

99. Karl Freudenberg und Hans Boppel: Die Lage der Verzweigungsstelle in der Stärke.

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

(Eingegangen am 9. April 1940.)

Vor kurzem ist es gelungen, die Kartoffelstärke ohne Verluste vollständig zu methylieren¹⁾. Wir haben uns inzwischen in Versuchen, die Hr. M. Dermalj ausgeführt hat, davon überzeugt, daß der höchste Methoxylgehalt von 45.6% nicht überschritten wird, wenn ein Präparat, das in einer Operation (von 6 Stufen) mit Natrium und Jodmethyl in Ammoniak auf diesen Methoxylgehalt gebracht ist, weiter methyliert wird. Auch nach 6-maliger Wiederholung der Operation ist der Methoxylgehalt unverändert²⁾.

Vollständig methylierte Stärke zerfällt bei der Hydrolyse hauptsächlich in 2.3.6-Trimethyl-glucose nebst wenig 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose und Dimethyl-glucose. Die letztere galt es nicht nur quantitativ zu bestimmen, sondern in ihrer Konstitution festzulegen. Damit rückte das Problem der Hydrolyse oder Methanolyse methylierter Polysaccharide in den Vordergrund. Wie unvollständig diese Aufgabe bisher gelöst ist, haben wir vor kurzem durch folgende Feststellung dargetan³⁾: Während die Hydrolyse mit starker wäßr. Salzsäure in der Kälte bereits eine merkliche Umwandlung an der 2.3.6-Trimethyl-glucose, dem hauptsächlichsten Baustein der methylierten Cellulose und Stärke herbeiführt, verursacht die für die Weiterarbeit notwendige Glucosidierung der Spaltstücke, insbesondere der Trimethyl-glucose, eine erhebliche Veränderung. Das gibt sich an dem Verhalten in 50-proz. Schwefelsäure zu erkennen. Während krystallisierte 2.3.6-Trimethyl-glucose und die ihr äquivalente Menge krystallisiertes 2.3.6-Trimethyl- β -methylglucosid denselben Endwert der Drehung erreichen, genügt es bereits, Trimethyl-glucose mit 1-proz. methylalkohol. Chlorwasserstoff 4 Stdn. bei 65° zu glucosidieren, um ein Glucosidgemisch zu erhalten, dessen Drehung zuletzt sehr langsam fällt und das sich vor Erreichung des Endwertes dunkel färbt. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß die hohe Drehung von dem außerordentlich langsam hydrolysierbaren 2.3.6-Trimethyl- α -methylglucopyranosid herrührt, während an der Dunkelfärbung eine teilweise Entmethylierung schuld ist.

Wir haben deshalb reine kryst. 2.3.6-Trimethyl-glucose derselben Behandlung mit wäßr. und methylalkohol. Salzsäure unterworfen, die für die Hydrolyse und Aufarbeitung eines methylierten Polysaccharids nötig ist. Dabei haben wir die gelindesten Bedingungen gewählt, die hierfür zulässig sind. Es hat sich gezeigt, daß hierbei die Trimethyl-glucose zu einem Teil von mehreren Prozenten in eine Dimethyl-glucose übergeht und daß dabei durch Reversion höhersiedende Anteile von Disaccharidnatur entstehen, die ihrerseits in Trimethyl- und Dimethyl-glucose aufgespalten werden können. Schließlich hat sich ergeben, daß die Methylglucoside der Di-, Tri- und Tetramethyl-glucose durch Destillation nicht genügend scharf voneinander getrennt werden können, so daß der Umweg über die Benzoate eingeschlagen werden muß.

¹⁾ K. Freudenberg u. H. Boppel, B. 71, 2505 [1938].

²⁾ Die Viskosität sinkt nach jeder Operation und scheint auch nach der 6. keinen Endwert zu erreichen.

³⁾ K. Freudenberg, E. Plankenhorn u. H. Boppel, B. 71, 2435 [1938].

Die so aus Trimethyl-glucose entstehende Dimethyl-glucose ist ein Gemisch, das als Methylglucosid in warmem Eisessig 2 Mol. Bleitetraacetat verbraucht. Es enthält wenig 2.3-Dimethyl-glucose (als Azobenzolcarbon-säureester gekennzeichnet) neben viel Isomeren, unter denen 4.6-Dimethyl-glucose, wenn überhaupt, so nur in geringer Menge vorkommt. Ein krystallisiertes Derivat des Hauptteils ist uns noch nicht begegnet. Die genauere Untersuchung und der Vergleich mit synthetischer 2.6-Dimethyl-glucose⁴⁾ ist im Gange.

Daß auch die Dimethyl-glucose aus Methylstärke ein Gemisch, allerdings anderer Zusammensetzung, ist, geht daraus hervor, daß sie als Glucosid nur 0.7—0.8 Mol. Bleitetraacetat verbraucht und daß ein Teil unangegriffen wiedergewonnen werden kann. Die Einwirkung von Azobenzol-*p*-carbon-säurechlorid auf den freien Dimethylzucker führt zu reichlichen Mengen eines Gemisches — offenbar von α , β -Isomeren — zweier krystallisierender Triester, die mit den entsprechenden Derivaten der 2.3-Dimethyl-glucose übereinstimmen.

Die Dimethyl-glucose-Fraktion aus dem Abbau der Methylstärke besteht also erstens aus jener vermutlichen 2.6-Dimethyl-glucose, die ein Sekundärprodukt ist und keinen oder keinen leicht krystallisierenden Azobenzolcarbon-säureester bildet. Zweitens enthält sie reichliche Mengen der 2.3-Dimethyl-glucose, die charakteristische Derivate bildet und zum geringen Teil aus der 2.3.6-Trimethyl-glucose, zur Hauptsache aber aus der Methylstärke selbst stammt.

