

ZUR POLAROGRAPHIE DES HUMULONS

K.L. Schröder

Bereich Gärungstechnologie, Sektion Nahrungsgüterwirtschaft und Lebensmitteltechnologie der Humboldt-Universität zu Berlin/DDR

(Received in Germany 28 March 1970; received in UK for publication 18 May 1970)

Über das polarographische Verhalten des Humulons (I), des brautechnologisch wichtigsten Inhaltsstoffes des Hopfens, ist wenig bekannt (1,2). Wir haben das polarographische Verhalten des Humulons in Phosphat-Citrat-Puffern konstanter Ionenstärke ( $J = 1,00$  (KCl)), die wegen der Schwerlöslichkeit des Humulons im Volumenverhältnis 1:1 mit Methanol versetzt waren, im Bereich pH 1...pH 7 untersucht (Polarograph OH 102 - Radelkis/Ungarn; 3-Elektrodensystem: Tropfelektrode, Bodenquecksilber, SCE; verschiedene Kapillaren mit  $\varnothing = 0,06\ldots0,07$  mm,  $t = 2\ldots3$  sec/Tropfen,  $m = 2\ldots3,5$  mg/sec,  $H = 700\ldots750$  mm) und folgendes festgestellt:

1. Humulon gibt in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  - Puffern/Methanol 1:1 zwischen pH 3 und pH 5 eine gut auswertbare, bezüglich Höhe und Halbstufenpotential pH-abhängige Stufe. Mit steigender Ionenstärke des Grundelektrolyten nimmt die Stufenhöhe zu.
2. Das Halbstufenpotential verschiebt sich im Bereich pH 3...pH 5 um etwa 52 mV je pH-Einheit zu negativeren Potentialen:

$$E_{1/2} = - 1.282 - 0.0522 (\text{pH } - 3) \text{ V}$$

(Phosphat-Citrat-Puffer  $J(\text{KCl}) = 1,00$ /Methanol 1:1; SCE)

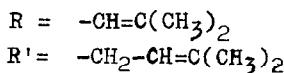
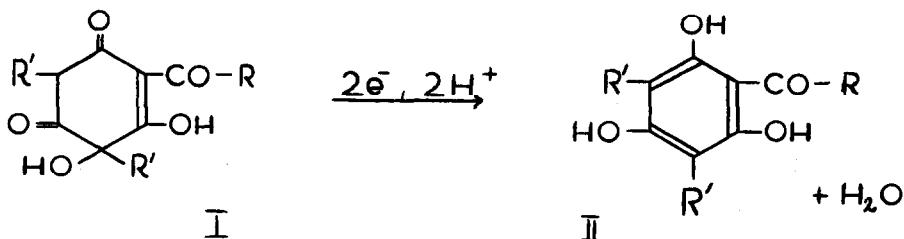
3. Die Stufenhöhe nimmt mit steigendem pH ab. Diese Abhängigkeit hat die Form einer S-Kurve mit einem Wendepunkt bei pH 4,15. Der pK-Wert des Humulons wurde unter den gleichen Bedingungen ( $J = 1,00$  (KCl),  $\text{H}_2\text{O}/\text{Methanol} 1:1$ ) zu 4,40 bestimmt.

4. Die Stufenhöhe ist unter den angegebenen Bedingungen der Konzentration im

Bereich  $0,3 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-3}$  m proportional. Das Halbstufenpotential ist von der Konzentration unabhängig.

