

als krist. Triacetat charakterisiert wurde. Nach energischer saurer Hydrolyse von Desgluco-cheirosid A (VII) liess sich D-Fucose (X) in Kristallen fassen und als krist. Phenylhydrazon weiter charakterisieren. Die früher<sup>b)</sup> für Cheirosid A vorgeschlagene Konstitution wird damit gesichert, lediglich der Bindungsort der Glucose bleibt unbestimmt.

Cheirotoxin (I) liess sich mit der Glucosidase aus den Samen von *Adenium multiflorum* glatt spalten. Energische saure Hydrolyse des bereits früher<sup>b)</sup> beschriebenen Desgluco-cheirotoxins (III) lieferte einen Zucker, dessen Kristallisation gelang, und der sich als D-Gulomethylose (IX) erwies. Die frühere Annahme, dass es sich um D-Lyxose handelt, ist somit unrichtig. Für Cheirosid ergibt sich Formel I, in der lediglich wiederum der Bindungsort der Glucose unbestimmt ist.

„Cheirosid H“ ist mit Cheirosid A identisch; der Name ist somit aus der Literatur zu streichen. Das früher beschriebene „Cheirosid-H-acetat“ war die tiefschmelzende Form des Hexacetyl-cheirosid A.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

### 93. Über die Konstitution der Digalakturonsäure

von H. Altermatt und H. Deuel.

(8. III. 54.)

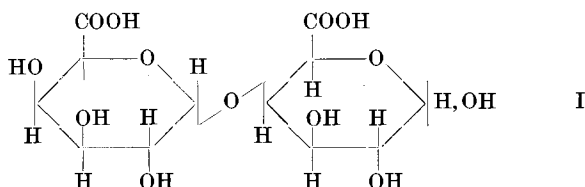
Aus enzymatisch gewonnenen Partialhydrolysaten von Pektinsäure (Polygalakturonsäure) konnten wiederholt Di-, Tri- und Tetragalakturonsäure in reiner Form isoliert werden<sup>1)</sup>. Einzig Trigalakturonsäure ist bisher näher untersucht worden. Sie wurde mit Natriumborhydrid zu Trigalaktose reduziert und anschliessend methyliert. Nach saurer Hydrolyse konnten etwa zu gleichen Teilen die Bruchstücke 2,3,4,6-Tetra-, 2,3,6-Tri- und 2,6-Dimethylgalaktose identifiziert werden<sup>2)</sup>. — In der vorliegenden Arbeit wird die Konstitution der Digalakturonsäure studiert.

Digalakturonsäure wurde durch Behandlung mit Salzsäure-Methanol bei Raumtemperatur in den Methyl-digalakturonosido-dimethylester übergeführt, anschliessend achtmal mit Silberoxyd und Methyljodid methyliert und dreimal mit Diazomethan verestert. Der Pentamethyl-methyl-digalakturonosido-dimethylester konnte durch Hochvakuumdestillation abgetrennt werden. Nach Hydrolyse der methylierten Digalakturonsäure konnten mit Hilfe chromatographischer Trennung 2,3-Dimethylgalakturonsäure und 2,3,4-Trimethylgalakturonsäure im Verhältnis 0,9:1 isoliert werden. Danach liegt in der Diuronsäure der eine Galakturonsäurebaustein als Pyranose vor. Wegen der Säurestabilität der Di- (und auch der Poly-)galakturonsäure

<sup>1)</sup> Vgl. R. Derungs & H. Deuel, *Helv.* **37**, 657 (1954).

<sup>2)</sup> J. K. N. Jones & W. W. Reid, *Chem. and Ind.* **1953**, 303.

darf auch für den zweiten Baustein eine solche Konfiguration angenommen werden. Die beiden Bausteine sind demnach durch 1,4-glykosidische Bindung verknüpft, wegen der hohen optischen Aktivität der Digalakturonsäure –  $[\alpha]_D^{25} = +173^\circ$  – wohl durch  $\alpha$ -glykosidische Bindung. Es wurde also die gleiche Verknüpfungsart gefunden, die für die polymere Pektinsäure schon länger angenommen wurde<sup>1)</sup>. Bei der Digalakturonsäure dürfte es sich daher um 4-( $\alpha$ -D-Galakturonopyranosido)-D-galakturonopyranose (I) handeln.



