

Die Bildung von 1,4-Pyronen bei der Radiolyse von Stärke

Formation of 1,4-Pyrones in the Radiolysis of Starch

H. SCHERZ

Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung,
Institut für Strahlentechnologie, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 28c, 14–20 [1973]; eingegangen am 15. September/17. November 1972)

Irradiation, starch, hydroxymaltol

Two-dimensional thinlayer-chromatography of the low molecular weight degradation products in irradiated starch (radiation dose 5 Mrad) showed spots, which absorbed strongly in the UV region at 254 nm and produced red-violet colour with alcoholic FeCl_3 -solution. By repeated thinlayer-chromatography in micropreparative scale, by gaschromatography of the acetyl derivatives, and by mass spectrometry the main component was identified as hydroxymaltol (2-hydroxymethyl-3-hydroxy-4H-pyran-4-on).

Einleitung

Zur Desinfektion und Schädlingsbekämpfung bei Getreide und Getreideprodukten dürfte die Behandlung mit ionisierenden Strahlen in absehbarer Zeit praktische Bedeutung erhalten. In diesem Zusammenhang haben wir uns mit der Radiolyse von Stärke beschäftigt und versucht, einen näheren Einblick in die chemische Konstitution der niedermolekularen Radiolyseprodukte zu bekommen. Um eine ausreichende Menge an derartigen Verbindungen zu erhalten, wurden bei diesen Untersuchungen wesentlich höhere Strahlendosen verwendet (Megaradbereich), als bei der technologischen Anwendung vorgesehen sind (Kiloradbereich).

Bei der dünnschichtchromatographischen Trennung der aus bestrahlter Stärke durch Extraktion erhaltenen Radiolyseprodukte wurden u. a. Substanzen gefunden¹, die hohe R_f -Werte besaßen, mit 1-proz. alkoholischer FeCl_3 -Lösung rotviolette Färbungen gaben und im UV-Licht bei 254 nm stark absorbierten. Diese Eigenschaften weisen darauf hin, daß es sich hierbei um Verbindungen handelt, die hydrophoben Charakter besitzen sowie Doppelbindungen und enolische OH-Gruppen enthalten. Als solche kämen unter anderem 1,4-Pyrone in Frage, die man allgemein als heterocyklische Umwandlungsprodukte von Kohlenhydraten kennt.

Ziel dieser Arbeit war es, die Frage der Bildung von 1,4-Pyronen bei der Radiolyse von Stärke zu klären

und die Konstitution der Hauptkomponente zu ermitteln.

Ergebnisse

Die zweidimensionale dünnschichtchromatographische Auftrennung des Extraktes der bestrahlten Stärke (Dosis: 5 Mrad, Extraktionsmittel: Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v) ergab vier Flecke (Abb. 1),

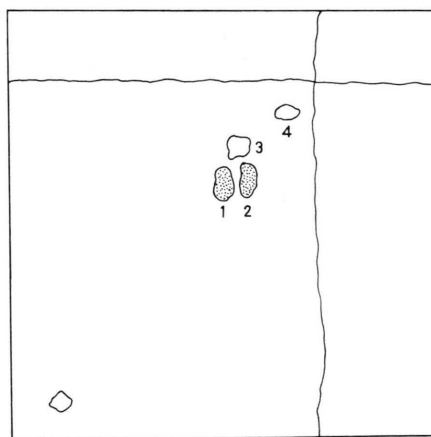


Abb. 1. Zweidimensionale Trennung der Radiolyseprodukte, isoliert durch Extraktion der bestrahlten Stärke mit Äthylacetat-Aceton-Wasser 4:5:1 v/v, Schichtmaterial: Hochreine Zellulose, Laufmittel: 1. Richtung: Äthylacetat-Aceton-Wasser 4:5:1 v/v, 2. Richtung: n-Butanol-Ameisensäure-Wasser 6:2:2 v/v, Spray: 1-proz. alkoholische FeCl_3 -Lösung.

die im UV-Licht stark absorbierten und beim Besprühen mit einer 1-proz. alkoholischen FeCl_3 -Lösung rotviolette Färbungen zeigten. Diese allerdings unbesprüh-

Sonderdruckanforderungen an H. SCHERZ i. BfA für Lebensmittelfrischhaltung, Institut f. Strahlentechnologie, D-7500 Karlsruhe, Engesserstr. 20.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ten Stellen im Chromatogramm wurden abgeschabt und die darin befindlichen Substanzen mit 10 ml eines Gemisches Äthanol-Wasser 1 : 1 v/v eluiert. Die Lösungen zeigten folgende UV-Maxima:

Fleck Nr. 1: 287 nm, Fleck Nr. 3: 286 nm,

Fleck Nr. 2: 275 nm, Fleck Nr. 4: 273 nm.

