

#### 416. Karl Freudenberg und Hans Boppel: Methylierte Stärke.

Aus d. Chem. Institut d. Universität u. d. Institut für d. Chemie d. Holzes u. d. Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1938.)

Während die Methylierung der Cellulose mit Dimethylsulfat bis zu Methoxylgehalten von 43—44% keine besondere Schwierigkeit macht, verläuft derselbe Hergang an der Stärke viel weniger befriedigend. Am besten gelingt die Reaktion an der Cellulose, wenn das Polysaccharid während des ganzen Vorgangs äußerlich möglichst wenig verändert wird. Quillt es zwischen durch stark auf („verschleimt es“), so ist der Ansatz verloren. Diese Gefahr ist vor allem bei niedrig methylierten Zwischenprodukten vorhanden, die im Methylierungsgemisch teilweise löslich sind. Es kommt daher darauf an, rasch bis zu Methoxylgehalten von mehr als 30% zu gelangen, wobei die Fasergestalt erhalten bleibt und die weitere Methylierung gut vonstatten geht. Sie kann alsdann, wie wir vor kurzem gezeigt haben<sup>1) 2)</sup>, in Ammoniak leicht zu Ende geführt werden.

Auch bei der an derselben Stelle<sup>2)</sup> beschriebenen Methylierung der Cellulose in Ammoniak mit Natrium und Jodmethyl allein (ohne Dimethylsulfat und Alkali) bleibt das Polysaccharid während des ganzen Reaktionsverlaufs ungelöst.

Stärke ist bereits als solche in Lauge löslich, und die teilweise methylierten Zwischenstufen sind es auch. Das dürfte der Grund dafür sein, daß das Polysaccharid, auch wenn man seine Auflösung während der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali durch Acetylierung zu verhindern sucht, zur „Verschleimung“ neigt.

Die Methylierung der Stärke gelingt dagegen leicht mit Ammoniak, Natrium und Jodmethyl, wenn man, wie im folgenden gezeigt wird, im heterogenen Gemisch arbeitet. Man muß nur dafür sorgen, daß das entstandene Jodnatrium zwischendurch entfernt wird und daß im ersten Reaktionsgange ein Methoxylgehalt von mindestens 20% erreicht wird; andernfalls tritt Gallertbildung oder sogar Auflösung ein. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Wasser gereinigt. Wenn man dies beachtet, gelingt die Methylierung bis zum Endwert (45.6%) sogar auffallend leicht. Das Verfahren hat wie bei der Cellulose den weiteren Vorteil, daß gleichzeitig gefärbte und ungefärbte Begleitstoffe beim Auswaschen des in Ammoniak gelösten Jodnatriums entfernt werden. Man kann daher von unvorbehandelten Naturprodukten ausgehen und erhält dennoch schneeweiße Endprodukte. Die Ausbeute an hochmethylierter Stärke ist, gleichfalls im Gegensatz zu früheren Darstellungen, ausgezeichnet.

Um die Verschleimung der Stärke zu vermeiden, kann man auch den entgegengesetzten Weg gehen und sie, nachdem ein gewisser Methoxylgehalt erreicht ist, ganz in Lösung bringen. Als Lösungsmittel haben wir früher Dimethylamin<sup>3)</sup> oder Diäthylamin verwendet. Wir ziehen diese Lösungsmittel dem von K. Hess und K. H. Lung<sup>4)</sup> empfohlenen Anisol vor, weil dieses vom metallischen Natrium in Ammoniak langsam angegriffen wird.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 70, 1542 [1937].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg, E. Plankenhorn u. H. Boppel, B. 71, 2435 [1938].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. W. Rapp, B. 69, 2041 [1936].

<sup>4)</sup> Naturwiss. 26, 123, 124 [1938].

Noch besser ist es jedoch, wie erwähnt, mit Ammoniak allein in heterogener Mischung zu arbeiten.