### Experimenteller Teil<sup>2)</sup>.

Methylierung der Digalakturonsäure: 5 g Digalakturonsäure<sup>3)</sup> wurden in 130 cm<sup>3</sup> abs. Methanol 80 Std. am Rückfluss unter Feuchtigkeitsausschluss gekocht. Die abgekühlte Lösung wurde mit 24 cm<sup>3</sup> 0,96-n. HCl-abs. Methanol versetzt, nach 120 Std. mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Nach Trocknung im Hochvakuum betrug die Ausbeute an Methylgalakturonosido-dimethylester 5,1 g. — Der Methylester wurde zur Methylierung<sup>4)</sup> in 30 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst und in Portionen mit 90 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>J, 90 g Ag<sub>2</sub>O und 20 g gemahlenem „Sikkon“<sup>5)</sup> versetzt. Die Reaktion wurde während 6 Std. bei 43° ausgeführt. Die Silbersalze wurden abfiltriert und viermal mit je 100 cm<sup>3</sup> siedendem Methanol extrahiert. Die Lösung und die vereinten Methanolauszüge wurden getrocknet. Ausbeute: 5,4 g heller Sirup. — Die Methylierung wurde zweimal wiederholt. — Der ätherische Auszug wurde dann auf –10° gekühlt, tropfenweise unter Umschwenken mit einer tiefgekühlten Lösung von 5,5 g Diazomethan<sup>6)</sup> in 200 cm<sup>3</sup> abs. Äther versetzt und 12 Std. bei –4° belassen. Anschliessend wurden der Äther und das überschüssige Diazomethan im Vakuum entfernt. Danach war der partiell methylierte Digalakturonsäureester in Methyljodid löslich und wurde noch dreimal mit je 100 g CH<sub>3</sub>J, 40 g Ag<sub>2</sub>O und 5 g „Sikkon“ methyliert. Nun wurde wieder mit Diazomethan verestert und erneut zweimal methyliert. Abschliessend wurde nochmals mit Diazomethan verestert. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum eingedampft und ergab 4,3 g gelben Sirup. — 3,5 g des methylierten Digalakturonsäure-dimethylesters wurden in einem Claisen-Kolben im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion (1,3 g, 175–190°, 0,02 mm Hg) ergab folgenden Methoxygehalt.

3,298 mg Subst. verbrauchten 16,219 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>13</sub> Ber. —OCH<sub>3</sub> 51,46% Gef. —OCH<sub>3</sub> 50,86%

Hydrolyse des methylierten Digalakturonsäure-dimethylesters und Isolierung der Hydrolyseprodukte: 0,1 g methylierter Ester wurde mit 10 cm<sup>3</sup> 1,0-n. HCl 12 Std. bei 96° hydrolysiert. Die dunkelgefärbte Lösung, die Spuren von ungelöster Substanz enthielt, wurde mit 5 g Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert, mit wenig aschefreier Aktiv-

<sup>1)</sup> E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Adv. Carbohydrate Chem. **2**, 235 (1946).

<sup>2)</sup> Vgl. H. Altermatt, Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>3)</sup> H. Altermatt & H. Deuel, Helv. **35**, 1422 (1952).

<sup>4)</sup> T. Purdie & J. C. Irvine, Soc. **1903**, 1021.

<sup>5)</sup> „Sikkon“ Universal Trocknungsmittel der Fluka AG., Buchs.