Die Substanzmengen in den Flecken Nr. 1 und Nr. 2 waren wesentlich größer als in Nr. 3 und Nr. 4.

Die Perjodsäureoxydation im sauren Medium mit anschließender Thiobarbitursäurereaktion² ergab in allen Fällen rote Färbungen mit folgenden Absorptionsmaxima

Fleck Nr. 1: 532 nm, Fleck Nr. 3: 532 nm,

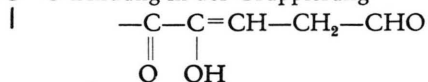
Fleck Nr. 2: 547 nm, Fleck Nr. 4: 532 nm.

Der Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum bei 532 nm entsteht durch Kondensation von Thiobarbitursäure mit Malondialdehyd, derjenige mit 547 nm aus Thiobarbitursäure mit Formylbrenztraubensäure³.

Die Färbungen bei den Flecken Nr. 1 und Nr. 2 waren wesentlich intensiver als bei Nr. 3 und Nr. 4.

Dieselbe Auftrennung des Extraktes von unbestrahlter Stärke liefert unter denselben Bedingungen nur einen äußerst schwachen FeCl_3 -positiven Fleck Nr. 2 (Abb. 1). Blindversuche an hochreiner Zellulose ergaben vollständig negative Resultate.

Die Bildung von Malondialdehyd bei der Perjodsäureoxydation kann nur dann erfolgen, wenn entweder a) eine Methylengruppe zwischen vicinalen Polyhydroxylgruppen lagert, das Molekül eine $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$ Endgruppierung besitzt oder b) eine OH-Gruppe an einer ungesättigten $-\text{C}=\text{C}-$ Doppelbindung in Nachbarschaft zu einer $-\text{C}=\text{O}$ Bindung in der Gruppierung



vorliegt. Hier wird die $-\text{C}=\text{C}-$ Doppelbindung in je eine Carbonyl- und eine Carboxylgruppe gespalten (anomale Perjodatoxydation⁴).

3-Hydroxy-1,4-pyrone (z. B. Maltol (3-Hydroxy-2-methyl-4H-pyran-4-on)) liefern bei der Perjodsäure-Thiobarbitursäurereaktion einen tiefroten Farbstoff mit einem Absorptionsmaximum bei 547 nm⁵, erklärbar durch diese anomale Perjodsäurereaktion, nach welcher Formylbrenztraubensäure entsteht.

Aufgrund des UV-Spektrums (λ_{max} : 275 nm, Vergleich: Maltol λ_{max} : 273 nm, Kojisäure λ_{max} : 269 nm) und der Perjodsäure-Thiobarbitursäurereaktion kann man vermuten, daß sich unter den Substanzen in Fleck 2 derartige 1,4-Pyrone befinden.

Isolierung der einzelnen Substanzen

Insgesamt 1,5 kg bestrahlte Stärke (Dosis: 5 Mrad) je Ansatz wurde mit 4,5 l eines Gemisches Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v nach der im experimentellen Teil beschriebenen Vorschrift extrahiert. Die erhaltene Menge betrug jeweils rund 600 mg Rohsubstanz. Dieses Konzentrat wurde mittels präparativer Dünnschichtchromatographie an 1 mm dicken hochreinen Zellosoeschichten mit dem Laufmittel Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v roh aufgetrennt. Die FeCl_3 -positive Hauptzone (R_f 0,70) wurde von den Platten abgeschabt. Die darin enthaltenen Substanzen wurden nach der Elution mit dem Gemisch Äthanol-Wasser 1 : 1 v/v und nachfolgender Konzentrierung des Extraktes im Vakuum ein zweites Mal dünn-schichtchromatographisch aufgetrennt. Als Laufmittel diente das Gemisch n-Butanol-Ameisensäure-Wasser 6 : 2 : 2 v/v. Man erhielt zwei FeCl_3 -positive Zonen (Zone 1 : R_f 0,62, Zone 2 : R_f 0,70). Nach der Elution mit dem Äthanol-Wassergemisch zeigte der Extrakt der Zone 1 ein UV-Absorptionsmaximum von 285 nm, jener von Zone 2 ein Maximum von 276 nm. Aufgrund der UV-Absorption und der positiven Perjodsäure-Thiobarbitursäurereaktion (Rotfärbung, λ_{max} : 547 nm) kann man annehmen, daß sich die 1,4-Pyronverbindungen in Zone 2 befinden. Die darin befindlichen Substanzen wurden nach der Elution vom Trägermaterial mit dem Gemisch Pyridin-Essigsäureanhydrid⁶ in die O-Acetylderivate überführt. Die gaschromatographische Trennung ergab, daß noch immer ein Gemisch von Substanzen vorlag.