Wir haben des weiteren die nach früheren Angaben<sup>3)</sup> getrennten Stärkebestandteile Amylose und Amylopektin nach dem gleichen Verfahren methyliert. Die Methylverbindungen der beiden Stärkeanteile lassen sich nicht voneinander unterscheiden. Dies ist um so bemerkenswerter, als sich die Acetate wie die freien Polysaccharidfraktionen deutlich voneinander unterscheiden. Das Triacetat der Amylose löst sich in kaltem Aceton, das des Amylopektins löst sich dagegen weder in kaltem noch in warmem Aceton. Es verhält sich wie das Acetat der Stärke. Dieses ist als eine feste Lösung des Amylose-triacetats im Amylopektin-triacetat anzusehen, aus der das lösliche Amylosetriacetat nicht in das Aceton hinausdiffundieren kann.

In einer vorläufigen Mitteilung dieser Ergebnisse<sup>4)</sup> haben wir bereits angeführt, daß die Viscosität (in Chloroform) der mit Dimethylsulfat methylierten Stärke stark abfällt, wenn sie mit Ammoniak, Natrium und Jodmethyl vollends hoch methyliert wird. Präparate, die nur in Ammoniak methyliert sind, haben gleichfalls eine niedrigere Viscosität. Die Erscheinung ist demnach dieselbe wie bei der Cellulose. Einen Erklärungsversuch haben wir früher gegeben<sup>4)</sup>. Auch die beiden Stärkeanteile lösen sich nach der Methylierung in Ammoniak mit geringer Viscosität in Chloroform. Nach dem Augenschein zu urteilen, ist die Viscosität der beiden Präparate nicht deutlich unterschieden.

Die Endgruppenbestimmung wurde an den Trimethyläthern der Stärke, der Amylose und des Amylopektins unter Berücksichtigung neuerer Erfahrungen durchgeführt<sup>5)</sup>. Auch hierbei verhielten sich die drei Präparate gleich. In wiederholten Versuchen wurden 3.2 bis 3.4% Tetramethylglucose, 1.8 bis 2.2% Dimethylglucose, 91% Trimethylglucose (als Anhydrid berechnet) und 4% Destillationsrückstand nach der Glucosidierung gefunden. Die Tetramethylglucose wurde als solche identifiziert. Bei einer Mischung von 20 g Trimethylglucose mit 0.8 g Tetramethylglucose, die wie Methylstärke aufgearbeitet wurde (Behandlung mit 36-proz. Salzsäure, Glucosidierung, Destillation usw.) konnten  $\frac{2}{3}$  der Tetramethylglucose zurückgewonnen werden. Demnach sind in der Stärke und ihren Fraktionen in Übereinstimmung mit W. N. Haworth und seinen Mitarbeitern<sup>6)</sup>  $3.3 \times 1.5 = 5\%$  Endgruppen anzunehmen<sup>7)</sup>. Bei der Dimethylglucose dürften die Verluste noch größer sein. Das Verhältnis von Dimethyl- zu Trimethylhexose ist daher ungefähr 1 : 1. Dieses Gewichtsverhältnis ist schon mehrmals, vor allem von H. Schlubach und H. Elsner bei Fructosanen<sup>8)</sup> angetroffen und mit einer Verzweigung der Ketten erklärt worden. Bei der Stärke ist auch aus anderen Gründen Kettenverzweigung angenommen worden<sup>9)</sup>.

<sup>3)</sup> Zur Geschichte dieses Verfahrens vergl. Chemiker-Ztg. **59**, 506 [1935].

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London **1928**, 2681; **1932**, 2375.

<sup>7)</sup> Der unlängst (Naturwiss. **26**, 123 [1938]) angegebene Betrag von 1% ist zu niedrig. K. Hess u. K. L. Lung haben 2% gefunden (B. **71**, 815 [1938]).

