

Il en résulte qu'il se trouve dans l'amidon de maïs une fraction d'un degré de polymérisation très élevé. Nous avons constaté qu'un tel amylose est absent dans l'amidon de pomme de terre dont la fraction supérieure possède un poids moléculaire moyen de 110 000¹⁾. C'est grâce à son amylose de poids moléculaire très élevé qu'un empois d'amidon de maïs se solidifie beaucoup plus rapidement qu'un empois de pomme de terre.

Le fractionnement de l'amylose total peut être effectué par des extractions successives à l'eau à des températures croissantes. Il est évident que les fractions à degré de polymérisation bas passent en solution les premières. L'amylose de maïs contient donc à la fois des fractions supérieures, de poids moléculaire de 340 000, et des fractions inférieures, de poids moléculaire de 10 000 à 50 000, comme nous l'avons décrit antérieurement²⁾. La gamme des poids moléculaires de l'amylose de maïs est très étendue. L'amylose est beaucoup moins homogène que son isomère, la cellulose.

Laboratoires de chimie inorganique et organique
de l'Université de Genève.

24. Desglucohellebrinacetatsäure.

Glykoside und Aglycone, 30. Mitteilung³⁾

von A. Buzas und T. Reichstein.

(12. XII. 47.)

Das von W. Karrer^{a)}^{b)}⁴⁾ aus dem Rhizom der Christrose, *Helleborus niger L.* (Ranunculaceae), isolierte Hellebrin wurde von Schmutz^{c)} durch Strophanthobiase aus Strophanthus-kombé-Samen enzymatisch in *d*-Glucose und Desglucohellebrin gespalten. Der Zuckeranteil des letzteren konnte als *l*-Rhamnose identifiziert werden, wodurch sich eine, gegenüber Karrer's ursprünglichem Vorschlag, etwas modifizierte vorläufige Formel (I) für Hellebrin bzw. (II) für Desglucohellebrin ergab. Das von Schmutz in kleinen Mengen bereitete, aber nur amorph erhaltene Acetat des Desglucohellebrins konnte nun in Krystallen gewonnen werden, deren Analyse gut auf das Triacetat (III) passte. Vorsichtige Oxydation dieses Triacetats mit CrO₃ lieferte Desglucohellebrinacetatsäure (IV), die nicht isoliert, sondern direkt als kryst. Methylester (V) charakterisiert wurde. Der Ester zeigt im Ultraviolett noch dieselbe selektive Absorption wie (I) und (II).

¹⁾ Kurt H. Meyer, G. Noeling et P. Bernfeld, Experientia **3**, 370 (1947).

²⁾ Kurt H. Meyer, P. Bernfeld et E. Wolff, Helv. **23**, 854 (1940).

³⁾ 29. Mitt. A. Buzas, T. Reichstein, Helv. **31**, 84 (1948).

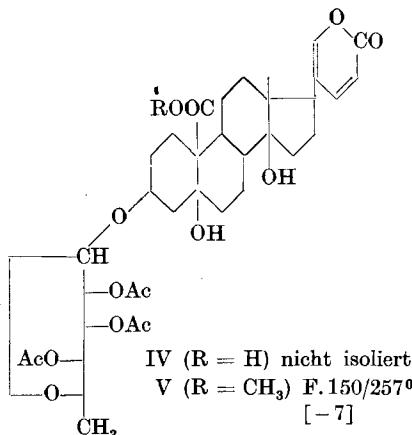
⁴⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe Formelseite.

(siehe Kurve), enthält also noch den doppelt ungesättigten Lactonring und seine Analysen passen auf die Formel $C_{37}H_{50}O_{14}$. Wir



I ($R = \text{Glucosido-rhamnosido-rest}$)
Hellebrin F. 283° [-23 Me]^{a)}

II ($R = \text{Rhamnosido-rest}$)
Desgluco-hellebrin F. 265° [-25 Me]^{c)}
III ($R = \text{Triacetyl-rhamnosido-rest}$)
Desgluco-hellebrin-triacetat
F. $157^\circ/216^\circ$ [-22]



IV ($R = \text{H}$) nicht isoliert
V ($R = \text{CH}_3$) F. $150/257^\circ$
[-7]

Ac = $\text{CH}_3\text{CO}-$. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Me = Methanol, ohne Angabe = Chloroform.

glauben daher, dass die Säure (IV) aus (III) ohne C-Verlust entstanden ist, was als Stütze dafür anzusehen ist, dass die von *Karrer*^{b)} sowie von *Schmutz*^{c)} nachgewiesene Carbonylgruppe in Form einer Aldehydgruppe vorliegt.