Diese O-Acetylverbindungen wurden daher auf präparativen hochreinen Kieselschichten mit dem Laufmittel Äthylacetat Chloroform 1 : 1 v/v weiter aufgetrennt. Im UV-Licht (254 nm) erschienen deutlich eine Haupt- und drei Nebenzonen (Sichtbarmachung durch Besprühen mit Fluoreszein Na). Die Hauptzone (R_f 0,40) wurde mit Chloroform vom Trägermaterial eluiert und im Vakuum eingengt. Die gaschromatographische Trennung ergab einen Haupt- und einen Nebenpeak.

Das relative Retentionsvolumen t_R des Hauptpeaks (bezogen auf O-Acetylmaltol) betrug unter den im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen 1,57 und war identisch mit demjenigen von O-Diacetylhydroxymaltol **V** (Abb. 4) Der Nebenpeak besaß das gleiche Retentionsvolumen wie O-Diacetylkojisäure (t_R : 1,75). Durch Mitlaufenlassen von Vergleichssubstanzen wurde dies zusätzlich noch bestätigt. Auch die

dünnschichtchromatographischen R_f -Werte beider Substanzen (Schichtmaterial: Kieselgel, Laufmittel: Äthylacetat-Chloroform 1:1, Aceton-Benzol 1:1 und Äthylacetat-Benzol 1:1 alle v/v) waren immer jeweils mit den mitgelaufenen Vergleichsproben identisch.

Durch nacheinanderfolgende dreifache Entwicklung konnte aus dem Gemisch der beiden Acetylverbindungen die Hauptsubstanz rein gewonnen werden, von der dann die UV, IR und Massenspektren aufgenommen wurden.

UV-Spektrum (in CHCl_3) λ_{max} : 253 nm (sowie eine kleine Schulter bei 268 nm).

IR-Spektrum: (KB r-Platte) ν (cm^{-1})

3075, 3005 ($=\text{CH}-$); 2920, 2845 ($-\text{CH}_2-$); 1770 ($=\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3$); 1730

$(-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$; 1650–1620

$(-\text{C}=\text{C}-\text{C}-)$; 1410, 1360 ($-\text{C}-\text{H}$); 1245,

1210–1160 ($=\text{C}-\text{O}-$); 1030 ($-\text{C}-\text{O}-$); 820

($=\text{C}-\text{H}$); 740.

Massenspektrum (Direkteinlaßsystem) 70 eV, Peaks nach fallender Intensität geordnet.

43, 71, 54, 142, 184, 125, 113, 97, 96.

Die UV, IR und Massenspektren stimmten mit denjenigen vollständig überein, die vom synthetisch hergestellten O-Diacetylhydroxymaltol erhalten wurden. Durch saure Hydrolyse wurde aus dem Acetylprodukt die freie Pyronverbindung hergestellt. Das UV-Absorptionsspektrum (λ_{max} : 275 nm), die Farbreaktion mit Perjodsäure-Thiobarbitursäure (λ_{max} : 547 nm) sowie die R_f -Werte auf dem Papier (Schleicher Schüll 2043 b Laufmittel: n-Butanol-Äthanol-Wasser 4:1:5 v/v) und hochreinen Zelluloseplatten (Laufmittel: Äthylacetat-Aceton-Wasser 4:5:1 v/v) waren ebenfalls gleich mit dem freien Hydroxymaltol, welches aus der synthetisch hergestellten O-Diacetylverbindung in derselben Weise erhalten wurde.

Die isolierten Mengen an O-Diacetylkojisäure waren zu gering, um IR und Massenspektren aufzunehmen.