Damit ist das Hydroxyl 6 der Glucose als Verzweigungsstelle im Stärkemolekül wahrscheinlich gemacht⁵⁾. Ungefähr jede 20. Glucoseeinheit trägt außer der in 4-Stellung verknüpften Nachbareinheit eine weitere in der 6-Stellung. Aus der Drehung der Stärke darf geschlossen werden, daß es sich auch hier um eine α -Bindung handelt. Danach läge neben der Maltosebindung die der sogenannten Isomaltose in der Stärke vor (wenn man unter Isomaltose die 6- $[\alpha$ -Glucosido]-glucose versteht).

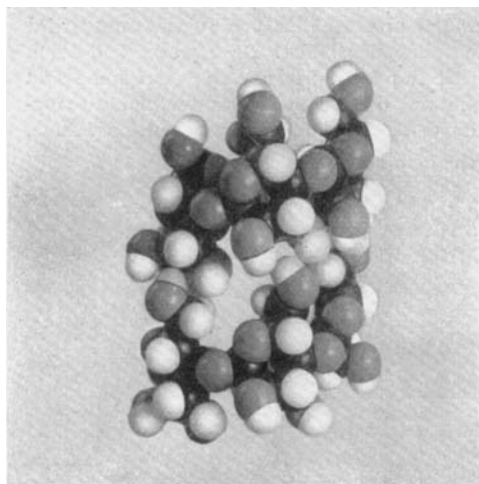
Die mengenmäßige Bestimmung der Spaltstücke muß wegen der geschilderten Verhältnisse als weniger sicher angesehen werden, als man lange geglaubt hat. Man wird gut daran tun, die Tetramethyl-glucose in gesonderten Versuchen zu bestimmen, zu denen 20 g der methylierten Stärke genügen. Wir haben uns hiernit nicht erneut beschäftigt und glauben, daß die früheren und neuesten Bestimmungen⁶⁾, die 3—5% ergeben haben, zutreffend sind. Wenn wir auf Grund von Schätzungen annehmen, daß wir von dem Gemisch der Dimethyl-glucosen zwei Drittel erfassen und etwa 40% des Gemisches als Sekundärprodukt in Rechnung stellen, so kommen wir auf Beträge an 2.3-Dimethyl-glucose, die denen an Tetramethyl-glucose etwa äquivalent sind. Die Annahme von 40% Sekundärprodukt hat sich aus einem Versuch ergeben, in dem ein Gemisch von 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid mit wenig 2.3.4.6-Tetra- und 2.3-Dimethyl-methylglucosid derselben Behandlung wie bei der Hydrolyse und Aufarbeitung der Methylstärke unterworfen wurde.

⁴⁾ D. J. Bell u. R. L. M. Syngé, Journ. chem. Soc. London **1938**, 833.

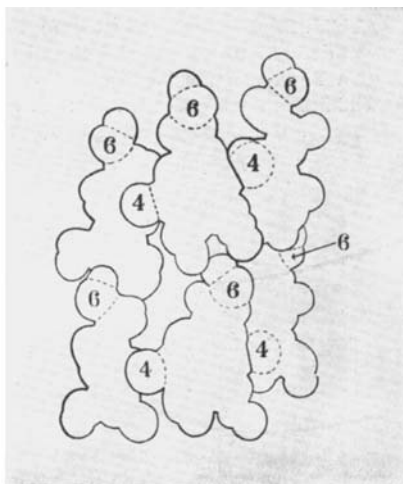
⁵⁾ K. Freudenberg u. H. Boppel, Naturwiss. **28**, 264 [1940].

⁶⁾ L. c. 1); Reis-Stärke: E. C. Hirst u. G. T. Young, Journ. chem. Soc. London **1939**, 1475.

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt⁷⁾, daß das α - wie das β -Dextrin Schar-
dingers ringförmig und ausschließlich aus Maltosebindungen aufgebaut ist.
Das eine ist ein Pentaosan, das andere ein Hexaosan. Der Versuch, diese
Ergebnisse in ein umfassendes Strukturbild der Stärke einzuordnen, hat zu
der Auffassung geführt⁸⁾, daß die Stärkekettens schraubenförmig angeordnet
sind und daß jede Schraubenwindung aus 5—6 Glucoseeinheiten besteht.
Wie mit dieser Vorstellung das komplizierte enzymatische Verhalten der
Stärke, ihre Beziehung zum Jod und das Additionsvermögen der Schar-
dinger-Dextrine gegenüber Jod, Kohlenwasserstoffen und Halogenalkylen einheitlich
gedeutet werden kann, soll hier nicht wiederholt werden. Dagegen interessiert
die Frage, ob eine Verzweigung, die nach den obigen Feststellungen am
Hydroxyl 6 angenommen werden muß, sterisch möglich ist und ob sie an-
gebracht werden kann, ohne das Schraubenmodell wesentlich zu stören.
Beides ist der Fall. Von den drei zur Verfügung stehenden Hydroxyle
2, 3 und 6 ist das Hydroxyl 3 hierfür ungeeignet, Hydroxyl 2 und Hydroxyl 6
gut geeignet. Das hier mitgeteilte Modell der Stärke (Abbild. 1 u. 2), das



Abbild. 1.



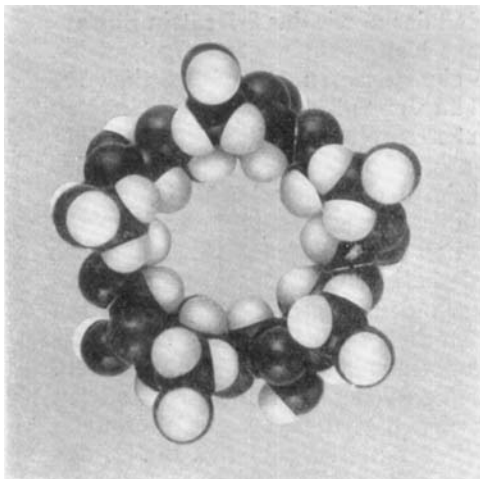
Abbild. 2.

