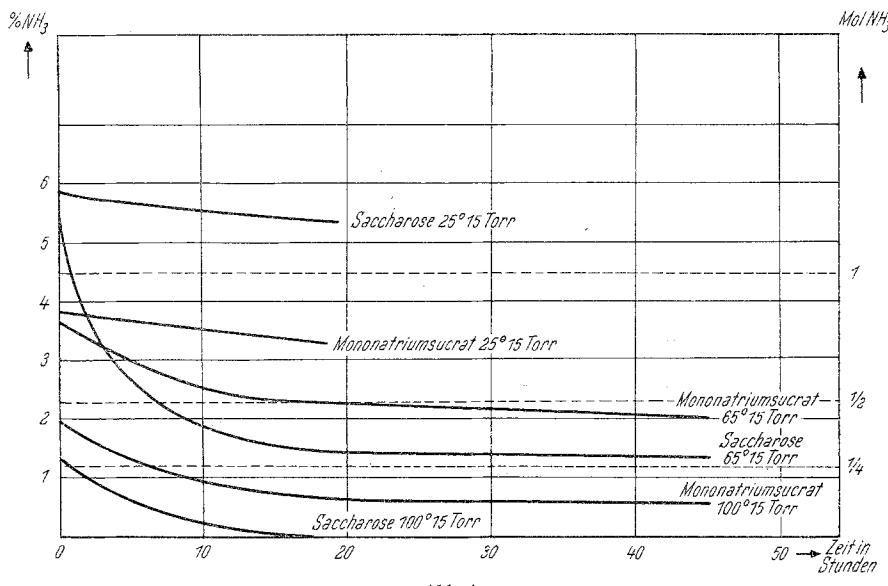


Abb. 1

Woche einen Gehalt von 2,7% NH_3 . Auch hier war noch ein deutlicher Geruch von NH_3 wahrzunehmen. Das NH_3 im Mononatriumsuerat kann also doch abgespalten werden. Damit ist eindeutig bewiesen, daß es nicht in Form der Natriumamid-additionsverbindung vorliegen kann. Es scheint also das Vorhandensein von genau einem Mol NH_3 nach den Analysenergebnissen von *Arni* und *Black*⁵ nur rein zufällig.

Mononatriumsuerat und Saccharose, die vorher in flüssigem NH_3 gelöst war, wurden von uns im Vak. (15 Torr) bei verschiedenen Temperaturen gehalten und der Ammoniakgehalt nach verschiedenen Zeiten bestimmt (Abb. 1). Beide Substanzen haben einen Gehalt von Ammoniak, den sie bei 20°C nur langsam, bei 65°C rasch abgeben. Nach einiger Zeit fällt die Ammoniakabgabe immer mehr zurück, und es scheint sich für jeweils eine Temperatur ein Gleichgewicht einzustellen, das durch das Verflachen der Kurve angedeutet wird. Bei höherer Temperatur (100°) verlaufen die Kurven nicht mehr parallel (Abb. 2).

Keinesfalls kann aber eine Beziehung zwischen dem Gehalt an Ammoniak und Na bzw. eine Übereinstimmung mit irgendwelchen ganzzahligen

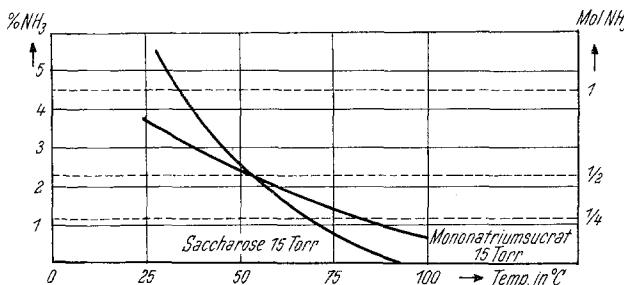


Abb. 2

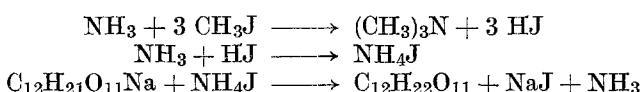
Molverhältnissen Ammoniak : Saccharose bzw. Natriumsucrat gefunden werden. Auffallend ist nur die Übereinstimmung im Verhalten zwischen Saccharose und Natriumsucrat (Tab. 1).