Ferner wurden die Substanzen, die sich im Eluat der FeCl_3 positiven Zone der ersten dünnschichtchromatographischen Trennung (Laufmittel Äthylacetat-Aceton-Wasser 4:5:1 v/v) befanden, nach der Überführung in die flüchtigen Acetylderivate gaschromatographisch getrennt. Man erhielt fünf Hauptpeaks mit den Retentionszeiten von 20,8; 31,2; 40,5 und 50,0 min. Von allen Peaks wurden die Massenspektren aufgenommen. Deutbar ist bis jetzt nur das Spektrum der Fraktion mit der Retentionszeit von 37,2 min, welches aus wenigen charakteristischen Massenzahlen besteht (Abb. 2). Eine derartige Fragmentation weist auf eine Verbindung mit einer stabilen π -Elektronenkon-

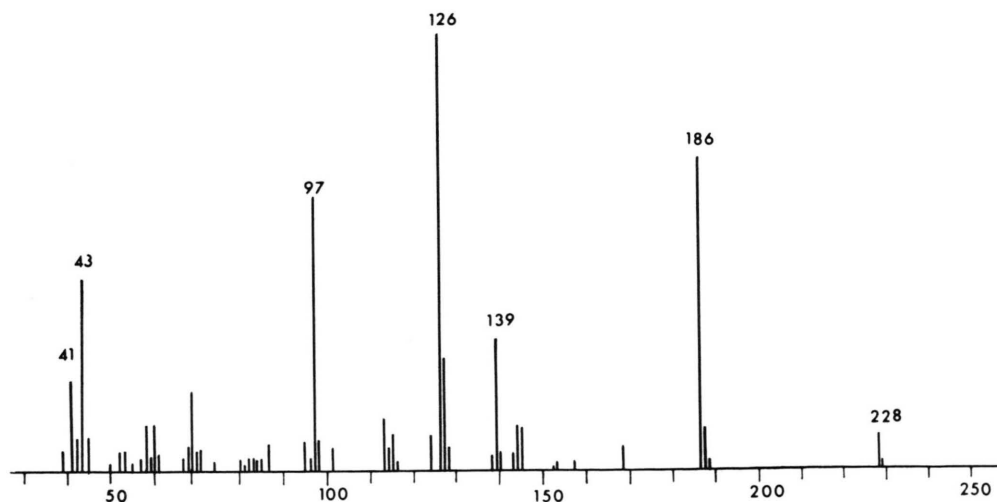


Abb. 2. Massenspektrum der Substanz in dem Peak mit der Retentionszeit 37,2 min.

figuration hin. Die Ionen mit den Massenzahlen (MZ) 97, 126 und 168 werden bei der Fragmentierung der acetylierten Hydroxy-1.4-pyrone gefunden. MZ 228 und 186 können sich aus Verbindungen bilden, deren Entstehung man sich durch Addition von 2 H-Atomen an 1.4-Pyrone vom Typ O-Diacetylhydroxymaltol oder O-Diacetylkojisäure vorstellen kann; es handelt sich dabei um die Dihydro-1.4-Pyrone, welche bereits in der vorhergehenden Arbeit aufgrund der Massenspektren für einige der in dem Gemisch niedermolekularer Radiolyseprodukte enthaltenen Verbindungen vorgeschlagen wurden¹.

Eine eindeutige Strukturformel für die in diesem Peak vorkommende Substanz kann derzeit noch nicht angegeben werden, denn die Verbindungen **I**–**IV** (Abb. 3) würden theoretisch alle ein Fragmentierungs-

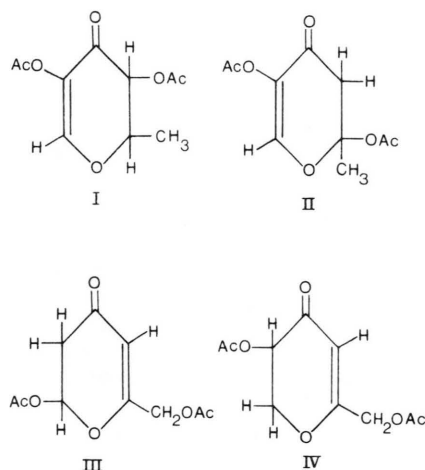


Abb. 3. Mögliche chemische Konstitutionen, die alle das Massenspektrum von Abb. 2 ergeben würden.

schema mit denselben Massenzahlen liefern, die hier experimentell gefunden wurden. Am wahrscheinlichsten scheint die Struktur **III** (2-Acetoxymethyl-6-acetoxy-5.6-dihydro-4H-pyran-4-on) zu sein. MZ 228 bildet hiernach das Molekülion. Die Acetylgruppe des an der Doppelbindung sich befindlichen Acetoxymethylrestes wird als Keten (MZ 42) abgespalten (analog zur Fragmentation von O-Diacetylkojisäure oder von Benzylacetat⁷), wodurch MZ 186 resultiert. Durch Abspaltung eines Moleküls Essigsäure (MZ 60) würde ein 2-Hydroxymethyl-1.4-pyron-ion (MZ 126) entstehen, von dem sich die Seitenkette als CHO-Radikal abspal-

tet, wodurch ein Pyryliumion entsteht (MZ 97), welches als sehr stabil bekannt ist und nicht mehr weiter fragmentiert. MZ 168 erklärt sich durch Abspaltung eines Moleküls Essigsäure (MZ 60) aus MZ 228. Aus dem Fragment MZ 168 kann durch Verlust einer CHO-Gruppe MZ 139 erklärt werden. Letztere Massenzahl dürfte bei der Fragmentation der Verbindung **I** und **II** nicht entstehen.