Abbild. 1 u. 2. Ausschnitt aus der Stärkekette, aus 8 Einheiten bestehend, von denen
die 4. und 5., weil hinten liegend, unsichtbar sind. Die Sauerstoffatome 4 und 6 jeder
Einheit sind in Abbild. 2 beziffert. In der Mitte der Bilder ist die Verzahnung der Hydroxyle
6 der unteren Windung mit den Hydroxyle 2 und 3 der oberen sichtbar. Die Schrauben-
windung bildet mit der Achse einen Winkel von etwa 70°.

aus 8 Einheiten aufgebaut ist, vermittelt im Original diese Feststellung
deutlicher als das Bild es kann. Man braucht nur das Hydroxyl 6 aus seiner
Verzahnung (Wasserstoffbindungen!) mit den Hydroxyle 2 und 3 der
anstoßenden Einheit zu lösen, indem man es um 180° dreht, um zu sehen,
daß eine Verzweigung an dieser Stelle möglich ist.

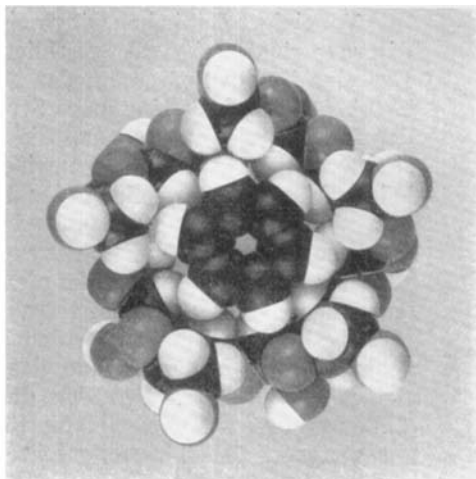
⁷⁾ K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, B. **71**, 1596 [1938].

⁸⁾ K. Freudenberg, E. Schaaf, G. Dumpert u. Th. Ploetz, Naturwiss. **27**,
850 [1939].



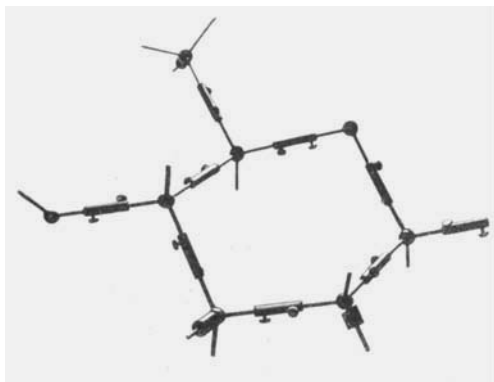
Abbild. 3.

Abbild. 3. α -Dextrin (Pentaosan) von oben. Der innere Kranz von 10 H-Atomen wird von den H-Atomen 1 und 4 einer jeden Glucoseeinheit gebildet. Die Hydroxyle 6 liegen dem Beschauer am nächsten, in der Peripherie des Bildes; ihre Wasserstoffatome sind willkürlich nach oben gedreht; die Sauerstoffatome 6 erscheinen darunter (nahezu ringförmig). Die Methylenwasserstoffatome jedes C-Atoms 6 bilden einen zweiten Kranz.



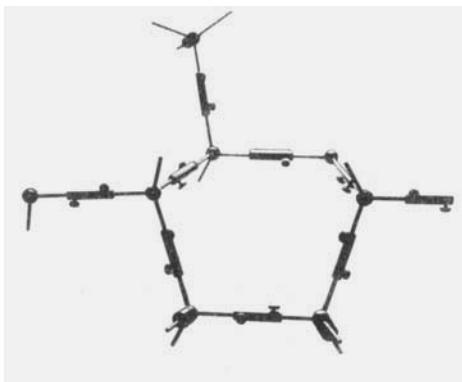
Abbild. 4.

Abbild. 4. Dasselbe, mit eingelegtem Benzolmodell.



Abbild. 5.

Abbild. 5 (Celluloseeinheit) und 6 (Einheit der Schardinger-Dextrine und der Stärke). Die O-Atome 4 liegen links, die β - bzw. α -Bindung rechts (durch ein Verbindungsstück dargestellt). Die Hydroxyle 2, 3 und 6 sind in beiden Bildern durch Schlauchstückchen angedeutet, sämtliche übrigen H-Atome durch leere Drahtenden. In der Cellulose liegen die Wasserstoffatome 1—5 des Rings über oder unter der Ringfläche, weil alle übrigen Ringsubstituenten in der Ringfläche liegen. In der Stärke und den Schardinger-Dextrinen convergieren die H-Atome 1 (rechts oben) und 4 (links oben). Sowohl in der Cellulose als auch in der Stärke bildet die Glucosid-Bindung an C-Atom 1 mit der C—O-Bindung 4 einen Winkel von 180° .



Abbild. 6.

Dem Bild des Stärkemodells fügen wir einige andere an, die geeignet sind, die Ausführungen in den „Naturwissenschaften“⁽⁸⁾ zu erweitern. Abbild. 3 zeigt das α -Dextrin von oben, Abbild. 4 dasselbe mit eingelagertem Benzol. Man sieht, wie der Kohlenwasserstoff sich auf den Kranz der 10 Wasserstoffatome (H-Atome 1 und 4 jedes der 5 Glucosereste) auflegt und obendrein in einem weiteren Kranz der 10 H-Atome der Kohlenstoffatome 6 ruht. Benzol ist ein gutes Fällungsmittel für das α - und β -Dextrin, dagegen fällt Brombenzol nur das β -Dextrin. Der Grund ist einfach: das sperrige Halogenid hat nur in dem geräumigeren Hexaosan, nicht aber dem engeren Pentaosan Platz.