Tabelle 1

Versuch	% Na	Mol Na	% NH ₃	Mol NH ₃
a	5,50	0,91	5,40	1,21
b	6,10	1,01	5,10	1,14
c	6,37	1,06	3,76	0,84
d	6,20	1,03	4,50	1,01
e	5,96	0,99	4,40	0,98

Der Beweis, daß es sich bei dem nach ⁵ hergestellten Präparat wirklich um das Sucrat und nicht um das Saccharat handelt, wird von Arni und Black nur aus den Analysenwerten gezogen. Aus eigener Erfahrung kann dazu gesagt werden, daß das Mononatriumsucrat nicht ganz einheitlich ist und daß der Na-Gehalt in Abhängigkeit von der eingesetzten Natriummenge schwanken kann (Tab. 1).

In einer zweiten Arbeit versuchten Black, Dewar u. a. ⁶ das Mononatriumsucrat zu methylieren. Diese Versuche mißlangen ausnahmslos. Einer dieser Versuche bestand in der Einwirkung von Methyljodid auf Natriumsucrat in Dimethylformamid bei 75°. Hierbei trat Hydrolyse der Saccharose auf. Man nimmt an, daß zuerst das gebundene NH₃ methyliert wird, die dabei freiwerdende Jodwasserstoffsäure das Natriumsucrat zerstört und die entstehende Saccharose invertiert.



Bei höheren Natriumsucraten ist weniger NH_3 gebunden und sie ergeben Methylierungsprodukte, die aber höchstens die Hälfte des zu erwartenden Methylierungsgrades aufweisen.

Wie wir zeigen konnten, gelingt die Methylierung in Dimethylformamid auch bei Gegenwart von NH_3 bei niedriger Temperatur (20°); allerdings ist eine große Ausbeute nur bei geringem Ammoniakgehalt gewährleistet (Tab. 2).

Tabelle 2

Vers.	Mono-natrium-sucrat g	Gehalt an NH_3 %	Dimethyl-formamid ml	Verhältnis Na-Sucr. zu CH_3J	Temp. $^\circ\text{C}$	$\text{CH}_3\text{O}-$ Gehalt, gef. %	Umsatz %	Drehung (in H_2O) $[\alpha]_D^{20}$	$\text{CH}_3\text{O}-$ Gehalt des acetyl. Produkts %	Umsatz %	Drehung d. acetyl. Produkts in CHCl_3 $[\alpha]_D^{20}$
1	9,1	5,0	60	1:3	20	2,10	24				
2	4,75	1,9	45	1:1	20	3,21	37				
3	0,64	0,7	6	1:1	20	4,62	53	+ 60,0			
4	1,43	2,3	10	1:4	20	4,01	46	+ 48,7	2,36	49	+ 52,3
5	1,70	0,01	—	1:7	90				2,93	61	+ 62,4

Aus Versuch 5 ist ersichtlich, daß aber auch bei Spuren von NH_3 (0,01%), die sicherlich keinerlei Einfluß auf die Methylierung haben können, die Maximalausbeute selbst bei siebenfachem Überschuß an CH_3J höchstens 61% ist.

Man sieht auch aus den Drehwerten von Versuch 3 und 5, daß bei Gegenwart von weniger Ammoniak als 1% keine nennenswerte Inversion eintritt.

Aus den durchgeföhrten Untersuchungen geht im Gegensatz zur bisherigen Auffassung hervor, daß die aus Na und Saccharose in flüssigem NH_3 hergestellte Natriumverbindung bei geeigneten Reinigungsmethoden praktisch ammoniakfrei dargestellt werden kann.

Unter günstigen Bedingungen kann man diese Verbindungen mit Methyljodid zu 60% in Monomethylsaccharose umsetzen, womit bewiesen ist, daß das wirkliche Natriumsalz der Saccharose vorliegt.

Über den Sitz des Na im Saccharosemoleköl können derzeit noch keine exakten Angaben gemacht werden.

Experimenteller Teil

Herstellung des Mononatriumsucrats

Die zur Verwendung gelangende Saccharose wurde drei Tage im Vakuum-exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Das Ammoniakgas wurde durch Bariumoxyd durchgeleitet und anschließend über Na kondensiert. Das auf diese Weise vollständig wasserfrei gemachte NH_3 wurde vom Na abdestilliert und als Lösungsmittel verwendet.