<sup>8)</sup> B. **62**, 1493 [1929]; vergl. A. **514**, 182 [1934]; **520**, 43 [1935]; **523**, 130 [1936]; **530**, 120 [1937].

<sup>9)</sup> K. H. Meyer u. H. Mark, „Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe“, Leipzig 1930, S. 212; E. Waldschmidt-Leitz u. K. Mayer, Ztschr. physiol. Chem. **236**, 168 [1936]; H. Staudinger u. H. Eilers, B. **69**, 819 [1936].

Der Verlust an Tetramethylglucose tritt hauptsächlich bei der Behandlung mit der konzentrierten Salzsäure in Gegenwart der übrigen Methylzucker ein. Zur Aufarbeitung haben wir uns des Verfahrens von H. Schlubach und K. Moog<sup>10)</sup> bedient. In der von F. Neumann und K. Hess<sup>11)</sup> angegebenen Trennung durch Phosphorylierung haben F. J. Averill und S. Peat<sup>12)</sup> keinen Vorteil gefunden. Wenn man Gemische von Trimethylmethylglucosid mit wenig Tetramethylglucosid aufarbeitet, erhält man nach beiden Verfahren nur sehr geringe Verluste an Tetramethylglucosid. Entscheidend ist es, daß man mit dem Gemisch den gesamten Hydrolysen- und Aufbereitungsgang durchmacht. Wenn man den Hauptversuch und Kontrollversuch gleichartig durchführt, wird das Ergebnis von kleinen Beimengungen nicht beeinflusst. Für sehr geringe Mengen an Endgruppen, wie bei der Cellulose, ist das Verfahren in dieser Form ungeeignet.

Mit besonderer Sorgfalt haben wir die Frage untersucht, ob der 2.3.6-Trimethylglucose ein Isomeres mit freier 6-Stellung, etwa 2.3.4-Trimethylglucose, beigemischt sein könnte. Für die Auffindung von Zuckerderivaten mit freier 6-Stellung haben J. W. H. Oldham und J. K. Rutherford ein Verfahren ausgearbeitet<sup>13)</sup>, das wir benutzt haben. Es beruht darauf, daß die Toluolsulfogruppe in 6-Stellung, und zwar nur in dieser, mit Jodnatrium in Aceton leicht durch Jod ersetzt wird und daher zu erkennen ist. Wir haben keine andere Trimethylglucose als die 2.3.6-Trimethyl-Verbindung finden können.

### Beschreibung der Versuche.

#### Methylierung der Stärke.

10 g mit Methanol entwässerte, mit Äther nachgewaschene und bei 20° im Hochvakuum getrocknete ungebleichte Kartoffelstärke werden in dem früher beschriebenen Apparat<sup>2)</sup> in 400 ccm flüssigem, trockenem Ammoniak aufgeschwemmt. Die Reaktion spielt sich unter Kohlensäure-Aceton-Kühlung ab. Die Mischung wird mit Natrium in kleinen Stücken versetzt und 6 Stdn. gerührt. Bei — 60° bis — 70° wird jetzt die berechnete Menge Jodmethyl zugetropft. Die Behandlung mit Natrium und Jodmethyl wird ohne Isolierung des Methylierungsproduktes noch 3-mal wiederholt. Zu den einzelnen Methylierungen sind folgende Mengen Natrium und Jodmethyl nötig:

1) 5 g Natrium	13,6 ccm Jodmethyl	
2) 3 g „	8,5 „ „	
3) 2,5 g „	6,8 „ „	
4) 2,5 g „	8,5 „ „	(20% Überschuß).

Nach der 4. Methylierung entfernt man den Rührer und läßt die Methylstärke absitzen. An Stelle des Rührers wird jetzt ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr so eingesetzt, daß es etwa 1 cm oberhalb der Methylstärke endigt. Das Methyliergefäß wird darauf dicht verschlossen und die Kältemischung entfernt. Der im Innern entstehende Druck preßt die Natriumjodid-Ammoniaklösung in die gekühlte Vorlage. Nach dem Auswaschen mit

<sup>10)</sup> B. **56**, 1957 [1923]; H. Schlubach u. K. Koenig, A. **514**, 183 [1934].