<sup>6)</sup> R. S. Tipson, C. C. Christman & P. A. Levene, J. Biol. Chem. **128**, 609 (1939).

kohle geklärt, filtriert, über 5 cm<sup>3</sup> Dowex 50 (H-Form) perkoliert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Die papierchromatographische Analyse des Hydrolysates (*Whatman*-Papier Nr. 4, Butanol-Eisessig-Wasser [4:1:5], 15 Std., 20°) ergab durch Vergleich mit Testsubstanzen<sup>1)</sup> 2,3-Dimethyl- und 2,3,4-Trimethyl-galakturonsäure. — Zudem wurden 0,09 g Hydrolyseprodukte als Strich auf zwei 25 cm breite *Whatman*-Papiere Nr. 4 aufgetragen und wie oben chromatographiert. Nach Trocknung der Chromatogramme im Luftstrom bei 80° wurden an den Breitseiten je zwei schmale Streifen (1,5 cm) abgeschnitten und mit Phtalsäureanilid entwickelt, um die Lage der Di- und Trimethylgalakturonsäure festzustellen. Die entsprechenden Papierstreifen wurden dann ausgeschnitten und mit je 20 cm<sup>3</sup> warmem 60-proz. Methanol eluiert. Die Eluate wurden durch eine G-4-Glasfilternutsche filtriert und getrocknet. Es konnten die stark hygroskopischen 2,3-Di- und 2,3,4-Trimethylgalakturonsäuren rein isoliert werden.

4,605 mg Subst. gaben 7,258 mg CO <sub>2</sub> und 2,635 mg H <sub>2</sub> O			
5,293 mg Subst. verbrauchten 13,980 cm <sup>3</sup> 0,02-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 43,24	H 6,35	—OCH <sub>3</sub> 27,93%
	Gef. „ 43,01	„ 6,40	„ 27,31%
4,989 mg Subst. gaben 8,289 mg CO <sub>2</sub> und 2,920 mg H <sub>2</sub> O			
4,088 mg Subst. verbrauchten 15,215 cm <sup>3</sup> 0,02-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 45,76	H 6,83	—OCH <sub>3</sub> 39,41%
	Gef. „ 45,34	„ 6,54	„ 38,47%

Eine Probe Dimethylgalakturonsäure (25 mg) wurde in 2 cm<sup>3</sup> abs. Methanol gelöst, in einem Glasrohr mit 2 cm<sup>3</sup> 1-n. HCl-abs. Methanol eingeschmolzen und 12 Std. im Wasserbad auf 65° erwärmt. Nach Neutralisation mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurde mit wenig aschefreier Aktivkohle geklärt, durch eine G-4-Mikroglasfilternutsche über Zellulose filtriert und der Methyl-2,3-dimethylgalakturonosido-methylester getrocknet. Die etwas zu tiefen C- und OCH<sub>3</sub>-Werte und der zu hohe H-Wert lassen sich durch die Wasseraufnahme der stark hygroskopischen Substanz erklären.

4,332 mg Subst. gaben 7,578 mg CO <sub>2</sub> und 2,834 mg H <sub>2</sub> O			
4,599 mg Subst. verbrauchten 21,940 cm <sup>3</sup> 0,02-n. Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub>	Ber. C 47,99	H 7,25	—OCH <sub>3</sub> 49,61%
	Gef. „ 47,74	„ 7,32	„ 49,33%

Weitere 0,1 g Hydrolyseprodukte der methylierten Digalakturonsäure wurden an einer Zellulosekolonne quantitativ getrennt. Sie wurden dazu in 10 cm<sup>3</sup> Butanol-Eisessig-Wasser gelöst und mit möglichst wenig *Whatman*-Zellulosepulver aufgenommen. Das Pulver wurde homogen als 0,5 cm dicke Zone auf der Zellulosekolonne (55/4 cm) verteilt. Die Kolonne wurde mit 3 l Butanol-Eisessig-Wasser perkoliert und das Perkolat in 450 Fraktionen von je ca. 6 cm<sup>3</sup> aufgefangen. Die Fraktionen 145—170 und 265—305 ergaben positive Uronsäure-Teste. Sie wurden im Vakuum und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. — Die Fraktionen 145—170 ergaben 48 mg, die Fraktionen 265—305 39 mg Substanz. — Von beiden Fraktionen wurden mit Isobuttersäure-Wasser und Butanol-Eisessig-Wasser Papierchromatogramme (*Whatman*-Papier Nr. 4, 15 Std., 20°) hergestellt. Die Fraktionen 145—170 konnten als 2,3,4-Trimethylgalakturonsäure und die Fraktionen 265—305 als 2,3-Dimethylgalakturonsäure (durch Vergleich mit Testsubstanzen) identifiziert werden. — Auf ein Mol 2,3,4-Trimethylgalakturonsäure wurden 0,9 Mol 2,3-Dimethylgalakturonsäure erhalten. — Eine Kristallisation der getrennten Verbindungen gelang nicht.

