

**134. Kurt Hess und Kan-Hou Lung: Zur Methylierung von Raffinose.**

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

(Eingegangen am 28. Februar 1938.)

Bei der Hochmethylierung der Stärke nach dem von J. C. Muskat<sup>1)</sup> zuerst bei einfachen Zuckern erprobten Methylierungsverfahren (Einwirkung von Jodmethyl auf die mit Natrium und flüssigem Ammoniak behandelten Substanzen) in der von Hess und Lung<sup>2)</sup> modifizierten Form bei Verwendung von Anisol als Lösungsmittel wurde die Beobachtung gemacht, daß nach der Behandlung mit diesem Reagens die Viskosität unter Umständen erheblich abfällt, was im Rahmen der molekularen Betrachtungsweise bei den Polysacchariden gern mit einer Kettenspaltung, d. h. Sprengung von Glucosidbindungen in Zusammenhang gebracht wird. Es erschien daher nützlich, diese Methylierungsmethode auf ein Oligosaccharid bekannter Konstitution zu übertragen, um festzustellen, ob durch Natrium-Ammonium Glucosidbindungen zwischen den Zuckergruppen angegriffen werden oder nicht.

Als Oligosaccharid bekannter Konstitution wählten wir Raffinose, für die erwiesen ist, daß sie bei Methylierungsoperationen besonders leicht gespalten wird.

Raffinose ist von W. N. Haworth, E. L. Hirst und D. A. Ruell<sup>3)</sup> durch dreimalige Behandlung mit Dimethylsulfat, 30-proz. Alkali (100°) und anschließend 4-malige Behandlung mit Ag<sub>2</sub>O-Jodmethyl in 80-proz. Ausbeute zu einem Präparat mit einem OCH<sub>3</sub>-Gehalt von 46.7% (berechnet für permethylierte Raffinose 51.80% OCH<sub>3</sub>) methyliert worden, woraus durch fraktionierte Destillation nach Abtrennung von Oktamethylmellibiose und Tetramethylhexose in etwa 50-proz. Ausbeute des Ausgangsmethylates Hendekamethylraffinose isoliert wurde (49.9% OCH<sub>3</sub>).

Die Methylierung der Raffinose konnte unter Vermeidung von Nebenreaktionen in folgender Weise wesentlich verbessert werden. Die Vormethylierung wurde durch einmalige Einwirkung von Dimethylsulfat unter gleichzeitiger Zugabe von 30-proz. Natronlauge (55°) auf das mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid leicht darstellbare Hendekaacetat in Acetonlösung durchgeführt. Ausbeute bis 97% d. Th. OCH<sub>3</sub>-Gehalt 43.7%.

Bei der Nachmethylierung mit Natrium-Ammonium-Jodmethyl ergab sich in einmaliger Reaktion eine glatte Vervollständigung der Methylierung, ohne daß dabei eine Spaltung des Raffinosegerüsts feststellbar war.

Danach dürfte angenommen werden, daß unter den gewählten Methylierungsbedingungen Saccharidbindungen gegen Natrium-Ammoniak nicht empfindlich sind. In Übereinstimmung mit der Beobachtung in der voran-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 693 [1934].

<sup>2)</sup> B. **70**, 1259 [1937]; vergl. dazu auch K. Freudenberg u. W. Rapp, B. **69**, 2041 [1936], wo bereits mitgeteilt wurde, daß Stärkedextrine nach einem ähnlichen Verfahren (Dimethylamin als Lösungsmittel) methylierbar sind. Es sei gegenüber der Mitteilung K. Freudenbergs, B. **70**, 1542 [1937], jetzt gestattet, darauf hinzuweisen, daß wir bei Versuchen, die für die Dextrine angegebene Vorschrift auf vormethylierte natürliche Stärke zu übertragen, keinen Erfolg gehabt haben. Eine Vorschrift für nat. Stärke ist von K. Freudenberg bisher nicht gegeben worden.

