

222. Kurt Hess und Kan-Hou Lung: Trimethyl-stärke (VIII. Mittell. über Stärke¹⁾).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Mai 1937.)

Es ist noch nicht gelungen, Kartoffelstärke vollständig, d. h. bis zu einem Gehalt von 45.6% OCH_3 , entsprechend $3\text{OCH}_3/\text{C}_6$, zu methylieren.

In Tab. 1 sind die bisher bei der Stärke-Methylierung erzielten Ergebnisse zusammengestellt, woraus hervorgeht, daß natürliche Stärke bzw. schonend daraus hergestelltes Triacetat im Höchstfall nur 38—39% OCH_3 aufnimmt.

Tabelle 1. Bisherige Ergebnisse der Methylierung von Stärke²⁾.

Autor	Ausgangsmaterial	Verfahren	Höchster Gehalt an OCH_3 in %	Ausbeute in % d. Th.
P. Karrer ³⁾	„Stärke“	CH_3J , Ag_2O	32.6	?
L. Schmid u. M. Zentner ⁴⁾ . .	Kartoffelstärke	Diazomethan-Äther	21.0	?
J. C. Irvine u. J. Macdonald ⁵⁾	Kartoffel- u. Reisstärke	Dimethylsulfat, 12-proz. NaOH in 3 Operationen, 35—100°	27.2	61
K. Freudenberg ⁶⁾	Kartoffelstärke, mit $\text{KCNS-H}_2\text{O}$ gequollen, mit Essigsäureanhydrid-Pyridin acetyliert	Dimethylsulfat u. NaOH in Aceton, 20—50°, 4 × behandelt	38—39	?
H. Staudinger ⁷⁾ .	Kartoffelstärke, mit Essigsäureanhydrid-Pyridin acetyliert ⁸⁾	Dimethylsulfat u. NaOH in Aceton, 55°	28.7	?

¹⁾ VI. Mittell. K. Hess u. O. Littmann, B. **67**, 465 [1934]; als VII. Mittell. wird nachträglich bezeichnet K. Hess u. W. Eveking, B. **67**, 1908 [1934].

²⁾ Nicht mitaufgenommen in diese Tabelle ist das Methylierungsergebnis von W. N. Haworth (Journ. chem. Soc. London **1928**, 2681), da bei der Methylierung eine Acetylstärke verwendet wurde, die nach dem von W. L. Barnett (Ind. engin. Chem. **40**, 8 [1921]) bei Cellulose benutzten Verfahren (Essigsäureanhydrid-Sulfurylchlorid) hergestellt wurde, bei dem sich bekanntlich acetolytische Spaltungen nicht ausschließen lassen.

³⁾ Helv. chim. Acta **3**, 620 [1920].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **49**, 111 [1928].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1510.

⁶⁾ B. **69**, 2043 [1936].

⁷⁾ A. **527**, 195 [1937].

⁸⁾ Das von H. Staudinger u. Mitarb. für die Acetylierung der Stärke herangezogene Verfahren von K. Hess u. Mitarbb. (K. Hess u. F. A. Smith, B. **62**, 1619 [1929]; vergl. auch K. Hess, R. Pflieger u. C. Trogus, B. **66**, 1505 [1933]) ist sicher noch wesentlich schonender als die von Freudenberg benutzte Vorbehandlung mit Kaliumrhodanid-Lösung.

Eine begrenzte Methylaufnahme von Kartoffelstärke auch bei wiederholter Einwirkung von Dimethylsulfat-Natronlauge können wir bestätigen. Nach der bei Cellulose erprobten Arbeitsweise⁹⁾ gewinnt man aus Kartoffelstärke in guter Ausbeute recht regelmäßig (Tab. 2) Methylierungsprodukte mit 42—43% OCH_3 . Die Vervollständigung der Methylierung gelingt an diesen Präparaten aber nach dem von J. C. Muscat¹⁰⁾ zuerst für Kohlenhydrate angegebenen Verfahren (Einwirkung von Jodmethyl auf die mit Natrium in flüssigem Ammoniak behandelten Präparate), wenn — was entscheidend ist — diese Präparate in einem Lösungsmittel gelöst mit der Natrium-Ammoniak-Lösung zusammengebracht werden, das sich mit flüssigem Ammoniak mischt.

Ein derartiges sowohl Methylstärke als auch Ammoniak lösendes Medium ist Anisol. Nach 2- bis 3-maliger Wiederholung der Operationen wird ein Grenzwert der OCH_3 -Aufnahme erreicht, der sehr genau der Theorie für $3\text{OCH}_3/\text{C}_6$ entspricht (Tab. 3).

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen von J. C. Muscat an Glucosiden kann man annehmen, daß auch bei der Vervollständigung der Methylierung der Stärke nach dieser Methode keine weitere Verschiebung der Bindungsverhältnisse in den Zuckergruppen der Stärke eintritt. Da erwiesen ist, daß dies auch für die Vormethylierung mit Dimethylsulfat-Natronlauge gilt¹¹⁾, ist zu folgern, daß in dem gewonnenen Methylierungsprodukt das Trimethylat der natürlichen Kartoffelstärke vorliegt, das von uns zur Untersuchung weiterer Fragen über die Konstitution der Stärke herangezogen wird.

