

**331. Géza Zemplén, Arpád Gerecs und Ilona Hadácsy:  
Über die Verseifung acetylierter Kohlenhydrate.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 22. Juni 1936.)

Vor rund zehn Jahren hat der eine von uns eine Methode zur Verseifung von acetylierten Zuckern beschrieben<sup>1)</sup>, die darin besteht, daß man die Chloroform-Lösung der acetylierten Substanzen unter starker Kühlung mit einer absol. methanolischen Lösung von Natrium schüttelt, wobei die Acetylgruppen größtenteils in Form von Methylacetat abgespalten werden. Das mit Wasser versetzte Reaktionsgemisch gibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Einengen der Lösung ohne Schwierigkeit den freien Zucker. Man verwendet z. B. auf 10 g Oktaacetyl-cellobiose statt 2.7 g Natrium, das für die Bindung sämtlicher Acetyle in Form von essigsaurem Natrium nötig wäre, nur 0.5 g.

Bei nicht reduzierenden Zuckern sowie Glykosiden konnte das Verfahren dadurch vereinfacht werden<sup>2)</sup>, daß man die acetylierten Substanzen nur mit Natriummethylat enthaltendem absol. Methanol auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei bilden sich ebenfalls unter Abspaltung der Acetylgruppen in wenigen Min. die acetylfreien Körper. So kann Hexaacetyl-mannit nach 3 Min. langem Kochen mit Natriummethylat enthaltendem Methanol vollständig verseift werden und zwar unter Benutzung von so wenig Natrium, daß dessen Menge  $\frac{1}{600}$  der theoretisch benötigten entspricht.

Wir dachten damals, daß die Reaktion nur dann erfolgen könne, wenn die Acetyl-Verbindung wenigstens beim Erwärmen des Reaktionsgemisches in Lösung geht. Neue Untersuchungen haben aber gezeigt, daß die Verseifung auch eintritt, wenn die Acetyl-Verbindung sowie die freie Substanz in der desacetylierenden Lösung so gut wie unlöslich sind. Als Beispiel führen wir die Verseifung der Acetyl-cellulose an. Wenn man Acetyl-cellulose mit wenig Natriummethylat enthaltendem Methanol am Rückflußkühler erwärmt, so ist äußerlich keine Veränderung der Acetyl-cellulose zu beobachten. Die abgesaugte, gewaschene und getrocknete Substanz hat jedoch 38% ihres Gewichts verloren und ist acetylfrei geworden. Für die Verseifung von 2 g Acetyl-cellulose, die 38% Acetyl enthält, müßte man, falls die Abspaltung der Acetyle in Form von essigsaurem Natrium geschieht, 0.403 g Natrium verwenden. Nach obiger Methode gelingt eine vollkommene Verseifung mit Hilfe von 0.023 g Natrium.

Dieselbe Methode ist bei der Verseifung von reduzierenden Zuckern, die gegen Alkalien besonders in der Wärme sehr empfindlich sind, ebenfalls geeignet. In diesem Fall schüttelt man die Acetyl-Verbindung bei Zimmertemperatur mit der Natriummethylat-Lösung, um vollkommene Verseifung zu erzielen. Als Beispiel sei die Verseifung der Oktaacetyl-cellobiose beschrieben. Auf 10 g Substanz waren bei der Verseifung in Chloroform-Lösung statt der theor. Natriummenge von 2.7 g 0.5 g nötig. Bei der jetzigen Art der Verseifung genügen 0.023 g. Die Trennung des freien Zuckers von den minimalen Mengen essigsauren Natriums bietet dann keine Schwierigkeiten.

<sup>1)</sup> G. Zemplén, B. **59**, 1258 [1926].<sup>2)</sup> G. Zemplén u. E. Pacsu, B. **62**, 1613 [1929].

### Beschreibung der Versuche.

Verseifung der Acetyl-cellulose mit methanol. Natriummethylat in der Wärme.

Es wurde eine Acetyl-cellulose der Firma Schuchardt (Görlitz) verwandt, die 3.4% Feuchtigkeit und, nach der Knoevenagel<sup>3)</sup>-Methode bestimmt, 38% Acetyl enthielt.