Die Herstellung des Mononatriumsucrates erfolgte mit Hilfe eines *Stockschen Käfigs* in einer Apparatur bestehend aus einem 500 ml-Dreihalsrundkolben mit aufgesetztem Spezialrückflußkühler, der mit Trockeneis-Aceton gekühlt wurde.

Die Saccharose wurde in den Reaktionskolben gefüllt und mit einem Magnetruhrer gerührt.

Die Apparatur wurde mehrmals vollständig evakuiert, mit trockenem NH_3 ausgespült und dann das NH_3 durch den Rückflußkühler in den Kolben kondensiert. Sobald die Saccharose vollständig gelöst war, wurde unter ständigem Rühren durch einen zweiten Hals des Kolsbens die berechnete Menge Na in kleinen Stückchen mittels eines an zwei Winkelstücken angeschlossenen Kölbchens eingetragen. Die entstehende blaue Färbung der Lösung verschwindet sofort wieder und es fällt das in flüssigem NH_3 unlösliche Mononatriumsucrat aus. Es wurde 3 Stdn. nachreagieren gelassen und anschließend das NH_3 abdestilliert. Es bleibt eine weiße kristalline Masse zurück, die stark hygroskopisch ist und noch deutlich wahrnehmbar nach NH_3 riecht. Analyse der dargestellten Sucrate in Tab. 1.

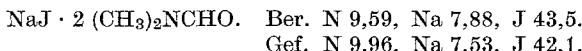
Abtrennung des Ammoniaks von Mononatriumsucrat

In einem großen Wägegläschen wurde eine gewogene Menge Mononatriumsucrat in einem mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid sowie Ätzkali beschickten Heizexsiccatoren bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Der Ammoniakgehalt wurde sowohl aus dem Gewichtsverlust berechnet als auch nach der *Parnas*-Methode bestimmt. Zum Vergleich wurde Saccharose in fl. NH_3 gelöst und nach Abdestillieren des Ammoniaks ebenso behandelt (s. Abb. 1).

Durch Extraktion von Mononatriumsucrat mit inerten organischen Lösungsmitteln konnte ebenfalls eine Verminderung des Ammoniakgehalts erreicht werden. Das feingepulverte Mononatriumsucrat wurde in einem *Soxhlet*-Extraktionsapparat mit absol. Äther 24 Stdn. extrahiert. Der Ammoniakgehalt betrug 0,88%. Erfolgte die Extraktion mit Toluol, so betrug der Ammoniakgehalt 0,01%.

Umsetzungen mit Methyljodid

Mononatriumsucrat (mit 0,7% NH_3) wurde mit der stöchiometrischen Menge Methyljodid in Dimethylformamid 20 Stdn. bei 20° C geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Natriumjodids wurde die Lösung mit absol. Äther bis zur beginnenden Trübung versetzt und auskristallisiert gelassen. Es bildeten sich lange, spießige Kristalle.



Nach Abtrennung der Kristalle wurde die Lösung mit absol. Äther versetzt. Der ausgefällte Sirup wurde in Wasser aufgenommen und im Vak. eingedampft. Nach neuerlichem Aufnehmen mit Wasser wurden die letzten Spuren NaJ durch Behandeln mit den Ionentauschern IMAC C 12 und IMAC S 4 entfernt. Die Lösung wurde wieder eingedampft und der entstandene Sirup kurze Zeit auf 70° erhitzt. Anschließend wurde über P_2O_5 getrocknet. Es wurde eine spröde, glasige, hygroskopische Masse erhalten. Vers. 1, 2, 3, 4 (Tab. 2).

Die Methoxylzahlen der Substanzen wurden nach *Vieböck* und *Schwappach*⁹ bestimmt, Tab. 2.

Mononatriumsucrat mit 0,01% NH₃ wurde in einem verschlossenen Bombenrohr 3 Tage mit einem Überschuß von CH₃J auf 90° erhitzt. Dann wurde das Methyljodid abdestilliert (Vers. 5, Tab. 2).

Die Methylierungsprodukte aus Vers. 4 und 5 wurden mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin acetyliert¹⁰. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Sirup erhalten, der über Phosphorpentooxyd getrocknet wurde (Vers. 4 und 5, Tab. 2).

⁹ *F. Vieböck und A. Schwappach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930);
F. Vieböck und C. Brecher, I. c. 3207.

¹⁰ *R. Behrend und P. Roth*, Ann. Chem. **331**, 364 (1904).