<sup>11)</sup> B. **70**, 721 [1937].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London **1938**, 1244.

<sup>13)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 366 [1932]; vergl. K. Freudenberg u. K. Raschig, B. **60**, 1633 [1927].

300 ccm flüssigem Ammoniak werden erneut 400 ccm Ammoniak zugesetzt, worauf noch 2-mal mit folgenden Mengen Natrium und Jodmethyl nach-methyliert wird:

- |                |                   |                  |
|----------------|-------------------|------------------|
| 1) 2 g Natrium | 5.5 ccm Jodmethyl |                  |
| 2) 2 g „       | 7.5 „ „           | (20% Überschuß). |

Die Entfernung des Ammoniaks und das Auswaschen geschehen wie oben beschrieben. Beim Auswaschen zurückbleibendes Ammoniak wird verdampft, die letzten Reste werden durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt. Das trockne, pulverisierte Methylprodukt trägt man zur Entfernung der letzten Reste von Jodsalzen in kleinen Anteilen in siedendes Wasser ein. Nach 2-maligem Wechseln des heißen Waschwassers wird auf einer durch Dampf geheizten Nutsche heiß abgesaugt und auf der Nutsche getrocknet. Das erhaltene Präparat ist rein weiß. Der Methoxylgehalt beträgt 45.5%. Bei der Analyse muß die Feuchtigkeit der lufttrocknen Präparate berücksichtigt werden. Die Ausbeute beträgt 11.5 g statt 12.6 g. Der Verlust ist z. Tl. mechanischer Art, z. Tl. ist er auf den Wassergehalt der Stärke zurückzuführen. Der Aschegehalt beträgt 0.1%; bei 240—250° erweicht das Präparat und wird dabei braun.  $[\alpha]_D^{20}$  in Chloroform:  $+1.05^\circ \times 10/0.0482 \times 1 = +217.8^\circ$ .

In heißem Wasser bleibt die Methylstärke krümelig. In kaltem quillt sie auf und löst sich teilweise. Durch Jod wird sie blau.

#### Methylierung der Amylose und des Amylopektins.

Beide Stärkefraktionen wurden nach der früher gegebenen Vorschrift hergestellt<sup>3)</sup>. Die durch Methanol entwässerte und mit Äther gewaschene Amylose wurde im Exsiccator getrocknet und in der Achatmühle fein gemahlen. Das verwendete Amylopektin war 2-mal durch Elektrodialyse ausgefällt worden. Zur Methylierung kam das gesamte Präparat (etwa 60% der Stärke). Die Gallerten wurden mit Methanol entwässert und wie die Stärke weiterbehandelt. Das fein gemahlene Material mußte in das Ammoniak unter Turbinieren langsam eingetragen werden, andernfalls verkleisterte es.

An Methyl-amylose wurden 12.0 g (95%) und an Methyl-amylopektin 11.5 g (92%) erhalten.

Die Drehung ist in der Fehlergrenze gleich.

$[\alpha]_D^{20}$  Methyl-amylose in Chloroform:  $+1.05^\circ \times 10/0.0483 = +217^\circ$ .

$[\alpha]_D^{20}$  Methyl-amylopektin in Chloroform:  $+1.13^\circ \times 10/0.0517 = +219^\circ$ .

Die Chloroformlösungen sind niederviscos. Unterschiede in der Löslichkeit wurden nicht beobachtet. Jod färbt beide Präparate blau, während vor der Methylierung Amylose eine blaue, Amylopektin eine blauviolette Färbung gibt.

#### Endgruppenbestimmung<sup>14)</sup>.

Für die Hydrolyse der Methylstärke hat sich kalte konz. Salzsäure am geeignetsten erwiesen.