Man kochte 2 g Acetyl-cellulose in Gegenwart von 50 ccm absol. Methanol nach Zusatz von wechselnden Mengen  $n_{10}$ -Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wurde die Substanz auf einem Glasfilter abgesaugt, mit 60 ccm warmem Methanol gewaschen und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Bezeichnung der Versuche	Einwaage in g	absol. Methanol in ccm	$n_{10}$ -Natriummethylat in ccm	Kochdauer in Stdn.	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in %	Gewichtsverlust ber. f. die Trockensubstanz in %	Versuchs-Nr.
A. 1	2.0004	50	1	1	0.3868	12.34	16.5	1
A. 2	2.0018	50	1	3	0.4638	23.17	20.5	2
A. 3	2.0016	50	1	4	0.4916	24.56	21.9	3
A. 4	2.0034	50	1	6	0.5420	27.05	24.5	4
B. 1	2.0000	50	2	1	0.5780	28.90	26.4	5
B. 2	2.0016	50	2	3	0.7290	36.42	34.2	6
C. 1	2.0038	50	4	1	0.7332	36.59	34.4	7
C. 2	2.0018	50	4	2	0.7626	38.10	35.9	8
C. 3	2.0022	50	4	3	0.7822	39.07	36.9	9
D. 1	2.0040	50	6	1	0.7724	38.54	36.4	10
D. 2	2.0012	50	6	2	0.7966	39.81	37.7	11
D. 3	2.0016	50	6	3	0.8012	40.05	37.9	12
E. 1	2.0004	50	8	1	0.7914	39.56	37.4	13
E. 2	2.0018	50	8	2	0.8056	40.24	38.1	14
E. 3	2.0018	50	8	3	0.8134	40.63	38.5	15
F. 1	2.0020	50	10	1	0.8040	40.16	38.1	16
F. 2	2.0022	50	10	2	0.8152	40.71	38.6	17
F. 3	2.0006	50	10	3	0.8124	40.61	38.5	18
G. 1	2.0018	50	12	1	0.7992	39.93	37.8	19
G. 2	2.0020	50	12	2	0.8120	40.56	38.5	20
G. 3	2.0012	50	12	3	0.8140	40.68	38.6	21

<sup>3)</sup> Knoevenagel, Cellulosechem. 3, 113 [1922]; C. 1923 II, 693.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, daß bei der gleichen Menge Natriummethylat die Kochdauer wenig Einfluß auf den Grad der Verseifung ausübt. Dagegen wächst der die Verseifung anzeigende Gewichtsverlust mit der Erhöhung der Natriummethylat-Konzentration stark an und erreicht rasch den theoretischen Wert. Die Versuche Nr. 1, 2, 3, 4 zeigen, daß bei Erhöhung der Kochdauer auf das 6-fache der Gewichtsverlust von 16.5% nur auf 24.5% ansteigt.

Demgegenüber zeigen die Versuche 1, 5, 7 und 10, daß sich der Gewichtsverlust von 16.5% auf 36.4% erhöht, wenn man die Natriummethylat-Menge bei gleichbleibender Kochdauer von 1 Stde. auf das 6-fache steigert.

#### Verseifung von Oktaacetyl-cellobiose in der Kälte mit geringen Mengen Natriummethylat.

I) 30 g Oktaacetyl-cellobiose werden in 120 ccm absol. Methanol suspendiert und nach Zusatz von 30 ccm  $n_{10}$ -Natriummethylat-Lösung 3 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, dann abgesaugt, 2-mal mit 50 ccm absol. Alkohol gewaschen und getrocknet. Erhalten 15.3 g Rohprodukt, das in 60 ccm heißem Wasser gelöst und mit Kohle geklärt wird. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingeengt und mit 100 ccm heißem absol. Alkohol zur Krystallisation gebracht. Erhalten 13.6 g Reinsubstanz oder 89.5% d. Th. Sie enthält 0.77% Feuchtigkeit.

$[\alpha]_D^{21} = +1.02^\circ \times 10/0.3004 = +34.00^\circ$  in Wasser, berechnet für die Trockensubstanz:  $+34.22^\circ$ .

II) 30 g Oktaacetyl-cellobiose, 270 ccm absol. Methanol, 30 ccm  $n_{10}$ -Natriummethylat, 4-stdg. Schütteln. Erhalten 14.9 g Rohprodukt, 12.8 g Reinsubstanz = 84.5% d. Th. Feuchtigkeit 0.63%.

$[\alpha]_D^{21} = +1.04^\circ \times 10/0.3014 = +34.50^\circ$  in Wasser, berechnet für die Trockensubstanz:  $+34.72^\circ$ . Die Literaturangaben für Cellobiose sind:  $[\alpha]_D = +34$  bis  $35.2^\circ$  in Wasser.

Die Arbeit wurde mit materieller Unterstützung der Rockefeller Foundation und der Ungarischen Akademie der Wissenschaften ausgeführt, wofür wir bestens danken.

---