Diskussion

Die Bildung von 1.4-Pyronen aus Hexosen ist als biochemischer Prozess schon lange bekannt (Kojisäurefermentation⁸) und bereits gründlich untersucht worden. Diese Verbindungen werden auch bei der Pyrolyse von Polysacchariden gefunden⁹. Auf rein chemischem Weg ist es ebenfalls möglich, Derivate von Hexosen (z. B. Pentaacetylverbindungen) durch spezielle Oxydationsverfahren^{10,11} in 1.4-Pyronverbindungen überzuführen. Als Radiolyseprodukte von Kohlenhydraten wurden sie bisher nicht gefunden.

Bei der Bestrahlung von Stärke (12 % Wassergehalt) werden vorwiegend direkte Wechselwirkungen zwischen der Strahlung und dem Kohlenhydratmolekül auftreten. Es entsteht primär bei einzelnen Molekülpportien innerhalb der Stärkekette gleichzeitig ein Spektrum verschiedenartiger elektronischer Anregungszustände, Ionisationen, Brüche von C—C bzw. C—O Bindungen unter Ausbildung freier Radikale und molekularer Fragmentationen; ferner finden auch Energieleitungen innerhalb der Kette statt. Derartige Mechanismen wurden bereits an polykristalliner Glucose sowie Cellulose studiert^{12,13}. Man kann annehmen, daß auch strahleninduzierte Wasserabspaltungsreaktionen stattfinden, die als allgemeine Reaktion bei der Radiolyse wässriger Lösungen von vicinalen Polyhydroxyverbindungen gefunden¹⁴ und bei Äthylenglykol- sowie Mesoerythritlösungen genauer beschrieben wurden^{15,16}. Das gefundene Hydroxymaltol könnte sich aus Stärke nach folgendem Reaktionsschema bilden (Abb. 4):

Ausgangspunkt für diesen Mechanismus bildet die Annahme einer Radikalbildung an dem C₄-Atom einer Hexoseeinheit innerhalb der Stärkekette (im angegebenen Schema wäre es das Molekül **1b**). Die Lokalisierung der Strahlenwirkung an einer derartigen Stelle wurde sowohl aufgrund von ESR-Messungen¹² als auch bei der Untersuchung der radiolytischen Spalt-

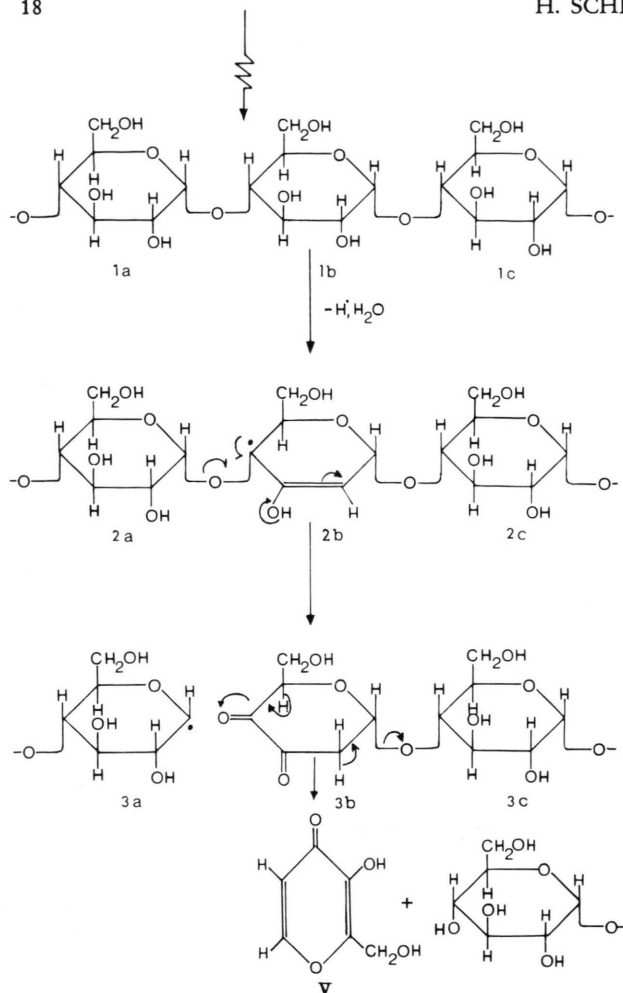


Abb. 4. Vorgeschlagenes Reaktionsschema zur Bildung von Hydroxymaltol.

