

SUMMARY

Starting from geranyl-acetoacetic ester, 3,6,10-trimethyl-3-carbohydroxy-undeca-1,5,9-triene has been prepared. This sesquiterpenic acid, a new isomer of farnesic acid, is converted by action of a mixture of formic and sulphuric acid, into a bicyclic hydroxyacid, the skeleton of which is derived from 1,1,7,7,10-pentamethyl-decalin.

The possibilities for sesquiterpene chains to cyclize to bicyclic systems containing gem. dimethyl groups are discussed.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

186. Über die saure Decarboxylierung von Hexuronsäuren¹⁾

von E. Stutz und H. Deuel

(16. VIII. 58)

Hexuronsäuren, Hydroxy-oxo-carbonsäuren, werden in heissen Mineralsäuren quantitativ decarboxyliert²⁾. Als Zersetzungsprodukte werden dabei hauptsächlich Furfural und Reduktinsäure erhalten³⁾⁴⁾. Hydroxy-carbonsäuren, wie z. B. Hexon- und Hexarsäuren, spalten nur sehr langsam CO₂ ab⁵⁾. Offenbar ist bei den Uronsäuren die Carbonylgruppe für die leichte Decarboxylierbarkeit verantwortlich. Der Einfluss der Carbonylgruppe auf die Decarboxylierbarkeit von Uronsäuren wird verschieden gedeutet⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾. Den bisherigen Ergebnissen wird der von ISBELL⁶⁾ vorgeschlagene Mechanismus, wonach der Decarboxylierung Wasserabspaltung von der Aldehydseite der Hexuronsäuremolekel vorausgeht, am ehesten gerecht. Es ist aber noch unbekannt, welcher Schritt im gesamten Reaktionsverlauf geschwindigkeitsbestimmend ist und an welchem dehydratisierten Zwischenprodukt die CO₂-Abspaltung erfolgt.

Im folgenden wird von Decarboxylierungsversuchen an Hexuronsäuren und ihren Derivaten berichtet.

Zunächst wurden Monogalakturonsäure, partiell abgebaute Polygalakturonsäure und Polygalakturonsäure in siedender HCl verschiedener Konzentration decarboxyliert (Fig. 1). Die langsame Decarboxylierung der Polygalakturonsäure ist teilweise auf ihre geringere Löslichkeit in HCl zurückzuführen. Bei der

¹⁾ Vgl. E. STUTZ, Diss. ETH, Zürich, im Druck.

²⁾ K. U. LEFÈVRE & B. TOLLENS, Ber. deutsch. chem. Ges. **40**, 4513 (1907).

³⁾ H. THIERFELDER, Z. physiol. Chem. **11**, 408 (1887).

⁴⁾ T. REICHSTEIN & R. OPPENAUER, Helv. **16**, 988 (1933).

⁵⁾ E. W. TAYLOR, W. F. FOWLER, P. A. MCGEE & W. O. KENYON, J. Amer. chem. Soc. **69**, 342 (1947).

⁶⁾ H. S. ISBELL, J. Research Nat. Bur. Standards **33**, 45 (1944).

⁷⁾ S. MACHIDA, Chem. Researches (Japan) **6**, 55 (1950); G. L. HUBER & H. DEUEL, Helv. **34**, 835 (1951); S. MACHIDA, Bull. Fac. Text. Fib., Kyoto Univ. **1**, 59 (1955).

⁸⁾ G. HUBER, Diss. ETH, Zürich 1951.

⁹⁾ J. MEYRATH, Diplomarbeit ETH, Zürich 1953.

¹⁰⁾ G. ZWEIFEL & H. DEUEL, Helv. **39**, 663 (1956).

partiell abgebauten, löslichen Polygalakturonsäure ist die im Vergleich zur Monogalakturonsäure gehemmte CO_2 -Abspaltung eine Folge der Blockierung der OH-Gruppe am C-Atom 1 oder 4 oder beider OH-Gruppen.

