

156. K. Hess und B. Krajnc: Die Endgruppenbestimmung bei den Stärkekomponenten (X. Mitteil. über Stärke*).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem, und d. Chem. Institut d. König-Alexander-Universität Ljubljana (Jugoslawien).]

(Eingegangen am 22. Juli 1940.)

Das Methylierungsprodukt schonend dargestellter Kartoffelstärke¹⁾ ergibt nach der Hydrolyse im Laufe des von K. Hess und F. Neumann²⁾ ausgearbeiteten Analysenganges 1.9% an Tetramethylglucose³⁾. Unter Berücksichtigung der unlängst genauer ermittelten Verluste⁴⁾ bei der Isolierung dieses Spaltzuckers ergibt sich daraus ein Endgruppengehalt (EG) der Stärke von 3.8%, entsprechend einer Molekülgröße von 26 C₆. K. Freudenberg und H. Boppel⁵⁾ geben für den Gehalt an Tetramethylglucose 5% (20 C₆) und W. N. Haworth⁶⁾ 4% (25 C₆) an.

Damit ist die Kartoffelstärke in einen ausgesprochenen Gegensatz zur natürlichen Cellulose getreten, für deren Methylierungsprodukt Hess und Neumann⁷⁾ bei der Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln keine Tetramethylglucose finden, ein Befund, der unlängst von W. N. Haworth und Mitarbeitern⁸⁾ bestätigt worden ist.

Von besonderem Interesse für das Konstitutionsproblem der Stärke ist die Frage, wie sich die endständigen Glucose-Gruppen auf die beiden Stärkekomponenten Amylose und Amylopektin verteilen. K. Freudenberg und H. Boppel⁵⁾ finden für die Methylate der Amylose und des Amylopektins denselben EG wie für die Stärke selbst. Auch nach D. K. Baird, W. N. Haworth und E. L. Hirst⁹⁾ soll Amylosemethylat denselben EG wie Stärkemethylat besitzen.

Wir haben uns auf Veranlassung von Hrn. Prof. Samec vereinigt, um diese Frage nach dem Verfahren von Hess und Neumann an Präparaten von Erythroamylose und Amyloamylose zu prüfen, die von dem einen von uns (K.) nach der Methode von M. Samec und H. Haerdtl¹⁰⁾ im Laboratorium von Hrn. Prof. Samec hergestellt worden waren. In Erythroamylose und Amyloamylose liegen die beiden Stärkekomponenten in reiner Form bzw. in einem stark angereicherten Zustand vor. Die Bezeichnungen wurden von Samec und Haerdtl entsprechend ihrer Kennzeichnung durch die Farb-

*) IX. Mitteil. K. Hess und K.-H. Lung, B **71**, 815 [1938].

1) Handelsübliche Stärkepräparate, auch wenn sie angeblich ungebleicht sind, sind bei derartigen Bestimmungen für weitergehende Schlußfolgerungen nicht geeignet.

2) B. **70**, 721 [1937].

3) K. Hess und K.-H. Lung, B. **71**, 815 [1938].

4) K. Hess, D. Grigorescu, E. Steurer u. H. Frahm, B. **73**, 505 [1940]; diese Korrektur ist in der Mitteilung von Hess und Lung über den EG der natürl. Kartoffelstärke noch nicht berücksichtigt worden.

5) B. **71**, 2506 [1938].

6) W. N. Haworth u. H. Machemer, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2270; E. L. Hirst, M. M. T. Plant, M. D. Wilkinson, Journ. chem. Soc. London, **1932**, 2375; W. N. Haworth, E. L. Hirst u. M. D. Woolgar, Journ. chem. Soc. London **1935**, 177.

7) B. **70**, 728 [1937]; E. Leckzyck, B. **71**, 829 [1938].

8) W. N. Haworth, E. L. Hirst, L. N. Owen, S. Peat u. F. J. Averill, Journ. chem. Soc. London **1939**, 1885, vergl. weiterhin K. Hess u. K. Ph. Jung, nachfolgende Mitteil.

9) Journ. chem. Soc. London **1935**, 1201; vergl. dazu auch schon Hirst, Plant u. Wilkinson, l. c.

10) Kolloidchem. Beih. **12**, 281 [1920].

reaktion mit Jod (vergl. Tafel 1) gewählt. Bevorzugt ist Erythroamylose in den Amylopektinpräparaten, Amyloamylose in den Amylosepräparaten enthalten. Die Eigenschaften der untersuchten Präparate sind in Tafel 1 zusammengestellt.

Tafel 1. Eigenschaften der für die Endgruppenbestimmung verwendeten Stärkekomponenten.

