

ACETYLIEREN VON KOHLENHYDRAT MIT ESSIGSÄUREANHYDRID UND ALKALIRHODANID.

Von Yojiro TSUZUKI.

Eingegangen am 14. Dezember, 1928. Ausgegeben am 28. Januar 1929.

Es ist mir vor kurzem gelungen,⁽¹⁾ die Stärke mit Essigsäureanhydrid leicht zu acetylieren, indem ich sie vorher in die heissgesättigte ZnCl_2 -Lösung dispergierte. So interessiert es mich zu versuchen, ob sich die Stärke auch mit Hilfe anderer Dispergierungsmittel acetylieren lässt. Dank der zahlreichen Versuchen P.P. von Weimarns⁽²⁾ wissen wir jetzt, dass die konzentrierten wässrigen Lösungen von verschiedenen, äusserst löslichen Salzen (LiSCN , LiI , NaSCN , NaI , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ u.a.) und auch von einigen organischen, wasserlöslichen Verbindungen (wie mehrwertige Phenole und Thioharnstoff) zur Dispergierung von Cellulose, Seide, und andere, ähnlich hochmolekular-komplexe Substanzen wie Chitin, Casein, Fibrin und Keratin stark befähigt sind und, dass das Dispergierungsvermögen des Salzes sich auf seine Löslichkeit (oder auf die Hydratation der Ionen, aus denen das Salz zusammengesetzt ist) im allgemeinen parallel bezieht.⁽³⁾ Bei der Stärke, zur Herbeiführung ihrer Kaltverkleisterung ist Natrium-rhodanid (und auch andere Alkalirhodanide) von Wo. Ostwald und G. Frenkel⁽⁴⁾ als besonders geeignet erwiesen worden (mit Lithiumsalzen aber kein Versuch).

Mit diesem Salze im gleichen Prinzip wie beim ZnCl_2 gearbeitet, hat sich die Stärke („starch soluble Merck“) leicht acetylieren lassen. Das Produkt ist aber von dem früher gewonnenen etwas verschieden; es verteilt sich nur langsam in organischen Lösungsmitteln und gibt hochviskose Lösungen. Es gestattet uns ein der originalen Stärke ähnliches Verseifungsprodukt zurückzugewinnen, das sich mit Wasser verkleistert, sich mit Jod blau färbt, und die spezifische Drehung ca. 190° besitzt. Über diese Acetylstärke soll noch Eingehenderes später mitgeteilt werden.

(1) Dieses Bulletin, **3** (1928), 276.

(2) Zusammenfassend dargestellt bei *Kolloid-Ztschr.*, **40** (1926), 120; **42** (1927), 134; *Japan. J. Chem.*, **3** (1928), 71.

(3) Diese letztere Tatsache ist aber zuerst von R.O. Herzog und F. Beck (*Z. physiol. Chem.*, **111** (1920), 287) an Cellulose beobachtet worden.

(4) *Kolloid-Ztschr.*, **43** (1927), 296.

Ich habe weiter versucht, andere einfachere Kohlenhydrate mit Essigsäureanhydrid und trockenem Natriumrhodanid (anstatt geschmolzenem Natriumacetat) zu acetylieren, da sich NaSCN nun bei der Acetylierung der Stärke als katalytisch wirksam erwiesen hat. Das Ergebnis ist ganz befriedigend. Aus Glucose und Galactose sind respektive, β -Pentaacetylglucose und β -Pentaacetylgalactose erhalten worden. Die Ausbeute am aus Alkohol einigemal umkrystallisierten, reinen Produkt betrug 40–60% der Theorie also nicht schlechter als die beim Natriumacetat.