produkte von Disacchariden¹⁷ diskutiert. Bei gleichzeitiger Wasserabspaltung zwischen den beiden Hydroxylgruppen am C₂ und C₃ desselben Moleküls entsteht eine Doppelbindung, wodurch sich das Radikal am C₄ durch das benachbarte π -Elektronensystem stabilisiert.

Als nächster Schritt wird dann durch eine β -Fragmentierung der Bruch der Ätherbrücke am C₄ Atom angenommen, wodurch die Kette an dieser Stelle gespalten wird und in zwei Teile zerfällt. Ein derartiger Spaltungsmechanismus wurde bereits bei der Bestrahlung von Dextranen vorgeschlagen¹⁸. Dabei entsteht dann das Kettenbruchstück **3a** mit einem Radikal am C₁ der letzten Hexoseeinheit sowie bei gleichzeitiger Umlagerung das Bruchstück **3b** mit einer 2-Desoxy-3,4-diketo-aldohexose an einem Ende. Letztere Gruppen sind innerhalb einer Polysaccharidkette wesentlich lockerer gebunden und hydrolysieren leicht¹⁹. Bei die-

sem Schritt ist die Umlagerung zu Hydroxymaltol (**V**) leicht vorstellbar.

Experimentelles

Als Untersuchungsmaterial diene reine kommerzielle Kartoffelstärke mit einem Wassergehalt von 12 %. Proben von je 1 kg wurden ohne Luftausschluß in Plastiksäcken verschweißt und mit 10 MeV Elektronen (Linearbeschleuniger) mit einer Dosis von 5 Mrad bestrahlt. Je 250 g wurden in Chromatographiesäulen gefüllt und mit 750 ml eines Gemisches Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v eluiert. Der Extrakt wurde im Vakuum bei 40 °C auf 0,2–0,3 ml eingengt.

Die dünnstschichtchromatographische Trennung der Radiolyseprodukte wurde auf hochreinen Zelluloseschichten (Macherey & Nagel MN 300 HR) durchgeführt. Als Laufmittel dienten die Gemische Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v und n-Butanol-Ameisensäure-Wasser 6 : 2 : 2 v/v. Die Trennung der Acetylverbindungen geschah auf Kieselgelschichten mit dem Laufmittel Äthylacetat-Chloroform 1 : 1 v/v. Bei der papierchromatographischen Trennung (Papier: Schleicher-Schüll 2043 b, säuregewaschen) wurde n-Butanol-Äthanol-Wasser 4 : 1 : 5 v/v als Laufmittel verwendet.

Die Identifizierungsreagentien waren: 1-proz. alkoholische FeCl₃ Lösung und Perjodsäure-Thiobarbitursäure².

Die gaschromatographische Trennung der Acetyl-derivate wurde mit einem Gerät der Fa. Hewlett-Packard, Modell 5750, unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Stahlsäule 1,8 m lang, stationäre Phase: Methylvinylsilicongummi auf Chromosorb W (UCCW 982 Hewlett Packard), Temperaturbereich: 100–260 °C, linearer Temperaturgradient: 10 °C/min, Trägergas: He, 25 ml/min, Einspritzblocktemperatur: 300 °C, Schreibergeschwindigkeit: 1 inch/min.

Die UV-Spektren wurden mit einem selbstschreibenden Zweistrahlgerät (Beckmann DK II), die IR-Spektren mit der KBr-Plattentechnik auf einem Perkin-Elmer IR-Gitterspektrographen Modell 421 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer (Hitachi-Perkin-Elmer RMU 7) unter folgenden Bedingungen erhalten:

Massenspektrometer: Ionenquellentemperatur: 250 °C, Ionenbeschleunigungsspannung: 1900 V, Elektronenenergie: 70 eV, Elektronenstrom: 80 μ A, Registrier-einheit: Lichtpunktschreiber.

Die gaschromatographische Trennung wurde unter den oben angegebenen Bedingungen durchgeführt. Temperaturbereich: 100–260 °C, Temperaturgradient: 2,5 °C/min.