Eigenschaften	Erythroamylose (Amylopektin)	Amyloamylose (Amylose)
Reduktionsvermögen (Willstätter-Schudel)	2.3 % (bez. a. Maltose)	0
$[\alpha]_D^{20}$ (1 % in Wasser)	—	+196°
Asche	0	0
P ₂ O ₅	0.00068 %	0.0029 %
Jodfärbung	violett, mit Jodüberschuß rot	blau, mit Jodüberschuß grün
Löslichkeit in Wasser	löslich	löslich

Die Stärkekomponenten lassen sich im Zustand ihrer Isolierung schwerer methylieren als im Falle ihrer Vereinigung in Form des natürlichen Stärkekorns. Gemäß Tafel 2 (S. 978) ist die Ausbeute bei der Methylierung von Amyloamylose mit nur 25—30% d. Th. besonders gering. Bei Erythroamylose werden unter vergleichbaren Bedingungen etwa 78% erreicht (bei natürlicher Stärke 93—96% d. Th.¹¹⁾ und höher¹²⁾). Der zurückgewinnbare nicht-methylierte Anteil der Amyloamylose ergab nach erneuter Methylierung mit ähnlicher Ausbeute (Vers. Nr. 9 in Tafel 2) wiederum Methylamylose, so daß angenommen werden kann, daß der bei der ersten Methylierung unangegriffene Anteil des Amylosepräparates noch grundsätzlich methylierbare Amylose und nicht etwa eine nichtmethylierbare zweite Komponente der Amyloamylose darstellt.

Eine sichere Begründung für die schwierige Methylierung von Erythroamylose und besonders von Amyloamylose läßt sich zurzeit noch nicht angeben. Sehr wahrscheinlich ist dabei der Verteilungszustand der Stärkepräparate von Einfluß, der sich sowohl für Erythroamylose als auch für Amyloamylose infolge der Isolierungsvorgänge wesentlich gegenüber dem Zustand im natürlichen Stärkekorn geändert haben dürfte.

Die Endgruppenbestimmung wurde in beiden Fällen in der von K. Hess und K.-H. Lung³⁾ für natürliche Stärke angegebenen Weise mit der Abweichung durchgeführt, daß die Entfernung der Hauptmenge an Trimethylglucose durch Krystallisation unterblieben ist. Diese Vereinfachung empfahl sich deshalb, weil wesentlich geringere Mengen an Methylat für die Endgruppenbestimmung verwendet wurden, als bei den Versuchen von Hess und Lung, so daß sich die besondere Abscheidung von Trimethylglucose durch Krystallisation nicht lohnte. Die Herabsetzung der Ausgangsmenge auf 5 g Methylierungsprodukt (gegenüber einer Anwendung von 15—20 g bei Hess und Lung) ist bei den Stärkepräparaten infolge der verhältnis-

¹¹⁾ B. 71, 824 [1938].

¹²⁾ Vergl. Tafel 2.

Tafel 2. Methylierung von Erythroamylose und Amyloamylose mit Dimethylsulfat-Natronlauge¹³⁾.

Vers. Nr.	Ausgangsmaterial	Angew. Menge in g	Methylierungsprodukt					
			Ausbeute g ¹⁴⁾	% d. Th.	Asche %	OCH ₃ ¹⁴⁾	Viscosität in Chloroform	Scheinbar. Polymerisations-Grad aus $[\eta]$ K _m 0.5 × 10 ⁻⁴
1	Kartoffelstärke (Dr. Parlow ¹⁵⁾)	16.2	18.9	99.0	1.51	40.4	1.85 ₃	249
2	Amyloamylose	11.1	3.8	30.0	0.7	42.79	1.58 ₅	213
3	Amyloamylose	11.1	3.8	30.0	0.58	42.72	1.59 ₁	214
4	Amyloamylose	9.5 ¹⁶⁾	3.25	30.0	2.0	42.84	—	—
5	Amyloamylose	20.0 ¹⁷⁾	5.8	25.5	0.48	42.5	1.78 ₉	240
6	Amyloamylose	20.0	6.0	26.3	1.8	42.95	2.10 ₈	283
7	Erythroamylose	10.0	8.8	77.8	1.30	40.2	0.84 ₂₀	113
8	Erythroamylose	10.0	8.5	72.5	3.25 ¹⁸⁾	39.5	0.96 ₁₅	129
9	Aus Verss. Nr. 4 u. 5 zurückgew. nichtmethyliertes Material	10.0	4.2	35.7	1.40 ¹⁸⁾	41.29	1.01 ₈	137

mäßig großen Menge an Endgruppenpräparat ohne praktische Beeinträchtigung durch den Bestimmungsfehler möglich¹⁹⁾.

Bei der Ermittlung des infolge der unvermeidlichen Verluste an Penta-methylglucose entstandenen Fehlers ist zu berücksichtigen, daß aus Gründen des Vergleiches mit den früheren Ergebnissen bei der natürlichen Stärke alle Vorgänge auch unter den früheren Bedingungen, also ohne Berücksichtigung der erst unlängst erprobten Verbesserungen⁴⁾ ausgeführt wurden, d. h. wir haben einen Verlust an Tetramethylglucose von 50% in Rechnung gestellt. Wir halten die angegebenen Endgruppenwerte aber nicht nur hinsichtlich ihres Verhältnisses zur natürlichen Stärke, sondern auch in ihrer absoluten Größe für richtig.