Stabilität der Digalakturonsäure in Wasser: Je 5 cm<sup>3</sup> wässrige 2-proz. Mono- und Digalakturonsäurelösung, in Glasröhrchen eingeschmolzen, wurden 40 Std. auf 90° erwärmt. Nach Klärung mit aschefreier Aktivkohle wurden von beiden Proben Papierchromatogramme (*Whatman*-Papier Nr. 4, Isobuttersäure-Wasser, 40 Std., 20°) mit Mono- und Digalakturonsäure als Vergleichssubstanzen aufgenommen. Die behandelten

1) E. L. Hirst, L. Hough & J. K. N. Jones, Soc. 1949, 3145.

Substanzen stimmten mit den entsprechenden unbehandelten Testsubstanzen überein; Digalakturonsäure zeigte also unter diesen Bedingungen keine Autohydrolyse; bei 120° und 72 Std. hingegen wurde eine geringe Autohydrolyse beobachtet.

Herstellung von Testsubstanzen: 2,3,4-Trimethyl-D-galakturonsäure wurde aus Galakturonsäure<sup>1)</sup> dargestellt; 2,3-Dimethyl-D-galakturonsäure wurde aus Polygalakturonsäure durch Acetylierung<sup>2)</sup>, anschließende Methylierung mit Dimethylsulfat und NaOH<sup>3)</sup> und Hydrolyse gewonnen.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Peisker, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschäftigungskrediten des Bundes* ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

### Zusammenfassung.

Der Digalakturonsäure, die aus enzymatisch abgebauter Pektinsäure isoliert worden war, kommt nach Methylierungsversuchen die Konstitution einer 4-( $\alpha$ -D-Galakturonopyranosido)-D-galakturonopyranose zu.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 94. Der Zerfall von Ozon in wässriger Lösung

von W. Stumm.

(27. II. 54.)

I. In neuester Zeit wird in Trinkwasserversorgungsanlagen in vermehrtem Masse Ozon als Entkeimungsmittel verwendet. Arbeiten über die bakterizide Wirkung von Ozon haben uns dazu geführt, chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften von wässrigen Ozonlösungen einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Hier berichten wir über die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon in wässriger Lösung, worüber in der Literatur die verschiedensten Auffassungen bestehen: Nach *Sennewald*<sup>4)</sup> sowie *Rothmund & Burgstaller*<sup>5)</sup> soll der Ozonzerfall in wässriger Lösung einer Reaktion zweiter Ordnung entsprechen. *Alder & Hill*<sup>6)</sup> sowie *Moelwyn*<sup>7)</sup> fanden einen Zerfallsmechanismus erster Ordnung, während *Weiss*<sup>8)</sup> den Ozonzerfall als

<sup>1)</sup> S. Morell & K. P. Link, J. Biol. Chem. **100**, 385 (1933); P. A. Levene & L. C. Kreider, J. Biol. Chem. **120**, 597 (1937).

<sup>2)</sup> J. F. Carson & W. D. Maclay, Am. Soc. **68**, 1015 (1946); J. Solms & H. Deuel, Helv. **34**, 2242 (1951).

<sup>3)</sup> S. P. Luckett & F. Smith, Soc. **1940**, 1106.

<sup>4)</sup> K. Sennewald, Z. physikal. Ch. **164 A**, 305 (1933).

<sup>5)</sup> Rothmund & Burgstaller, M. **34**, 698 (1913).

<sup>6)</sup> M. G. Alder & G. R. Hill, Am. Soc. **72**, 1884 (1950).

<sup>7)</sup> E. A. Moelwyn, Kinetics of reactions in solutions, Clarendon Press, Oxford 1947.

<sup>8)</sup> J. Weiss, Trans. Faraday Soc. **31**, 668 (1935).