Gaschromatograph und Massenspektrometer waren durch den Biemann-Separator gekoppelt. Es wurde dabei gefunden, daß dieser die O-Acetylhydroxy-1,4-

pyrone allgemein stark zurückhält. Die Massenspektren dieser Verbindungen wurden daher über das Direktreinlaßsystem aufgenommen.

Die Acetylierung wurde in Anlehnung an die Vorschrift von WOLFROM und THOMPSON⁶ mit dem Gemisch Pyridin-Essigsäureanhydrid durchgeführt.

Die bis zur Trockene eingedampften Eluate wurden jeweils in 1 ml reinem, über festem KOH getrocknetem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung 0,8 ml Essigsäureanhydrid tropfenweise zugegeben; die Temperatur durfte dabei nicht ansteigen. Nach 12-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wurde 10 ml Wasser dazugegeben und diese Mischung mehrmals mit 6–8 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wurde zur Entfernung des überschüssigen Pyridins mit 1 N HCl, dann vorsichtig mit 1-proz. NaHCO₃-Lösung und schließlich mit Wasser ausgeschüttelt. Nach der Trocknung über wasserfreiem Natriumsulfat wurde das überschüssige Chloroform im Vakuum abdestilliert.

O-Acetylmaltol und O-Diacetylkojisäure wurden nach dieser Methode hergestellt. Beide Verbindungen waren gaschromatographisch rein.

O-Diacetylhydroxymaltol wurde aus dem O-Acetylmaltol über das ω -Brom-O-acetylmaltol hergestellt. Eine Beschreibung dieser Synthese wurde in der Literatur nicht gefunden. Die Bromverbindung wurde mit N-Bromsuccinimid nach der allgemeinen Vorschrift zur Seitenkettenbromierung²⁰ hergestellt und die O-Diacetylverbindung durch Umsetzen mit Silberacetat in Eisessig gewonnen.

Zur Herstellung von ω -Brom-O-acetylmaltol wurden 1,6 g O-Acetylmaltol in 25 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 2,5 g N-Bromsuccinimid sowie mit 0,2 g $\alpha\alpha'$ -Azoisobutyronitril versetzt. Das Gemisch wurde 5 Stdn. lang unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wurde abfiltriert und die Reaktionslösung im Vakuum eingengt. Ein kleiner Teil des viskosen Rückstandes wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung bandförmig auf präparative Dünnschichtplatten aufgetragen, die mit hochreinem Kieselgel beschichtet waren. Nach der Entwicklung mit dem Laufmittel Äthylacetat-Chloroform 1 : 1 v/v wurden zwei Zonen erhalten, die im UV Licht stark absorbierten. Die eine (R_f 0,32) enthielt nicht umgesetztes O-Acetylmaltol, die andere (R_f 0,41) das gebildete ω -Brom-O-acetylmaltol, das durch UV, IR und Massenspektrometrie eindeutig bestätigt wurde.

Der Hauptteil des Reaktionsgemisches (1,2 g), in dem sich das gebildete ω -Brom-O-acetylmaltol neben dem unverbrauchten O-Acetylmaltol befand, wurde mit 1,1 g Silberacetat in 6 ml Eisessig anderthalb Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit 20 ml destilliertem Wasser verdünnt und diese Phase dreimal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformschichten wurden vorsichtig mit gesättigter Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Auftrennung dieses Gemisches, in dem sich das O-Diacetylhydroxymaltol neben dem unveränderten O-Acetylmaltol befand, geschah wiederum auf prä-

parativen Dünnschichtplatten, die mit hochreinem Kieselgel beschichtet waren. Als Laufmittel diente das Gemisch Äthylacetat-Chloroform 1 : 1 v/v, wobei erst nach dreimaliger hintereinanderfolgender Entwicklung eine scharfe Trennung der beiden Zonen erfolgte. Die untere (R_f 0,55) war unverändertes O-Acetylmaltol, die obere (R_f 0,68) enthielt das O-Diacetylhydroxymaltol. Beide Zonen wurden mit Chloroform eluiert und erwiesen sich als gaschromatographisch rein. Ausbeute an O-Diacetylhydroxymaltol: 0,2 g.

Zur Herstellung des freien Hydroxymaltols wurde die Diacetylverbindung in 2 ml 4 N HCl 90 min lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum bei 40 °C eingengt und das dunkelgefärbte Konzentrat auf präparativen Zellosoesichten aufgetrennt (Laufmittel: Äthylacetat-Aceton-Wasser 4 : 5 : 1 v/v). Die FeCl₃ positive Zone wurde mit einer Mischung von Äthanol-Wasser 1 : 1 v/v eluiert und im Vakuum eingedampft, wobei ein gelbgrauer Rückstand verblieb. Das UV-Spektrum, gemessen in der Mischung Äthanol-Wasser 1 : 1, zeigte ein Maximum bei 275 nm.