Die beiden letzten Abbildungen 5 und 6 zeigen Modelle (nach Kekulé) der beiden Formen, in denen die Glucose in der Cellulose und in der Stärke vorkommt. Wirft man die Frage auf, warum gerade die Glucose wie kein anderer Zucker die Grundlage bildet für ein Polysaccharid von so ausgeprägten Eigenschaften wie Cellulose, so kann man die Antwort auf zwei Wegen suchen. Man kann die Glucose aus irgendwelchen Gründen als gegeben ansehen und nach den Mitteln fragen, mit denen eine schöpferische Natur diese Polysaccharide zu bilden vermag. Oder man kann die Ursache in der Glucose selbst suchen. Der letztere Weg ist der einfachere. Konstruiert man die gestreckteste Pyranoseform, die das Kettenglied eines Polysaccharids annehmen kann, so muß man als Verknüpfungsstelle das dem Hydroxyl 1 entfernteste Hydroxyl, das ist Hydroxyl 4, wählen, und zwar in Transstellung. Ferner muß man, um die längste Anordnung zu finden, die Sesselform wählen. Daraus ergibt sich für das Kettenglied der Cellulose das Modell der Abbild. 5, dessen Länge tatsächlich den von der Röntgenoptik geforderten 5.1 Å. E. entspricht. Ein solches Modell läßt sich von jeder Hexose konstruieren. Aber die Glucose ist die einzige unter ihnen, deren Ringsubstituenten ($O_1—O_4$, C_6) in der (gewellten) Fläche des Ringes liegen. Dieser Umstand befähigt die Glucose zu den intermolekularen Wasserstoffbindungen in der Cellulose (vom Hydroxyl 6 zu den Hydroxylen 2 und 3 der nächsten Einheit in der Nachbarkette).

Bei der Stärke treten dieselben Wasserstoffbindungen auf, aber intramolekular, vom Hydroxyl 6 zu den Hydroxylen 2 und 3 der nächsten Einheit in der darüberliegenden Windung.

In der Proteinchemie sind gestreckte Ketten mit intermolekularer Wasserstoffbindung eine geläufige Vorstellung (z. B. Seide). Gewellte Flächen, in denen inter- und intramolekulare Wasserstoffbindungen die Verfestigung besorgen, sind an anderen tierischen Fasern wahrscheinlich gemacht worden. Sollte man nicht auch auf diesem Gebiet mehr zu der Vorstellung schraubenförmiger Anordnungen zurückkehren, in denen das Hauptgewicht auf der Wasserstoffbindung liegt? Denn es ist anzunehmen, daß auch in der Proteinchemie neben dem Ordnungsprinzip der Cellulose auch das der Stärke vertreten ist.

Beschreibung der Versuche.

Hydrolyse der Methylstärke.

100 g trockne Methylstärke werden mit 600 ccm 36-proz. Salzsäure versetzt und 4 Tage bei $+5^{\circ}$ aufbewahrt. Nach wenigen Stunden tritt Lösung

ein. Die Hauptmenge der Salzsäure wird bei 35° im Vakuum abgedampft, der Rückstand in ungefähr 300 ccm Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisiert. Durch zweitägige Extraktion mit Chloroform kann der größte Teil des Spaltzuckers isoliert werden. Der nach Verdampfen des Chloroforms erhaltene Sirup krystallisiert beim Verreiben mit absol. Äther. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet: 2.3.6-Trimethyl-glucose, 46.85 g (a); die Äthermutterlauge wird eingengt und der Rückstand durch 4-stdg. Kochen mit 150 ccm Methanol, das 1% Chlorwasserstoff enthält, glucosidiert. Nach der Behandlung mit Silbercarbonat wird eingedampft. Die Destillation des Glucosidgemisches wird unterbrochen, wenn die Siedetemperatur über 110° (0.1 mm) steigt (bei dem vorliegenden Versuch nach Abdestillation von 31.4 g Glucosid (b)). Der Destillationsrückstand wird nochmals glucosidiert und destilliert.

Fraktion 100—110° (0.1 mm) 8.5 g besteht im wesentlichen aus Trimethyl-methylglucosid (c),

Fraktion 110—125° (0.1 mm) 1.05 g besteht zum größten Teil aus Dimethyl-methylglucosid (d),

im Destillationskolben verbleiben 6.7 g Rückstand (e).

Die mit Chloroform extrahierte Bariumchloridlösung wird im Vakuum eingedampft und der trockne Salzkückstand mit Aceton im Soxhlet-Apparat extrahiert. Aus dem Zuckersirup kann mit Äther keine krystallisierte Trimethyl-glucose mehr erhalten werden, er wird deshalb mit 90 ccm 1-proz. methylalkohol. Salzsäure 4 Stdn. glucosidiert und danach wie beschrieben fraktioniert. Es werden folgende Fraktionen erhalten:

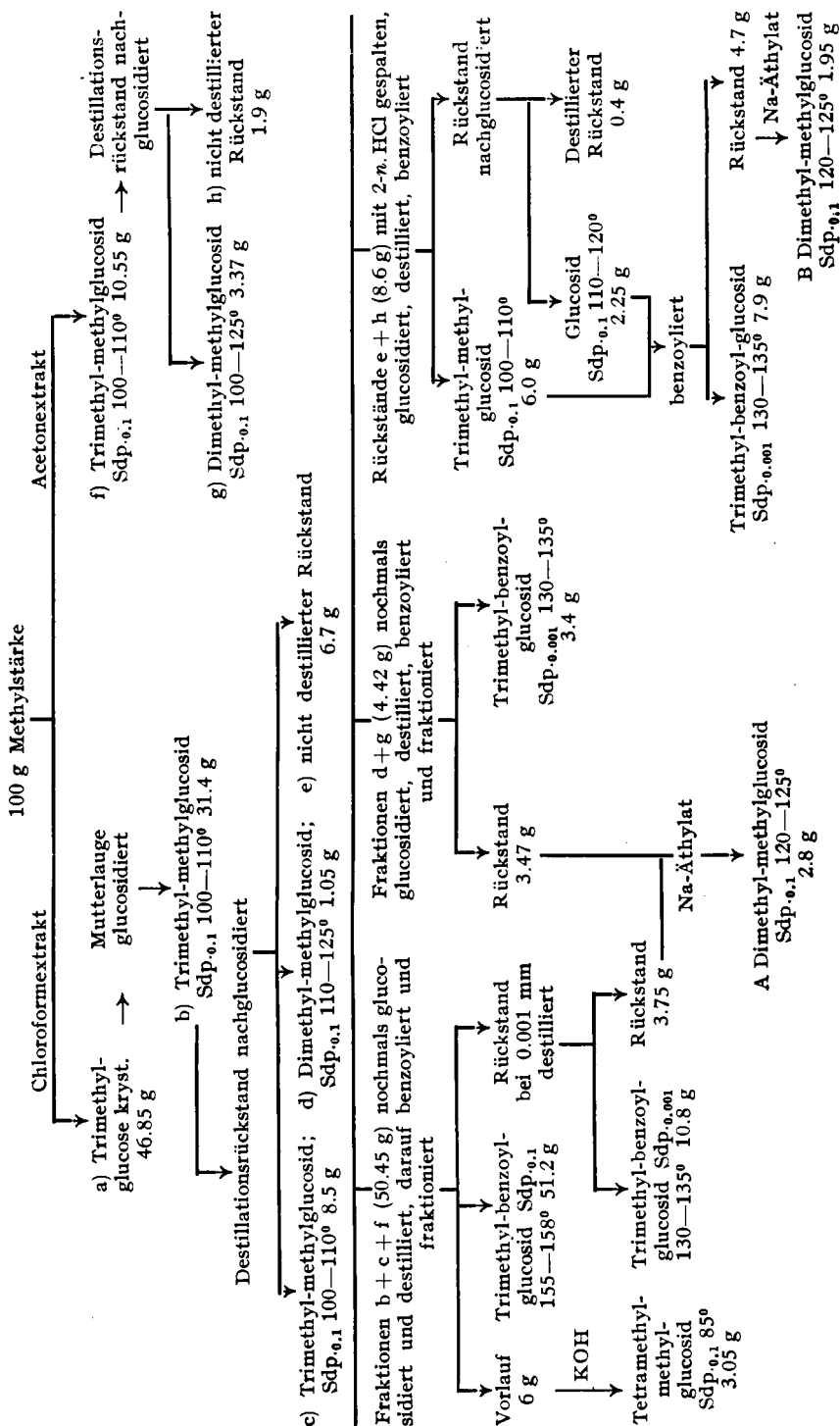
| | |
|--|-------------|
| Sdp. _{0.1} 100—110° Trimethyl-glucosid | 10.55 g (f) |
| Sdp. _{0.1} 110—125° Dimethyl-methylglucosid . . . | 3.37 g (g) |
| Nicht destillierter Rückstand | 1.9 g (h) |

Trennung der Glucoside durch Benzoylierung.

Um eine Trennung der Glucoside zu erreichen, werden diese mit Benzoesäure verestert und fraktioniert destilliert. Man kann dabei die sich entsprechenden Fraktionen aus Chloroform und Acetonextrakt zusammenfassen. Da diese Fraktionen jedoch noch geringe Reduktionswirkung gegen Fehlingsche Lösung zeigen, ist es zweckmäßig, sie nochmals kurz zu glucosidieren.

Die Trimethyl-methylglucosid-Fractionen b, c und f (s. Tafel, 50.45 g) werden in 150 ccm 1-proz. Methanol-Chlorwasserstoff 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht und darauf destilliert. Der Destillationsrückstand bei dieser Operation beträgt 0.3 g. Das Destillat wird in 120 ccm Pyridin gelöst, mit 35 ccm Benzoylchlorid versetzt und 4 Stdn. auf 80° erwärmt. Die Aufarbeitung geschieht nach früherer Vorschrift. Das so erhaltene Benzoat fraktioniert man zunächst an der Ölpumpe. Der Vorlauf bis zum Siedepunkt des Trimethyl-benzoyl-methyl-glucosids (Sdp._{0.1} 155—158°), enthält das Tetramethyl-methylglucosid und wird abgetrennt. Wenn das Trimethyl-benzoyl-methyl-glucosid nur noch langsam übergeht, wird die Destillation unterbrochen, der Destillationsrückstand in einen kleineren Kolben umgefüllt und an der Quecksilberpumpe weiter destilliert. Der Siedepunkt des Trimethyl-benzoyl-methyl-

Tafel.



glucosids ist bei 0.001 mm 130—135°, der des Dimethyl-dibenzoyl-methylglucosids bei 0.001 mm 165—170°. Um eine zu starke Zersetzung zu vermeiden, wird auf die Destillation des Dibenzoats verzichtet und die Destillation unterbrochen, wenn das Dibenzoat überzudestillieren beginnt (Ölbadtemperatur 210°). Der im Kolben verbliebene Rückstand enthält neben Zersetzungsprodukten das Dimethyl-methylglucosid als Dibenzoylverbindung. Dieser Rückstand wird zusammen mit dem auf demselben Wege aus den Fraktionen d und g erhaltenen auf Dimethyl-methylglucosid verarbeitet.

Benzoylierung der Dimethyl-methylglucosid-Fractionen.