20 g Methylstärke läßt man in 120 ccm 36-proz. Salzsäure 3 Tage bei 20° stehen. Die Salzsäure wird bei 35° im Vak. abgedampft, der Rück-

<sup>14)</sup> Mitbearbeitet von E. Plankenhorn.

stand mit 200 ccm Wasser versetzt und die noch saure Lösung zur Vervollständigung der Spaltung 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Die Salzsäure wird nach dem Abkühlen mit Bariumcarbonat neutralisiert und die Bariumchloridlösung im Apparat 2 Tage mit Chloroform extrahiert. Dadurch gelingt es, einen großen Teil des Spaltzuckers rein zu erhalten. Der nach dem Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Sirup krystallisiert beim Verreiben mit absol. Äther. Die Krystalle werden nach Entfernung der Mutterlauge mit absol. Äther im Soxhlet umkrystallisiert. Die Bariumchloridlösung dampft man zur Trockne und zieht den Salzrückstand mit Aceton aus. Dabei werden noch 2—3 g Spaltzucker erhalten, die man zusammen mit den aus den Mutterlaugen erhaltenen mit 500 ccm Methanol, das 1% Salzsäure enthält, 4 Stdn. auf dem Wasserbad kocht. Das so erhaltene Glucosid wird durch Destillation im Hochvakuum in folgende Fraktionen zerlegt:

Trimethyl- und Tetramethyl-methylglucosid Sdp.<sub>0,03</sub> 98—100°,  
Dimethyl-methylglucosid Sdp.<sub>0,03</sub> 115—120°.

Da die quantitative Glucosidierung beim ersten Male meist nicht gelingt, ist es nötig, nach Abdestillieren der Hauptmenge des Trimethyl-methylglucosids den im Kolben verbleibenden Rückstand nochmals zu glucosidieren. Nach zwei Glucosidierungen werden noch 0.5—0.8 g undestillierbarer Rückstand erhalten. Die erste Fraktion wird zur Endgruppenbestimmung verwendet und zu diesem Zweck zunächst benzyliert<sup>10)</sup>.

#### Benzoylierung des Gemisches der methylierten Glucoside.

8 g rohes Trimethyl-methylglucosid werden in 25 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 6.5 ccm Benzoylchlorid versetzt und 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man 300 ccm absol. Äther zu, filtriert das ausgeschiedene Pyridin-hydrochlorid ab und dampft die Ätherlösung ein. Der Rückstand wird mit 30 ccm Wasser versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, wobei man die freiwerdende Säure mit Soda neutralisiert. Darauf wird mit Soda gesättigt und 4-mal mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung über calc. Soda getrocknet und der Äther abgedampft. Das Benzoat wird im Hochvakuum destilliert.

Der Vorlauf bis zum Siedepunkt des Benzoats enthält die Tetramethylglucose. Zu dieser Fraktion destilliert man noch höchstens 1—2 Tropfen des Benzoats hinzu (Sdp.<sub>0,03</sub> 138—140°).

Der Vorlauf wird in 20 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, zur Verseifung des Benzoats mit einigen Stückchen Natrium versetzt<sup>15)</sup> und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Der Alkohol wird verdampft und der Rückstand einige Male mit Petroläther (40—60°) ausgekocht. Nach dem Verdampfen des Petroläthers nimmt man in absol. Äther auf und kocht unter Zugabe einiger Natriumstäbchen 20—30 Min. am Rückflußkühler. Die Ätherlösung verdampft man in einem Mikrodestillationskolben und destilliert den Rückstand über Natrium. Das Destillat wird in absol. Äther gelöst, nochmals mit Natrium gekocht und über Natrium destilliert.