Beschreibung der Versuche.

Vormethylierung von Kartoffelstärke mit Dimethylsulfat-Natronlauge.

20 g einwandfreie käufliche Kartoffelstärke werden in lufttrocknem Zustand (18% H_2O , 0.14% Asche) in 100 ccm kaltem Wasser suspendiert und unter kräftigem Umrühren in 1 l 45-proz. Natronlauge eingegossen. Die Methylierung erfolgt dann zweckmäßig in der bei Hess und Neumann¹²⁾ beschriebenen Anordnung, ebenfalls bei einer Rührgeschwindigkeit von etwa 700 Touren/Min. Die alkalische Suspension der Stärke wird auf 80° erwärmt und in Abständen von je 20 Min. mit insgesamt 200 ccm Dimethylsulfat versetzt. Der Ansatz verbleibt über Nacht bei Raumtemperatur und wird erst dann aufgearbeitet (dadurch geringe Erhöhung des Methylierungsgrades, ähnlich wie bei Cellulose). Es wird mit 1500 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, worauf sich die heiße Lösung leicht durch ein Schottisches Glasfrittenfilter 17 G 2 filtrieren läßt. Zur möglichsten Entfernung der Salze wird in 800 ccm kochendem Wasser aufgenommen, wiederum rasch heiß filtriert und die Auswasch-Operation noch einmal wiederholt bzw. auf der Nutsche mehrmals mit kochend heißem Wasser durchgewaschen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse für eine Anzahl derartiger Versuche zusammengestellt.

⁹⁾ F. Neumann u. K. Hess, B. **70**, 724 [1937].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 693, 2449 [1934].

¹¹⁾ vergl. z. B. auch K. Hess u. L. Kinze, B. **70**, 1139 [1937].

¹²⁾ B. **70**, 724 [1937].

Tabelle 2. Vormethylierung von Kartoffelstärke mit Dimethylsulfat-Natronlauge; jeweils 20 g Stärke, 200 ccm Dimethylsulfat, Bad-Temperatur 80°.

Nr.	Ausbeute ¹³⁾ in		% Asche	% OCH ₃ ¹³⁾
	g	% d. Th.		
1	18.5	91.8	3.42	41.9
2	19.0	94.3	5.9	42.8
3	20.0	99.2	7.7	44.2
4	17.8	88.3	4.98	44.7
5	19.3	95.2	3.66	42.2
6	19.0	94.3	1.7	41.8
7	18.0	89.3	1.8	41.95

Zur Entfernung der Salze werden die Präparate in Anteilen von etwa 10 g zu 5 vol.-proz. Lösung in Methylacetat aufgenommen, Trübung und ungelöste Anteile (im wesentlichen Natriumsulfat) durch mehrstündiges Zentrifugieren niedergeschlagen und die noch ganz schwach getrübbte Lösung mit Petroläther (Sdp. 30—50°) bis zur eben beginnenden Fällung versetzt (etwa 120 ccm). Nach etwa 16-stdg. Stehenlassen haben sich geringe Mengen bräunlich verfärbter Anteile abgesetzt, von denen abgessogen wird. Die nahezu klare Lösung wird durch Petroläther vollständig gefällt (etwa 200 ccm) und die Fällung durch Zentrifugieren gesammelt. Das hellgelbe Methylierungsprodukt läßt sich nach dem Trocknen gut verreiben; es erweist sich unter dem Mikroskop als amorph und ist praktisch aschefrei (0.15% und weniger), OCH₃-Gehalt wie in Tab. 2.

Das Methylierungsprodukt löst sich klar in eiskaltem Wasser und scheidet sich beim Erhitzen auf Siedetemperatur wieder praktisch völlig ab. Die Präparate lassen unter dem Mikroskop keine organisierten Stärkekörner mehr erkennen. Nach der Abscheidung aus heißem Wasser sind sie stark doppelbrechend und machen unter dem Mikroskop einen fast völlig durchkrystallisierten Eindruck¹⁴⁾; neben den krystallinen Massen erkennt man hautartige Fetzen, die nicht doppelbrechend sind und die sehr wahrscheinlich von der Hüllschicht des Stärkekornes stammen. Diese hautartigen Fetzen beobachtet man nur bei den Präparaten, die die Entaschung durch Methylacetat-Petroläther noch nicht durchgemacht haben.