Die Fraktionen d und g (4.42 g) werden in 60 ccm Methanol, das 1% Chlorwasserstoff enthält, nachglucosidiert und destilliert (Arbeitsverlust 0.32 g), darauf mit 5.5 ccm Benzoylchlorid und 50 ccm Pyridin benzoyliert und wie beschrieben fraktioniert.

Verseifung der Dibenzoate.

Die Destillationsrückstände (7.22 g) aus den beiden Benzoylierungen werden in 50 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 2 g Natrium in 50 ccm absol. Äthylalkohol versetzt und 12 Stdn. unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Das ausgeschiedene benzoesaure Natrium wird abfiltriert und das Filtrat mit verd. Salzsäure neutralisiert. Zur Entfernung u. U. entstandener Benzoessäure wird mit Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und im Vakuum eingedampft. Den getrockneten Salzurückstand kocht man mit Äther aus und destilliert den nach Verdampfen des Äthers erhaltenen Sirup im Hochvakuum. Ausb. 2.8 g = 75% d. Theorie. Sdp._{0.1} 120—125° (A).

5.670 mg Subst.: 22.25 ccm $n_{50}^{\text{D}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Dimethyl-methylglucosid: Ber. OCH_3 41.91. Gef. OCH_3 40.58.

Bestimmung des Tetramethyl-methylglucosids.

Der Vorlauf (6 g), der bei der Benzoylierung der Fraktionen b, c und f anfällt, wird in 100 ccm 1-proz. methylalkohol. Kalilauge gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Danach wird mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne eingedampft und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Sirup wird in 30 ccm absol. Benzol gelöst, mit einigen Natriumstückchen versetzt und 2 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wird filtriert, das Benzol verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Ausb. 3.05 g. Sdp._{0.1} 85°.

1.725 mg Subst.: 10.18 ccm $n_{50}^{\text{D}}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Tetramethyl-methylglucosid: Ber. OCH_3 62.00. Gef. OCH_3 60.99.

Spaltung der Rückstände e und h.

Die nicht destillierten Rückstände aus dem Chloroform- und Acetonextrakt (8.6 g) werden in 200 ccm 2-n. Salzsäure gelöst und 8 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Danach neutralisiert man mit Bariumcarbonat, dampft im Vakuum zur Trockne und extrahiert den Rückstand mit Aceton. Das nach dem Verdampfen des Acetons zurückbleibende Zuckergemisch wird mit

60 ccm 1-proz. methylalkohol. Salzsäure glucosidiert und destilliert. Wie bei den vorangegangenen Aufarbeitungen ist es auch hier nötig, nach Abdestillieren von 6.0 g Glucosid eine Nachbehandlung des Destillationsrückstandes mit Methanol-Salzsäure einzuschalten. Die letzten Anteile des Glucosids destillieren höher. Eine Aufteilung in eine Trimethyl- und eine Dimethyl-methylglucosid-Fraktion wird nicht vorgenommen, sondern das gesamte Glucosid benzoyliert.

Es werden erhalten zu den 6 g Glucosid weitere 2.25 g = 8.25 g, Destillationsrückstand 0.40 g.

Die 8.25 g Glucosid werden in 50 ccm Pyridin gelöst und mit 8 ccm Benzoylchlorid benzoyliert. Die Destillation ergibt:

| | |
|--|--------|
| Trimethyl-benzoyl-methylglucosid | 7.9 g, |
| Rückstand (Dibenzoylverbindung) | 4.7 g. |

Durch Verseifung des Rückstandes mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in 70 ccm absol. Äthylalkohol werden 1.95 g Dimethyl-glucosid (Sdp._{0.1} 120—125°) erhalten (B).

Parallelversuche zur Spaltung der Methylstärke.

Eine Mischung von:

| | |
|---|-----|
| 114.3 g 2.3.6-Trimethyl-methylglucosid (über Monobenzoat gereinigt) | 90% |
| 6.35 g 2.3-Dimethyl- α -methylglucosid (synthetisch) | 5% |
| 6.35 g 2.3.4.6-Tetramethyl-methylglucosid | 5% |

127.00 g entsprechend 110 g Methylstärke wurden wie bei der Hydrolyse der Methylstärke mit 36-proz. Salzsäure behandelt und aufgearbeitet. Die Aufarbeitung des Chloroform- und Acetonextrakts wurde bei diesem Versuch nicht getrennt.

Folgende „Spaltprodukte“ wurden erhalten:

| | |
|---|----------|
| Trimethyl-glucose, krystallisiert | 29.35 g, |
| außerdem rohes Trimethyl-methylglucosid | 81.7 g, |
| rohes Dimethyl-methylglucosid | 6.5 g, |
| höhersiedender Rückstand | 2.7 g. |

Das Trimethyl-methylglucosid (81.7 g) wurde nochmals glucosidiert, darauf in 150 ccm Pyridin gelöst und mit 60 ccm Benzoylchlorid 4 Stdn. bei 80° benzoyliert. Die Destillation ergab:

| | |
|---|-----------|
| Vorlauf (unreine Tetramethyl-glucose) | 4.85 g, |
| Trimethyl-benzoyl-methylglucosid | 104.55 g, |
| Rückstand (Dibenzoat) | 6.35 g. |

Aus dem Vorlauf (4.85 g) wurden nach der Behandlung mit methylalkohol. Kali und Destillation über Natrium 2.9 g Tetramethyl-methylglucosid erhalten.

Der höhersiedende Rückstand (2.7 g) ließ sich durch Hydrolyse mit 2-n. Salzsäure und anschließende Glucosidierung in 1.9 g destilliertes Glucosid überführen. 0.5 g Rückstand verblieben im Destillationskolben (= Gesamtrückstand des Versuchs).