Das Ergebnis der Endgruppenbestimmung ist in Tafel 3 zusammengestellt. Danach besitzt die Amyloamylose ($P_{EG} = \sim 238$) einen um eine Größenordnung geringeren Endgruppengehalt als die Erythroamylose ($P_{EG} = \sim 23$). Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme sind die Endgruppen der Stärke auf ihre beiden Komponenten nicht gleichmäßig verteilt. Die von M. Samec durch eine Reihe von physikalisch-chemischen Eigenschaften erschlossene Verschiedenheit der beiden Stärkekomponenten findet nicht nur ihren Ausdruck in dem verschiedenen Phosphorgehalt, sondern auch im EG und zeigt, daß die physikochemischen Unterschiede auf tiefer greifende strukturchemische Unterschiede zurückzuführen sind.

¹³⁾ Jeweils 1000 ccm 45-proz. Natronlauge und 200 ccm Dimethylsulfat, Badtemp. 80° (sonst Vorschrift B. 70, 724 [1937]).

¹⁴⁾ Auf trockene, aschefreie Substanz berechnet. ¹⁵⁾ B. 71, 823 [1938].

¹⁶⁾ Davon wurden 4 g bei der Methylierung nicht angegriffenes Material zurückgewonnen. ¹⁷⁾ Davon wurden etwa 10 g unangegriffenes Material zurückgewonnen.

¹⁸⁾ Das Präparat war nicht besonders durch Umfällung entascht worden. Die Entaschung läßt sich leicht durch Umfällen aus Anisol mit Petroläther durchführen, worauf hier verzichtet werden konnte.

¹⁹⁾ Vergl. hierzu auch die demnächst folgende Mitteil. von Hess, Schulze und Krajnc.

Tafel 3. Versuchsergebnisse bei der Endgruppenbestimmung von Erythroamylose und Amyloamylose.

I Nr. entspr. Tafel 2	II Methylierungsprodukt			III Spaltzucker nach Hydro- lyse von II in g	IV Methyl- glucoside von III in g	V Methylglucoside aus III nach Abdest. von mindermethy. An- teilen zur Phosphory- lierung benutzt g
	OCH ₃ %	verw. Menge in g	ber. auf permeth. Subst.			
2	42.8	4.0	3.15	4.10	4.20	3.0
6	42.9 ₆	4.0	3.19	4.15	4.25	3.40
7	40.2	5.0	2.92	5.30	5.40	3.0
8	39.5	5.0	2.65	5.0	5.15	2.75

Nr. entspr. Tafel 2	VI							Konstanter Verlust beider Destillation in mg
	Pentamethylglucosehaltige Destillate aus V (in mg) nach Ab- trennung d. Ba-Phosphate u. Kochen in Benzol über Na							
	1. Dest.	2. Dest.	3. Dest.	4. Dest.	5. Dest.	6. Dest.	7. Dest.	
2	14.1	5.8	3.9	2.6	—	—	—	1.3
6	19.9	9.1	5.3	4.1	3.9	—	—	1.1
7	124.3	107.0	98.2	91.5*)	39.3**)	37.2†)	35.0††)	2.2
8	116.3	80.6	65.4	54.8	50.6	—	—	2.1

Nr. entspr. Tafel 2	VII				VIII		Scheinbarer Polymerisa- tionsgrad aus $[\eta]$
	Endgruppen in				Polymerisa- tionsgrad ber. aus EG	$[\eta]$	
mg	% OCH ₃ ber. 62.0	mg korr.	% Tetra				
2	7.8	61.03	15.6	0.46 ₇	247	1.58 ₆	213
6	8.5	60.56	17.0	0.50 ₃	229	2.10 ₈	283
7	76.9	60.95	153.8	5.01	23.4	0.84 ₂	113
8	69.5	60.88	139.0	4.94	23.3	0.96 ₂	129

*) Nach insgesamt 10-malig. Destillation ergaben sich 61.1 mg, von denen 8.9 mg zur OCH₃-Best. verbraucht wurden (55.5% OCH₃). **) Nach 13-malig. Destillation. †) Nach 14-malig. Destillation. ††) Nach 15-malig. Destillation.

Es ergibt sich die Aufgabe, zu prüfen, ob in den bisherigen Präparaten von Erythroamylose und Amyloamylose die beiden Stärkekomponenten bereits in ihrem chemisch völlig einheitlichen Zustand vorliegen oder ob der verhältnismäßig geringe EG in der Amylose nicht auf noch vorhandene Anteile Erythroamylose zurückzuführen ist. Die Endgruppenmethode im Zusammenhang mit weiteren Fraktionierungsversuchen dürfte hier eine weitere wichtige Entscheidung für das Stärkeproblem erwarten lassen.

In Tafel 3 sind vergleichsweise auch die Werte für die Viscosität $[\eta]$ sowie die daraus ermittelten Polymerisationsgrade $P_{[\eta]}$ ($K_m = 0.5 \times 10^{-4}$, Chloroformlösung) wiedergegeben. Aus dem Vergleich geht in Übereinstimmung mit den früheren Feststellungen hervor, daß der erwartete bekannte Zusammenhang zwischen dem Endgruppengehalt und der Viscosität bei den Stärkepräparaten offenbar nicht besteht.