Mit Ausnahme von Äther, Methanol, Äthanol und Petroläther lösen sich die Präparate zum Teil nach anfänglicher Quellung völlig und ganz klar in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Aceton, Chloroform, Benzol, Toluol, Pyridin, Essigester, Anisol, Jodmethyl, Essigsäure-anhydrid, Eisessig). Die Lösungen sind viscos; so hat z. B. eine 1-gew.-proz. Auflösung der Methylstärke in Anisol eine relative Viscosität von $\eta_{rel} = 2.285$ entspr. $[\eta] = 0.84$ (in Chloroform $\eta_{rel} = 4.45$, $[\eta] = 1.63$). $[\alpha]_D^{20} = (+1.970 \times 10) : (1 \times 0.100) = +1970$ (Chloroform).

Hochmethylierung der vormethylierten Stärke durch Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Jodmethyl bei Gegenwart von Anisol.

Bei Verwendung von 5 g Methylstärke (42—43% OCH₃) wird 1 g unter Petroläther geschnittenes Natrium im Schliffkolben mit 100 ccm trock-

¹³⁾ Auf aschefreie Substanz bezogen.

¹⁴⁾ Auf dem Objektträger mit Wasser oder Canada-Balsam durchtränkt.

nem Ammoniak aufgelöst. Um Wasser sicher auszuschließen, wird das Ammoniak aus einer Vorratslösung, die reichliche Mengen Natrium enthält, unmittelbar in das gekühlte Reaktionsgefäß überdestilliert. Zu dieser Lösung (Dewar-Gefäß -75°) wird unter weiterhin peinlichem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit die auf -30° gekühlte Auflösung von 5 g Stärkemethylat in 80 ccm (einschließlich Spülanisol) Anisol gegeben. Während sich Ammoniak und Anisol dabei mischen, fällt das Stärkepräparat feinflockig aus. Nach 2-stdg. Verweilen wird das Ammoniak möglichst weitgehend in das Vorratsgefäß zurückdestilliert bzw. die letzten Anteile von Ammoniak durch Erwärmen des Gefäßes im Ölbad auf $60-70^{\circ}$ abgetrieben, die Reaktionslösung dann mit 30 ccm trockenem Jodmethyl (Tropftrichter) versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Bad-Temperatur $60-70^{\circ}$). Das überschüssige Jodmethyl wird abdestilliert und das Stärkemethylat aus der Anisol-Lösung zusammen mit den Jodsalzen mit Petroläther erschöpfend gefüllt (etwa 300 ccm) und abgenutzt (Glasfritte). Nach gründlichem Auswaschen mit Petroläther wird im Exsiccator getrocknet und die Substanz zur Entfernung der anorganischen Salze wie oben aus heißem Wasser mehrmals umgefällt. Zur Vervollständigung der Methylierung werden die Operationen gegebenenfalls 1- bis 2-mal wiederholt. In Tab. 3 sind die Ergebnisse mehrerer in dieser Weise durchgeführter Versuche zusammengestellt.

Die noch vorhandenen Salzanteile werden aus den Präparaten durch Aufnahme in Benzol, Zentrifugieren, Fällen mit Petroläther usw. entfernt; 0.2% Asche, 45.55% OCH_3 (aschefrei), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+2.13^{\circ} \times 10) : (1 \times 0.1005) = +210^{\circ}$ (Chloroform), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = (+1.85^{\circ} \times 10) : (1 \times 0.0989) = +187^{\circ}$ (Benzol). Auch die vollständig methylierte Stärke erweist sich unter dem Mikroskop als krystallin (z. Tl. gut ausgebildete Prismen erkennbar).

Tabelle 3. Hochmethylierung von teilweise methylierter Kartoffelstärke durch Behandeln mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Jodmethyl bei Gegenwart von Anisol.

Nr.	Ausgangsmaterial			Zahl der Behandlungen	Reaktionsprodukt		Ausbeute	
	% Asche	% $\text{OCH}_3^{15)}$	g Subst.		% Asche	% $\text{OCH}_3^{15)}$	g	% d. Th.
1	6.93	40.2	3.0	1 ×	3.0	43.2	2.6	85
	3.0	43.2	2.5	2 ×	4.3	44.5	2.3	92
2	5.85	42.8	5.0	1 ×	1.4	44.1	4.5	90
	1.37	44.1	4.3	2 ×	2.5	45.0	4.1	95
	2.5	45.0	3.1	3 ×	0.36	45.7 ¹⁶⁾	2.8	90
3	3.0	42.3	20.0	1 ×	2.87	43.2	19	95
4	3.5	43.1	15.0	1 ×	2.5	44.1	13.8	92
	2.5	44.1	10.0	2 ×	1.1	45.5 ¹⁶⁾	9.3	93

K.-H. Lung dankt seiner Exzellenz General Ho Chien sowie der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt a. Main, im besonderen Hrn. Kommerzienrat Waibel, für die Bereitstellung von Mitteln, die ihm die Beteiligung an dieser Untersuchung ermöglicht haben.

¹⁵⁾ auf aschefreie Subst. bezogen.

¹⁶⁾ nach mehrmaliger Wiederholung der Methylierung keine weitere Steigerung des Gehaltes an OCH_3 (gef. 45.6%).