Der in der letzten senkrechten Spalte (s. die Tafel, S. 2510) angeführte Versuch wurde mit 22 g eines Gemisches von 96.3% Trimethyl- und 3.7% Tetramethylglucose ausgeführt. Das Gemisch wurde zunächst wie ein Hydrolysen-

<sup>15)</sup> K. Hess u. F. Neumann, B. 70, 710 [1937].

ansatz mit 36-proz. Salzsäure behandelt und dann aufgearbeitet. Von der eingesetzten Tetramethylglucose wurden  $\frac{2}{3}$  zurückgewonnen (2.5% statt 3.7%).

Die Ergebnisse sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

Substanz	Methyl- stärke	Methyl- stärke	Methyl- amylose	Methyl- amylo- pektin	Gemisch v. 96.3% Tri, 3.7% Tetra
Menge in g .....	50	20	20	20	22
% Methoxyl. Gef. ....	45.53	45.34	45.51	45.90	—
% zurückgew. Spaltstücke <sup>16)</sup> ....	98.1	97.8	96.3	97.7	98.6
% Trimethylglucose, kryst. <sup>16)</sup> ..	70.5	56.0	52.7	49.3	58.7
% Trimethylglucose als Glucosid <sup>16)</sup> .....	21.5	33.3	33.9	39.2	34.0
% Destillationsrückstand .....	1.0	3.1	4.2	3.9	3.4
% Dimethylglucose .....	1.8	2.2	2.2	2.0	—
% Tetramethylglucose .....	3.3	3.3	3.2	3.4	2.5

Bei der Suche nach 2.3.4-Trimethyl-glucose wurden einige Toluolsulfo- und Jod-Derivate der Trimethylglucosen hergestellt.

Das 2.3.6-Trimethyl-4-*p*-toluolsulfonyl- $\beta$ -methylglucosid wird aus kristallisiertem Trimethyl- $\beta$ -methylglucosid ebenso bereitet, wie dies K. Hess und F. Neumann<sup>17)</sup> für das ölige Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung beschrieben haben.

Schmp. 75° aus Cyclohexan.  $[\alpha]_D^{20}$ : — 43.4° (6-proz. Lösung in Chloroform).

$C_{17}H_{26}O_6S$  (390.26). Ber. OCH<sub>3</sub> 31.80, S 8.22. Gef. OCH<sub>3</sub> 31.94, S 8.14.

Das 2.3.4-Trimethyl-6-*p*-toluolsulfonyl- $\beta$ -methylglucosid (gef. OCH<sub>3</sub> 31.54, S 7.88) schmilzt gleichfalls bei 75° (Depression mit dem obigen Isomeren).  $[\alpha]_D^{20}$ : — 12.7° (6-proz. Lösung in Chloroform). Mit Jodnatrium entsteht daraus mit vorzüglicher Ausbeute das von J. C. Irvine und J. W. H. Oldham<sup>18)</sup> sowie von J. W. H. Oldham<sup>19)</sup> auf andere Weise hergestellte 6-Jodhydrin vom Schmp. 32—33°.

Eine Mischung von 4 g 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid mit 1 g 2.3.4-Trimethyl-methylglucosid wurde toluolsulfonyliert und mit dem Jodnatrium umgesetzt. Erhalten wurden 1 g (70%) des 6-Jodhydrins des 2.3.4-Trimethyl-methylglucosids. In den Mutterlaugen von der 2.3.6-Trimethylglucose aus Stärke fand sich nach der Glucosidierung keine Substanz, die auf diesem Wege ein Jodhydrin geliefert hätte.

### Fraktionierung der Stärke.

In Anlehnung an die frühere Vorschrift<sup>3)</sup> wurde folgendermaßen verfahren.

Die Aufschlammung von 120 g Kartoffelstärke in 1 l Wasser wird langsam in die auf 50° erwärmte Lösung von 500 g Kaliumrhodanid in 4 l Wasser eingetragen, wobei zur Vermeidung von Klumpenbildung gut gerührt wird. Bei weiterem Erwärmen auf 50—55° entsteht im Verlaufe einer halben Stde. eine homogene viscose Lösung. Diese Stärkelösung wird mit einigen ccm verd.