Diese 1.9 g Glucosid wurden zusammen mit dem rohen Dimethyl-methylglucosid (6.5 g) benzyliert, und zwar in 50 ccm Pyridin mit 10 ccm Benzoylchlorid. Es wurden erhalten:

Trimethyl-benzoyl-methylglucosid 6.3 g,
Dibenzoatrückstand 7.4 g.

Die beiden Dibenzoatrückstände (6.35 g und 7.4 g) wurden mit Natriumalkoholat verseift und destilliert.

Dimethyl-methylglucosid 5.75 g.

Zusammenfassung.

| | | | | |
|----------------------------------|----------|------------------|---------|------------|
| Trimethyl-glucose | 29.35 g | entspr. Glucosid | 31.2 g | } 108.15 g |
| Benzoat | 110.85 g | „ | 76.95 g | |
| Tetramethyl-methylglucosid | 2.9 g | | 2.9 g | |
| Dimethyl-methylglucosid | 5.75 g | | 5.75 g | |

Behandlung von Trimethyl-glucose mit 36-proz. Salzsäure.

100 g reine krystallisierte 2.3.6-Trimethyl-glucose wurden in 600 ccm 36-proz. Salzsäure gelöst und nach 4 Tagen aufgearbeitet.

Es wurden erhalten:

Kryst. Trimethyl-glucose 50.6 g,
Trimethyl-methylglucosid 45.15 g,
Höher-siedendes Glucosid (Sdp._{0.1} 110—120°) 1.2 g,
Nicht destillierter Rückstand 3.12 g.

Die Trimethyl-methylglucosid-Fraktion (45.15 g) und das höher-siedende Glucosid (1.2 g) wurden zusammen nochmals mit 150 ccm Methanol, das 1% Chlorwasserstoff enthielt, 3 Stdn. glucosidiert und mit 100 ccm Pyridin und 30 ccm Benzoylchlorid benzyliert. Dabei wurden erhalten:

Trimethyl-benzoyl-methylglucosid 56.9 g,
Dibenzoatrückstand 8.9 g.

Aus dem Dibenzoatrückstand wurden 2.0 g Dimethyl-methylglucosid (Sdp._{0.1} 120—125°) erhalten.

Aus dem nicht destillierten Rückstand (3.12 g) wurden durch Hydrolyse mit 2-n. Salzsäure und Glucosidierung erhalten:

Glucosid 2.0 g,
Destillationsrückstand 0.7 g.

Die 2 g bestanden vorwiegend aus dem Glucosid der Trimethyl-glucose mit wenig Dimethyl-glucose.

Zusammenfassung.

| | | als Trimethylglucose |
|--|--------|----------------------|
| Trimethyl-glucose | 50.6 g | 50.6 % |
| Trimethyl-benzoyl-methylglucosid | 56.9 g | 37.1 % |
| Meth. Glucosidgemisch | 2.0 g | 1.9 % |
| Dimethyl-methylglucosid | 2.0 g | 2.0 % |
| Rückstand | 0.7 g | 0.7 % |
| | | <hr/> 92.3 % |

Versuche mit Bleitetraacetat.

100—200 mg des Dimethyl-glucosids werden mit einer Lösung von Bleitetraacetat in Eisessig, deren Gehalt bekannt ist, versetzt und 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird eine wäbr. Lösung von Jodkalium und Natriumacetat zugegeben und nach 5 Min. mit n_{10} -Thiosulfat zurücktitriert⁹⁾.

1) Dimethyl-methylglucosid aus Stärke (A). 0.2758, 0.0764 g Sbst. verbr. Bleitetraacetat entsprechend 17.5, 4.8 ccm n_{10} -Thiosulfat. 1 Mol. Glucosid verbr. 0.705, 0.698 Mol. Bleitetraacetat.

2) Dimethyl-methylglucosid aus Stärke (B). 0.2392, 0.0882 g Sbst.: 17.4, 5.5 ccm n_{10} -Thiosulfat; 1 Mol. Glucosid verbr. 0.807, 0.692 Mol. Bleitetraacetat.

3) Dimethyl-methylglucosid aus dem Parallelversuch zur Spaltung der Methylstärke (5.75 g). 0.1702 g Sbst.: 6.15 ccm n_{10} -Thiosulfat; 1 Mol. Glucosid verbr. 0.401 Mol. Bleitetraacetat.

4) Dimethyl-methylglucosid aus der Behandlung der 2.3.6-Trimethylglucose mit 36-proz. Salzsäure und 1-proz. Methanol-Chlorwasserstoff (2.0 g). 0.069, 0.107 g Sbst.: 12.1, 18.4 ccm n_{10} -Thiosulfat; 1 Mol. Glucosid verbr. 1.95, 1.91 Mol. Tetraacetat.

5) 2.3-Dimethyl- α -methylglucosid verbr. kein Tetraacetat. Dagegen verbraucht das Gemisch der Furanoside und Pyranoside, das bei der oben geschilderten Glucosidierung der 2.3-Dimethylglucose entsteht, 0.4 Mol. Tetraacetat.

Versuche mit Azobenzol-*p*-carbonsäurechlorid¹⁰⁾.

2.3-Dimethyl-triazobenzoyl-glucose¹¹⁾: 1g kryst. 2.3-Dimethyl- α -methylglucosid wird mit 50 ccm 2-*n*. Salzsäure 6 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach der Neutralisation mit Bariumcarbonat wird im Vakuum eingedampft und mit Aceton extrahiert. Der nach Verdampfen des Acetons hinterbleibende Sirup wird im Hochvakuum bei 100° getrocknet, in 25 ccm Pyridin gelöst und mit 3g Chlorid versetzt (20% Überschuß). Die Mischung bleibt 2 Tage bei 40° stehen, dann wird sie zur Zersetzung des überschüssigen Chlorids mit 1 ccm Wasser versetzt und noch 2 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Das Pyridin wird im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser angerieben und gewaschen sowie getrocknet. Aus der Lösung in Chloroform scheidet sich beim Erkalten der größte Teil der beigemengten freien Säure ab. Zur Entfernung des Restes wird durch eine 5 cm hohe Schicht von Aluminiumoxyd filtriert und mit Chloroform nachgewaschen. Das Chloroform wird verdampft, zuletzt unter vermindertem Druck. Der Rückstand (3.2 g) wird aus 20 ccm Essigester umkrystallisiert.