UV, IR und Massenspektren der Vergleichssubstanzen

O-Acetylmaltol: Farbloses viskoses Öl,
UV (gelöst in CHCl₃): λ_{\max} 252 nm,
IR: ν (cm⁻¹): 3075, 3005, 2970, 2925, 1760 1640,
1420, 1355, 1240, 1170, 880, 810,
Massenspektrum: MZ (fallende Intensität) 126,
43, 71, 97, 168.

O-Diacetylkojisäure: Weiße Kristalle, Schmp.: 100 °C (Lit. 101 °C),
UV: λ_{\max} 250 nm,
IR: ν (cm⁻¹): 3105, 3055, 1770, 1755, 1450, 1430,
1365, 1235, 1185, 1060, 890, 790, 740,
Massenspektrum: 43, 184, 142, 113, 67.

ω -Brom-O-acetylmaltol: Leicht gelbliches Öl
UV: λ_{\max} (cm⁻¹) 259 nm,
IR: ν (cm⁻¹): 3075, 3035, 2920, 2845, 1760, 1640,
1420, 1355, 1240, 1185, 1160, 875, 812, 745,
670,
Massenspektrum: 43, 125, 71, 97, 204, 206, 246,
248.

O-Diacetylhydroxymaltol: Farbloses viskoses Öl,
UV: λ_{\max} 253 nm (bei 268 nm eine kleine Schulter),
IR: ν (cm⁻¹): 3075, 3005, 2915, 2845, 1770, 1730,
1650–1620, 1410, 1355, 1240, 1210–1150,
1030, 880, 815, 750,
Massenspektrum: 43, 71, 54, 142, 184, 96, 113,
125, 97.

Für die gewissenhafte experimentelle Arbeit möchte ich meiner Assistentin Fräulein BRETH, für die Durchführung der massenspektrometrischen Untersuchungen Frau von SENGBUSCH, Fräulein BECKERT und Herrn KOLLER sowie für die Bereitstellung des Massenspektrometers Herrn Prof. FRICKER herzlich danken.

- ¹ H. SCHERZ, *Stärke* **23**, 259 [1971].
- ² J. P. ANDERSON, *J. Chromatog.* [Amsterdam] **21**, 163 [1966].
- ³ R. KUHN u. P. LUTZ, *Biochem. Z.* **338**, 554 [1963].
- ⁴ G. HESS u. K. MIX, *Chem. Ber.* **92**, 2427 [1959].
- ⁵ H. SCHERZ, unveröffentlicht.
- ⁶ M. WOLFROM u. A. THOMPSON, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. II, p 211, Academic Press Inc., New York—London 1963.
- ⁷ E. M. EMERY, *Anal. Chem.* **32**, 1495 [1960].
- ⁸ A. BEELIK, *Advan. Carbohydr. Chem.* **11**, 145 [1956].
- ⁹ J. E. HODGE, u. E. C. NELSON, *Cereal Chem.* **38**, 207 [1961].
- ¹⁰ G. F. CHITTENDEN, *Carbohydr. Res.* **11**, 424 [1969].
- ¹¹ F. W. LICHTENTHALER u. P. HEIDEL, *Angew. Chem.* **23**, 998 [1969].
- ¹² G. O. PHILIPPS, P. BAUGH u. M. YOUNG, *Energy Transfer in Radiation Processes*, p. 22, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—London—New York 1966.
- ¹³ J. C. ARTHUR, *ibid.*, p. 30.
- ¹⁴ H. SCHERZ, *Radiation Res.* **43**, 12 [1970].
- ¹⁵ P. SEIDLER u. C. v. SONNTAG, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 780 [1969].
- ¹⁶ M. DISDAROGU, H. SCHERZ u. C. v. SONNTAG, *Z. Naturforsch.* **27 b**, 29 [1972].
- ¹⁷ N. K. KOCHETKOV, L. I. KUDRYASHOV, S. M. YAROVAYA, E. I. BORTSOVA u. O. S. CHIZOV, *J. Gen. Chem. [USSR]* **38**, 2297 [1968].
- ¹⁸ S. I. GOLDIN, W. A. SHARPATYI u. C. W. MARKEVICH, *Dokl Akad. Nauk [USSR]* **201**, 133 [1971].
- ¹⁹ J. SZEJTLI, *Stärke* **19**, 145 [1967].
- ²⁰ *Organicum S. 138*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1964.