Die Acetylierung: zum heissen Gemisch (etwa 70°) von Zucker und etwa 4 facher Menge Essigsäureanhydrids fügt man eine geringe Menge (ca. 1/10–1/5 des Zuckers genügen) von getrocknetem NaSCN hinzu und rührt das Gemisch andauernd um. Nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaktion ein. Durch die Selbsterwärmung steigt die Temperatur bis auf 120°. Man tut gut, die Reaktion durch Abkühlen zu mässigen. Hält man die Temperatur auf 80–100°, so geht der Zucker in 5 Minuten zum grössten Teil in die Lösung und nach 15 Minuten entsteht eine klare Lösung. Man giesst die noch etwa eine Stunde auf derselben Temperatur erwärmte, schwachgelblich gefärbte Lösung in Wasser und krystallisiert das ausgeschiedene Acetylprodukt aus Alkohol um. Auf diese Weise ist erhalten worden, aus Glucose das Produkt von Schmp. 133° (korr.) und $[\alpha]_D^{12} + 3.8^\circ$ (14.5 gr. in 100 c.c. Chloroformlösung), $[\alpha]_D^{14} + 4.4^\circ$ (7.3 gr. in 100 c.c. Eisessiglösung) also identisch mit der β -Pentaacetylglucose,⁽¹⁾ und aus Galactose das Produkt von Schmp. 143° (korr.) und $[\alpha]_D^{13} + 7.5^\circ$ (6.6 gr. in 100 c.c. Benzollösung); $[\alpha]_D^{13} + 25.5^\circ$ (14.3 gr. in 100 c.c. Chloroformlösung) also identisch mit der β -Pentaacetylgalactose.⁽²⁾ Die Identität des Acetylierungsproduktes mit dem aus dem Zucker mit Natriumacetat erhaltenen wurde auch durch die Mischprobe bestätigt.

Wie aus oben ersichtlich, steht NaSCN an der Wirkung nicht dem Natriumacetat nach, sondern hat es den Vorteil, dass selbst eine geringe

- (1) E. Erwig und W. Koenigs (*Ber.*, **22** (1889), 1466) gaben zu der aus Glucose mit Essigsäureanhydrid und ZnCl₂ erhaltenen β -Pentaacetylglucose den Schmp. 134° an. A.P.N. Franchimont (*Rec. trav. chim.*, **11** (1892), 110): Schmp. 134° (aus Glucose, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat). W. Koenigs und E. Knorr (*Ber.* **34** (1901), 976): Schmp. 130–131° (aus Acetonitroglucose und Natriumacetat). C. Tanret (*Bull. soc. chim.*, [3] **13** (1895), 269): Schmp. 130°; $[\alpha]_D + 3.66^\circ$ (in CHCl₃); $[\alpha]_D + 2.8^\circ$ (in Benzol) (aus Glucose, mit Essigsäureanhydrid, ZnCl₂ und Natriumacetat). E. Gebauer-Füllnegg, W.H. Stevans und E. Krug (*Monatsh.*, **50** (1928), 326): Schmp. 132°; $[\alpha]_D + 3.6^\circ$ (in CHCl₃) (aus β -Acetochlorglucose und Silberacetat).
- (2) E. Erwig und W. Koenigs (*Ber.*, **22** (1889), 2207): Schmp. 142° (aus Galactose, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat). E. Fischer und E.F. Armstrong (*Ber.*, **35** (1902), 838): $[\alpha]_D^{20} + 7.48^\circ$ (in Benzol).

Menge davon (geringer als $\frac{1}{5}$ von Natriumacetat) zur Vollziehung der Reaktion ganz genug ist. Trocknen von NaSCN ist nicht unbedingt nötig: der nicht getrocknete Krystall (von E. Merck, der nur 70% NaSCN enthält) wirkt auch ebenso gut. Getrocknetes sowie feuchtes KSCN beschleunigen das Acetylieren von Zuckern ja auch ziemlich stark; unter ähnlichen Bedingungen wie beim NaSCN wurden die gleichen Produkte durch KSCN in guter Ausbeute erhalten. LiSCN wurde nicht untersucht, aber da dieses Salz der kräftigste Dispergierungsmittel ist, könnte es beim Acetylieren vielleicht auch die Reaktion energisch befördern.

Herrn Prof. T. Soda bin ich für seine gütige Leitung zu grossem Dank verpflichtet.

Chemisches Institut, Kaiserliche Universität zu Tokyo.