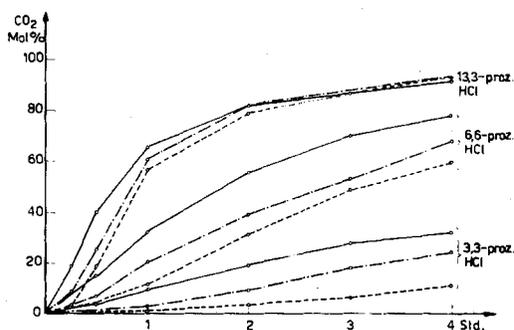


Fig. 1

Decarboxylierung von Galakturonsäuren in siedender HCl

- Monogalakturonsäure
- - - partiell abgebaute Polygalakturonsäure
- · - Polygalakturonsäure

Die Decarboxylierbarkeit von Uronsäuren und ihren Derivaten ist stark von der Mineralsäurekonzentration abhängig (Tab. 1). Bei schwach saurer Reaktion treten Unterschiede in der Decarboxylierbarkeit stärker auf als unter stark sauren Bedingungen. Ester- und Amid-Gruppen hemmen die CO_2 -Abspaltung wenig; sie werden zu rasch hydrolysiert. Die Uronide Nr. 3, 4, 5, 13 und 14 werden in 0,01-n. HCl bedeutend langsamer decarboxyliert als die entsprechenden Uronsäuren. Abdecken der OH-Gruppen der C-Atome 3 und 4 von Galakturonsäure hemmt die CO_2 -Abspaltung sogar unter stark sauren Bedingungen. Substitution der OH-Gruppe des C-Atoms 2 von Galakturonsäure durch die NH_2 -Gruppe beschleunigt oder verlangsamt die CO_2 -Abspaltung je nach der HCl-Konzentration. Das lactonisierte Glucuron ist schwerer decarboxylierbar als die nicht-lactonisierte Galakturonsäure. Nicht-lactonisierte Glucuronsäurederivate, wie Methyl-4-O-methyl- α -D-glucuronid und 2-Desoxy-2-amino-D-glucuronsäure, werden rascher decarboxyliert als Glucuron. Bei Verbindung Nr. 13 wirkt sich allerdings in 0,01-n. HCl die blockierte glykosidische OH-Gruppe hemmend auf die CO_2 -Abspaltung aus. Bei dem α, β -ungesättigten Glucuronsäurederivat Nr. 14 scheint die Doppelbindung die CO_2 -Abspaltung nicht zu beschleunigen. Strukturverwandte Oxy-carbonsäuren werden unter den angewandten Bedingungen sehr langsam decarboxyliert.

Die Ausbeuten an Furfurol und Reduktinsäure sind bei der sauren Zersetzung von Galakturonsäure je nach verwendeter Mineralsäure verschieden (Tab. 2). H_3PO_4 ist für die Reduktinsäurebildung günstig¹¹⁾. Unter den verwendeten Bedingungen wird aus Arabinose noch kein Furfurol gebildet.

¹¹⁾ S. GOLDSTEIN, Schweiz. Pat. 314 320 (1956).

Tabelle 1. *Decarboxylierung von Uronsäuren und verwandten Verbindungen in siedender HCl*

Nr.	Verbindung	Ausbeute an CO ₂ in % der Theorie	
		1,75-n. HCl 4 Std.	0,01-n. HCl 20 Std.
1	D-Galakturonsäure	85	50
2	D-Galakturonsäure-methylester	84	45
3	Methyl- α -D-galakturonid	90	32
4	Methyl- α -D-galakturonid-methylester	88	27
5	Methyl- α -D-galaktopyranosid-uronamid	85	8
6	2-O-Methyl-D-galakturonsäure	73	45
7	2,3-O-Dimethyl-D-galakturonsäure	20	—
8	2,3,4-O-Trimethyl-D-galakturonsäure	17	—
9	2-Desoxy-2-amino-D-galakturonsäure	54	61
10	D-Glucuron	72	27
11	D-Glucuronamid	70	52
12	2-Desoxy-2-amino-D-glucuronsäure	99	65
13	Methyl-4-O-methyl- α -D-glucopyranosid-uronamid	99	14
14	3-O-(β -D-1 ⁴ ,5-glucoseenuronid)-2-desoxy-2-acetylamino-D-glucose	67	13
15	D-Glucon	0,5	—
16	Schleimsäure	0,5	—
17	5-Formylbrenzschleimsäure	2	—
18	2-Furancarbonsäure	22	—