<sup>16)</sup> Als Anhydrid berechnet.

<sup>17)</sup> B. 68, 1366 [1935].

<sup>18)</sup> Journ. chem. Soc. London 127, 2734 [1925].

<sup>19)</sup> ebenda, 2842.

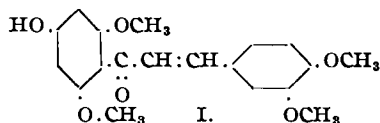
Essigsäure versetzt und in einen 5 l fassenden Elektrodialysator gefüllt. Zunächst dialysiert man ohne Strom gegen Leitungswasser bis zum Verschwinden der Rhodanreaktion. Bei der nachfolgenden Elektrodialyse gegen destilliertes Wasser reguliert man die Stromstärke so, daß bei 80 Volt Spannung ungefähr 1 Amp. durch den Apparat geht. Das Amylopektin scheidet sich an der Anode aus und setzt sich ab, die darüberstehende klare Lösung enthält die Amylose. Das Amylopektin wird 2-mal in dest. Wasser aufgeschlämmt und durch Elektrodialyse wieder koaguliert. Die Amyloselösungen werden im Vak. bei möglichst tiefer Temperatur eingedampft und mit Methanol gefällt. Man erhält so 12—15 g Amylose und etwa 80 g Amylopektin. Das Amylopektin wird vor der Weiterverarbeitung nochmals gereinigt, indem man es wieder in Kaliumrhodanid löst und wie oben beschrieben dialysiert und elektrodialysiert.

#### 417. Géza Zemplén und A. Károly Tettamanti: Über die Biose des Hesperidins und des Neohesperidins.

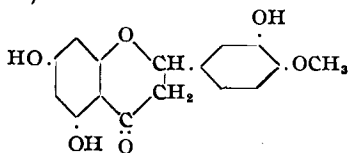
[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1938.)

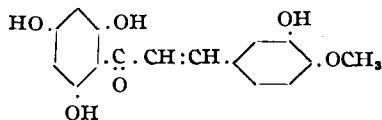
Von den zahlreichen Untersuchungen, die zur Aufklärung der Konstitution des Glykosids Hesperidin ausgeführt wurden, erwähnen wir nur diejenigen, die mit den unten zu beschreibenden Versuchen unmittelbar zusammenhängen. Will<sup>1)</sup> stellte fest, daß bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren als Aglykon Hesperetin und als Monosen *d*-Glucose und *l*-Rhamnose entstehen. King und Robertson<sup>2)</sup> methylierten Hesperidin zu einem Präparat, das 32,4% Methoxyl enthielt, statt der berechneten Methoxylzahl von 42,13%. Ihre Untersuchungen beziehen sich demnach nur auf das Aglykon und auf die Haftstelle der Zuckerkomponente, die in Form einer Biose vorhanden sein muß. Bei der Hydrolyse des methylierten Präparates erhielten sie [4-Oxy-2,6-dimethoxy-phenyl]-[3,4-dimethoxy-styryl]-keton (I); die Haftstelle der Biose befindet sich also an dem freigebliebenen Phenolhydroxyl des Phloroglucinkernes.



In dem unbehandelten Hesperidin liegt aber die Flavanonform (II) vor, die bei der alkalischen Methylierung erst in die Chalkonform (III) überführt wird<sup>3)</sup>.



II. Flavanonform des Hesperetins.



III. Chalkonform des Hesperetins.

<sup>1)</sup> B. 20, 1186 [1887].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 1704.

<sup>3)</sup> Asahina u. Inubuse, Journ. pharmac. Soc. Japan 49, 11 [1929] (C. 1929 I, 2429); Asahina, Shinoda u. Inubuse, Journ. pharmac. Soc. Japan 48, 207 [1928].