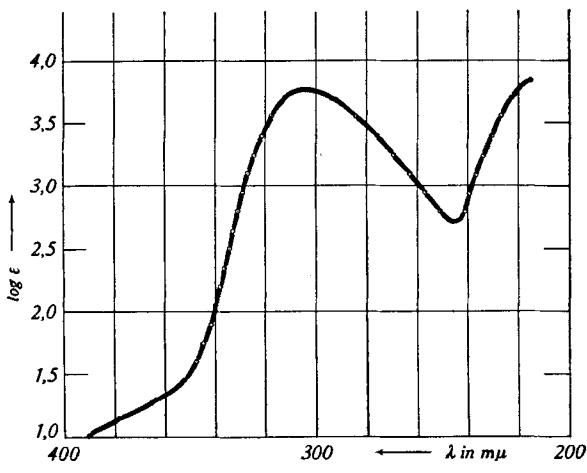


Fig. 1.
Desglucohellebrinacetatsäure-methylester (V) in Alkohol.

^{a)} W. Karrer, Festschrift E. C. Barell, Basel 1936, S. 243.

^{b)} W. Karrer, Helv. **26**, 1353 (1943).

^{c)} J. Schmutz, Pharmac. Acta Helv. **22**, 373 (1947).

Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche* für die Überlassung von Hellebrin. Der eine von uns (*A. B.*) dankt ferner dem *Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte.

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$).

Desglucohellebrin-triacetat (III).

316 mg Desglucohellebrin (II) vom Smp. 262—266 $^\circ$ (Zers.) in 3 cm³ abs. Pyridin gelöst, mit 2 cm³ Acetanhydrid 48 Std. bei 20 $^\circ$ stehen gelassen. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chloroform, Waschen mit verd. HCl, Na₂CO₃ und H₂O, Trocknen über Na₂SO₄ gab 423,8 mg Rohprodukt. Aus Aceton-Äther 352 mg farblose Nadeln, Smp. 157—160 $^\circ$, Erstarren gegen 200 $^\circ$ zu Nadelchen, definitives Schmelzen 216—220 $^\circ$; $[\alpha]_D^{19} = -22^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,635 in Chloroform).

16,508 mg Subst. zu 1,0094 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{19} = -0,36^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 3 Std. bei 100 $^\circ$ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,957 mg Subst. gaben 9,11 mg CO₂ und 2,52 mg H₂O (F. W.)

$C_{36}H_{48}O_{13}$ (688,74)	Ber. C 62,78	H 7,02%
Gef. „ 62,83	„ 7,13%	

Die Substanz färbt sich mit 85-proz. H₂SO₄ zuerst orangerot, die Lösung wird nach ca. ½ Minute gelb und bleibt dann ca. 3 Stunden unverändert.

Desglucohellebrinacetatsäure-methylester (V).

500 mg Desglucohellebrin-triacetat (III) vom Smp. 157/216 $^\circ$ in wenig reinstem Eisessig gelöst, in Portionen mit insgesamt 7 cm³ 2-proz. CrO₃-Eisessig-Lösung versetzt, 24 Std. stehen gelassen, worauf noch eine Spur CrO₃ nachweisbar war. Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in CHCl₃, Trennung mit verd. Na₂CO₃ bei 0 $^\circ$ gab 358 mg saure und 100 mg neutrale Anteile. Die rohe Säure wurde in wenig Methanol gelöst, mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung bei 0 $^\circ$ 10 Minuten stehen gelassen. Der rohe Ester wurde über 9 g alkalifreies Al₂O₃ chromatographisch gereinigt. Die mit Benzol-Chloroform bis zu 75% Chloroformgehalt eluierbaren Anteile gaben aus Aceton-Äther 140 mg farblose Prismen vom Doppelschmelzpunkt 150—154 $^\circ$ /257—262 $^\circ$. $[\alpha]_D^{19} = -6,7^\circ \pm 2^\circ$ (c = 1,487 in Chloroform).

15,015 mg Subst. zu 1,0094 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{19} = -0,10^\circ \pm 0,02^\circ$

Zur Analyse wurde 5 Std. im Hochvakuum bei 100 $^\circ$ getrocknet und im Schweinchen eingewogen.

3,536 mg Subst. gaben 8,032 mg CO₂ und 2,290 mg H₂O (ETH.)

3,990 mg Subst. gaben 1,34 mg AgJ (F. W.)

$C_{37}H_{50}O_{14}$ (718,77)	Ber. C 61,82	H 7,01	—OCH ₃ 4,32%
Gef. „ 61,99	„ 7,25	„ 4,44%	

Das UV-Absorptionsspektrum ist im theoretischen Teil wiedergegeben. Die Substanz löst sich in 85-proz. H₂SO₄ zuerst farblos. Bei Verwendung von relativ viel Substanz färbt sich die Lösung nach 5 Minuten hellrosa, nach 1 Stunde helllila, nach 3 Stunden hellblau.

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH.), teils im Laboratorium von *F. Weiser*, Basel (F. W.), ausgeführt; das UV-Spektrum wurde an der ETH. aufgenommen.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.