Sehr oft bleibt dabei die hochschmelzende Form ungelöst, anderenfalls krystallisiert sie beim Abkühlen schnell aus. Sie wird aus Benzol umkrystallisiert. Mikroskopisch feine Nadeln, Schmp. 207° (korr.).

4.420 mg Sbst.: 10.99 mg CO₂, 1.94 mg H₂O. — 5.724 mg Sbst.: 0.514 ccm N (756 mm, 25°).

C₄₇H₄₀O₉N₈ (832.84). Ber. C 67.76; H 4.84, N 10.09.

Gef. „ 67.82, „ 4.91, „ 10.20.

$[\alpha]_{D_{25}}^{20}$ (in Chloroform, 1%): +97.8°.

⁹⁾ R. Criegee, B. **64**, 260 [1931].

¹⁰⁾ P. Freundler, Compt. rend. Acad. Sciences **142**, 1155 [1906]; Bull. Soc. chim. France [4] **1**, 221 [1907]; W. S. Reich, Compt. rend. Acad. Sciences **208**, 589 [1939].

¹¹⁾ „azobenzoyl“ bedeutet in diesem Zusammenhang azobenzol-*p*-carbonyl. Näheres über die Verwendung dieser Ester wird in einer folgenden Arbeit mitgeteilt.

Aus der Essigstermutterlauge krystallisieren nach dem Einengen bei mehrtägigem Stehenlassen Nadeln vom Schmp. 185° , die bei 180° zu sintern beginnen.

4.307 mg Sbst.: 10.72 mg CO_2 , 1.90 mg H_2O . — 4.818 mg Sbst.: 0.433 ccm N (755 mm, 24°).

Ber. C 67.76, H 4.84, N 10.09. Gef. C 67.88, H 4.94, N 10.03.

$[\alpha]_{625}^{20}$ (in Chloroform, 1 %): $+35.4^{\circ}$.

Dimethyl-triazobenzoyl-glucose aus Dimethyl-methylglucosid A.

Aus Benzol krystallisierte langsam eine Verbindung in kugeligen Krystallaggregaten, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol unscharf bei $195\text{--}197^{\circ}$ schmolz.

3.938 mg Sbst.: 9.77 mg CO_2 , 1.71 mg H_2O . — 4.400 mg Sbst.: 0.391 ccm N (18° , 744 mm). — 6.390 mg Sbst.: 4.77 ccm $n_{50}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_8$ (832.84). Ber. C 67.76, H 4.84, N 10.09, OCH_3 7.45.

Gef. „ 67.66, „ 4.86, „ 10.2, „ 7.77.

$[\alpha]_{625}^{20}$ (in Chloroform, 1 %): $+49.0^{\circ}$.

Nach Analyse, Schmelzpunkt und Drehung handelte es sich um ein Gemisch der beiden Triazobenzoylderivate aus 2.3-Dimethyl-glucose.

Dimethyl-triazobenzoyl-glucose aus Dimethyl-methylglucosid B.

Die aus 0.7 g Glucosid nach der Verseifung und Acylierung erhaltene Verbindung wurde in 5 ccm heißem Essigester gelöst. Nach 5—6-stdg. Stehenlassen wurde abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 207° (korr.).

3.897 mg Sbst.: 9.71 mg CO_2 , 1.71 mg H_2O . — 4.859 mg Sbst.: 0.428 ccm N (756 mm, 23°). — 4.220 mg Sbst.: 3.02 ccm $n_{50}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_8$ (832.84). Ber. C 67.76, H 4.84, N 10.09, OCH_3 7.45.

Gef. „ 67.95, „ 4.91, „ 10.10, „ 7.39.

$[\alpha]_{625}^{20}$ (in Chloroform, 1 %): $+92.5^{\circ}$.

Diese Verbindung gab mit 2.3-Dimethyl-1.4.6-triazobenzoyl-glucose vom Schmp. 207° (korr.) keine Depression. Beim Einengen der Essigstermutterlauge wurde nach mehrtägigem Stehenlassen die zweite kryst. Verbindung vom Schmp. 184° gewonnen, die bei 181° zu erweichen begann.

3.679 mg Sbst.: 9.12 mg CO_2 , 1.65 mg H_2O . — 4.363 mg Sbst.: 0.381 ccm N (760 mm, 21°). — 7.244 mg Sbst.: 5.53 ccm $n_{50}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_9\text{N}_8$ (832.84). Ber. C 67.76, H 4.84, N 10.09, OCH_3 7.45.

Gef. „ 67.61, „ 5.02, „ 10.14, „ 7.20.

$[\alpha]_{625}^{20}$ (in Chloroform, 1 %): $+57.7^{\circ}$.

Aus der Drehung ist zu schließen, daß dem letzteren Präparat etwas von dem höher drehenden Stereoisomeren beigemischt war.

Aus der Dimethyl-glucose, die durch wäßrige Salzsäure, Glucosidierung und Verseifung aus 2.3.6-Trimethyl-glucose gewonnen wurde, konnte nur eine sehr geringe Menge des höherschmelzenden Triazobenzoylderivates der 2.3-Dimethyl-glucose gewonnen werden. Die Hauptmenge krystallisierte nicht.