5. Die Stufenhöhe ist (bei pH 4,40) der Wurzel aus der Behälterhöhe proportional.
6. Die Temperaturabhängigkeit des Grenzdiffusionsstroms wurde bei pH 3,71 im Temperaturbereich 18,2°C...35,2°C zu 1,82 %/°C bestimmt.
7. Die logarithmische Analyse der polarographischen Kurven ergibt unter den angegebenen Bedingungen eine Gerade mit  $dE/\log I/(I_d - I) = 63$  mV.
8. Die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Elektronen wurde mikrocoulombmetrisch (pH 3,36; 3 Elektroden;  $E = -1,350$  V (SCE); 0,50 ml; Elektrolysedauer jeweils 15 min) zu  $n = 2$  bestimmt (1.:  $n_1 = 1,77$ ,  $n_2 = 1,80$ ,  $n_3 = 2,38$ ,  $n_4 = 2,06$ ; 2.:  $n_1 = 2,07$ ,  $n_2 = 1,99$ ,  $n_3 = 2,00$ ,  $n_4 = 2,16$ ). Die Berechnung mittels Ilkovic-Gleichung ergab mit  $D = 2,3 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sec (Stokes-Einstein-Gleichung)  $n = 2,5$  (pH 2,81).
9. Das Reduktionsprodukt, das mit mehr als 70-proz. Ausbeute nach der präparativen Elektrolyse bei kontrolliertem Potential (pH 4; gerührte Quecksilberkathode/getrennte Silberanode/SCE; Kathodenpotential -1,430 V (SCE);  $c_0 \sim 10^{-3}$  m) leicht isoliert wird, ist ein Festkörper mit Fp. 84°-85° C (Methanol/H<sub>2</sub>O 1:1, korrig.); Molekulargewicht (massenspektr.) 346; C 72,3 %, H 8,4 %;  $\lambda_{\text{max}}$  290 m $\mu$  ( $\epsilon = 14\ 700$ ),  $\lambda_{\text{min}}$  250 m $\mu$  (96-proz. Äthanol): 4-Desoxyhumulon (II) (Molgewicht 346,5; C ber. 72,79 %, H ber. 8,72 %; Fp. 81°-83° C (2);  $\lambda_{\text{max}}$  290 m $\mu$ ,  $\lambda_{\text{min}}$  250 m $\mu$  (3)).

Polarographisches Verhalten und Endprodukt der elektrolytischen Reduktion des Humulons zeigen, daß die tertiäre Hydroxylgruppe einer polarographisch aktiven Form des Humulons während der Elektrolyse in einem irreversiblen Prozeß unter Verbrauch von 2 Elektronen und 2 Protonen pro Mol reduktiv entfernt wird:



Die Reaktion erinnert an die Clemmensen-Reduktion des Tetrahydrohumulons, bei der 4-Desoxytetrahydrohumulon gebildet wird (4).

Der Verlauf der polarographischen Reduktion des Humulons ist wahrscheinlich durch die Möglichkeit der Bildung des aromatischen Systems im Endprodukt bestimmt. In der Tat macht das Massenspektrum des 4-Desoxyhumulons (intensiver Molekülpeak; intensiver Peak m/e 291 ( $M - 55$ ) vermutlich infolge Tropyliumpaltung) die aromatische Struktur des 4-Desoxyhumulons wahrscheinlich.

Das polarographische Verhalten des Humulons lässt sich analytisch zur Bestimmung des Humulons neben Lupulon und Isohumulon ausnutzen (5).

Die präparative Darstellung des biogenetisch interessanten (6) 4-Desoxyhumulons durch Elektrolyse des Humulons umgeht die Schwierigkeiten der photochemischen Darstellung aus Lupulon analog der Darstellung von 4-Desoxycouhumulon aus Colupulon (7) und ergibt weit bessere Ausbeuten als die Alkenylierung des Phlorisovalerophenons (3).

Dr. M. Herrmann (DAW, Institut für stabile Isotope, Leipzig) danke ich für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums.

#### Literatur

1. A.M.Canales  
L. Paniagua  
F. Galindo  
Proc. A.S.B.C.-Congr. 1965, 214
2. A.M. Canales  
N. Martinez  
L. Bravo  
Proc. A.S.B.C.-Congr. 1966, 199
3. W. Riedl  
H. Hübner  
Chem. Ber. 90, 2870 (1957)
4. W. Wöllmer  
Ber.dtsch.Chem.Ges. 58, 675 (1925)
5. M. Bechstein  
Diplomarbeit HU Berlin 1964/65, unveröffentlicht
6. P.V.R. Shannon  
R.O.V. Lloyd  
D.M. Cahill  
J.Inst.Brew. 75, 376 (1969)
7. C.M. Fernandez  
J.Chem.Soc. (D) 1967, 1212