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London **123**, 3125 [1923].

gehenden Mitteilung, nach der auch der Endgruppengehalt nach der Behandlung mit Natrium-Ammoniak-Jodmethyl trotz des starken Viscositätsabfalles praktisch konstant bleibt, ist zu folgern, daß der starke Viscositätsabfall nicht auf eine Spaltung von Saccharidbindungen zurückzuführen ist, sondern in anderer Weise zustande kommt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Hendekaacetyl-raffinose<sup>4)</sup>.

14 g entwässerte Raffinose werden in 75 ccm absol. Pyridin gelöst und nach Zusatz von 50 ccm Essigsäureanhydrid (Kühlung) 5 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Eingießen der Lösung in Eiswasser scheidet sich das Acetat sofort pulverig krystallin ab. Rohausbeute 90 % d. Th. Aus Wasser-Alkohol (4 : 1) beim Abkühlen gut ausgebildete krystalline Blättchen, Schmp. 99.8°. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Aceton, Äther, Methanol, Äthanol und Benzol. In Petroläther und Wasser ist sie unlöslich.

5.286 mg Sbst.: 0.645 mg CO<sub>2</sub>, 2.690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>O<sub>27</sub>. Ber. C 49.66, H 5.58. Gef. C 49.78, H 5.69.

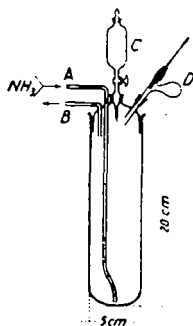
$[\alpha]_D^{20} = (1.0^\circ \times 10)/(1 \times 0.0996) = +100.4^\circ$  (Äthanol).

$[\alpha]_D^{20} = (1.04^\circ \times 10)/(1 \times 0.0994) = +104.6^\circ$  (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = (1.075^\circ \times 10)/(1 \times 0.1000) = +107.5^\circ$  (Benzol).

#### Hendekamethyl-raffinose.

Vormethylierung: In eine auf 55° erwärmte Lösung von 14.3 g Raffinoseacetat in 500 ccm Aceton werden unter kräftigem Rühren 480 ccm 30-proz. Natronlauge und 180 ccm Dimethylsulfat in 10 Portionen in Abständen von je 10 Min. eingetragen. Nach der Zugabe wird noch 1 Stde. gerührt, dann die warme Lösung von ausgeschiedenen Salzen abfiltriert und die Salze gründlich mit Aceton nachgewaschen. Nach Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand mit etwa dem gleichen Volumen Wasser versetzt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Chloroformrückstand nach Klären der Lösung mit Tierkohle und Trocknen mit Natriumsulfat: 7.2 g farbloser Sirup, 44.1 % OCH<sub>3</sub>.



Abbild. 1. Vorrichtung für die Hochmethylierung.

Hochmethylierung: Es wird zweckmäßig die in Abbild. 1 angegebene Anordnung benutzt; A Zuleitungsrohr, B Ableitungsrohr, beide im Aufsatz eingeschmolzen; Tropftrichter C und Gefäß D, das das Natrium enthält, beide durch gute Schiffe mit dem Aufsatz verbunden. Unter den früher angegebenen Vorsichtsmaßregeln<sup>5)</sup> werden 5 g des völlig trocknen Vormethylates der Raffinose in 100 ccm flüssigem Ammoniak bei -80° gelöst. Nach Beendigung der Auflösung, die einige Stunden beansprucht, wird 1 g in Scheibchen geschnittenes Natrium zugegeben. Auch nach der Umsetzung soll noch überschüssiges Natrium-Ammonium vorhanden sein (blaue Färbung).

<sup>4)</sup> vergl. C. Scheibler u. H. Mittelmeier, B. 23, 1438 [1890]; C. Tanret, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 261 [1895].

<sup>5)</sup> B. 70, 1262 [1937].