Tabelle 2. *Zersetzung von Galakturonsäure und Arabinose in siedenden Mineralsäuren*

Verbindung	Mineralsäure und Einwirkungsdauer	CO ₂ Mol-%	Ausbeute in % des gebildeten CO ₂ an	
			Furfurol	Reduktinsäure
D-Galakturonsäure	3,5-n. HCl, 4 Std.	100	32	19
	3,5-n. H ₂ SO ₄ , 4 Std.	55	12	45
	3,5-n. H ₃ PO ₄ , 4 Std.	12	9	61
	3,5-n. H ₃ PO ₄ , 8 Std.	23	11	58
L-Arabinose	3,5-n. H ₃ PO ₄ , 4 Std.	0	0	0
	3,5-n. H ₃ PO ₄ , 8 Std.	1	0	0

Reduktinsäure wird aus Galakturonsäure bereits beim Kochen in 0,01-n. HCl gebildet; die Bande bei 265 $m\mu$ spricht für Reduktinsäure¹²⁾ (Fig. 2). Die Reaktionslösungen reduzierten Dichlorphenol-indophenol und Jod bei saurer Reaktion; dies ist für aci-Reduktone spezifisch¹³⁾. Furfurol wird unter diesen

¹²⁾ H. MOHLER, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung, Jena 1953, S.104.

¹³⁾ Vgl. H. VON EULER & B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, Stuttgart 1957.

Bedingungen höchstens in sehr geringen Mengen gebildet. Vermehrte Furfurolbildung müsste sich im Spektrum mindestens durch eine Absorption bei ca. 275 $m\mu$ bemerkbar machen¹⁴⁾

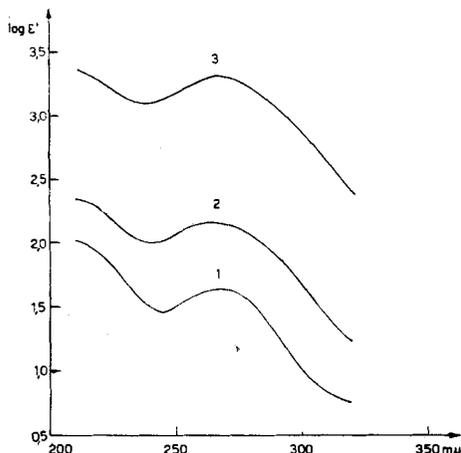


Fig. 2

UV.-Spektren von Lösungen der Galakturonsäure in 0,01-n. HCl nach Kochen unter Rückfluss

1: 4 Std.

2: 48 Std.

3: 72 Std.

Es wurde bisher ohne Erfolg versucht, leicht decarboxylierbare Dehydratisierungsprodukte der Galakturonsäure zu isolieren. Bei der Behandlung von Galakturonsäure mit konz. H_2SO_4 wird 5-Formylbrenzschleimsäure gebildet¹⁵⁾, die jedoch sehr langsam decarboxyliert wird (Tab. 1). Diese Verbindung wird beim Erhitzen der Galakturonsäure in verd. Mineralsäuren höchstens in Spuren gebildet. Auch eine α,β -ungesättigte Hexuronsäure, wie Verbindung Nr. 14 (Tab. 1), dürfte als Zwischenprodukt nicht in Frage kommen, da sie nicht leicht decarboxylierbar ist. Somit liegt der Schluss nahe, dass die der CO_2 -Abspaltung vorangehende Wasserabspaltung langsamer als die Decarboxylierung selbst erfolgt.

Aus den Versuchen der Fig. 1 und Tab. 1 geht hervor, dass die CO_2 -Abspaltung bei Uronsäurederivaten mit blockierter glykosidischer OH-Gruppe langsamer als bei den entsprechenden Uronsäuren verläuft. Dies lässt sich am besten damit erklären, dass die Wasserabspaltung unter Öffnen des Halbacetalringes erfolgt. Die Säurestabilität des Halbacetalringes wäre dann weitgehend für die Geschwindigkeit der Wasserabspaltung und somit der CO_2 -Abspaltung aus Uronsäuren massgebend. Die geringere Decarboxylierungsgeschwindigkeit des furanoiden Glucurons gegenüber der pyranoiden Galakturonsäure wäre auf die durch den Lactonring erhöhte Säurestabilität des Halbacetalringes

¹⁴⁾ A. E. GILLAM & E. S. STERN, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, London 1955, S. 134.

¹⁵⁾ E. STUTZ & H. DEUEL, Helv. **39**, 2127 (1956).

zurückzuführen. Nicht lactonisierende Glucuronsäurederivate decarboxylieren daher rascher. Gemäss den Decarboxylierungsversuchen mit partiell oder voll methylierter Galakturonsäure scheint vor allem das Abdecken der OH-Gruppe des C-Atoms 3 (evtl. auch des C-Atoms 4) die CO₂-Abspaltung zu hemmen. Dies ist unter der Annahme verständlich, dass die erste Molekel Wasser in β -Stellung zur Aldehydgruppe abgespalten wird. Möglicherweise erfährt der Halbacetalring durch die Methoxygruppen bereits eine gewisse Stabilisierung (Übergang des Pyranoseringes in eine stabilere Konformation).

Über den Reaktionsverlauf vermögen auch die Versuche, bei denen gleichzeitig mit dem CO₂ Furfurol und Reduktinsäure bestimmt wurden (Tab. 2), gewisse Hinweise zu geben. Die Ausbeuten sowohl an Furfurol wie Reduktinsäure schwanken je nach verwendeter Mineralsäure; die molare Summe der beiden Abbauprodukte erreicht aber nie 100% des abgespaltenen CO₂. Da Furfurol auch bei der sauren Zersetzung von Pentosen gebildet wird, hat man angenommen, dass die saure Decarboxylierung der Hexuronsäuren über die entsprechenden Pentosen gehe⁷⁾. Die entsprechenden Pentosen konnten aber nur in ganz unbedeutenden Mengen isoliert werden^{16) 8)}, selbst unter Decarboxylierungsbedingungen, unter denen Pentosen noch nicht zersetzt werden¹⁷⁾. Ferner ist nach dieser Annahme die hohe Ausbeute an Reduktinsäure bei der sauren Zersetzung von Hexuronsäuren nicht erklärbar; denn bei der sauren Zersetzung von Pentosen wird nur sehr wenig Reduktinsäure gebildet⁴⁾. Daraus kann man schliessen, dass die Carboxylgruppe oder deren Abspaltung im Verlauf der Reaktion die Reduktinsäurebildung fördert.

Auf Grund der vorliegenden experimentellen Befunde sowie in Anlehnung an die Anschauungen von ISBELL⁶⁾ und Aso¹⁸⁾ wird nebenstehender Mechanismus für die saure Decarboxylierung von Uronsäuren zur Diskussion gestellt.

Die erste Molekel Wasser wird nach Öffnen des Halbacetalringes und Endiolbildung (I) in β -Stellung zur Aldehydgruppe abgespalten (II), die zweite Molekel in Nachbarstellung zur Doppelbindung. Die β, γ -ungesättigte Carbonsäure (III) wird unter Bildung eines intermediären Chelats IV zur Verbindung V decarboxyliert. Verbindung V cyclisiert sich entweder sofort zu Reduktinsäure (VIII) oder tautomerisiert sich zu den Verbindungen VI und VII, die sich zu Furfurol (IX) oder huminartigen Verbindungen kondensieren. Für den vorliegenden Mechanismus können folgende Argumente angeführt werden: a) Der Verlauf der Wasserabspaltung entspricht dem von WOLFROM, SCHUETZ & CAVALIERI¹⁹⁾ formulierten und experimentell gestützten Wasserabspaltungsmechanismus für Aldosen in saurer Lösung. b) Eine der Verbindung III analoge Verbindung konnte bei der sauren Zersetzung von Tetramethylglucoseen als Osazon isoliert werden²⁰⁾. c) β, γ -Ungesättigte Carbonsäuren werden nach

¹⁶⁾ H. FRANKEN, *Biochem. Z.* **250**, 53 (1932).

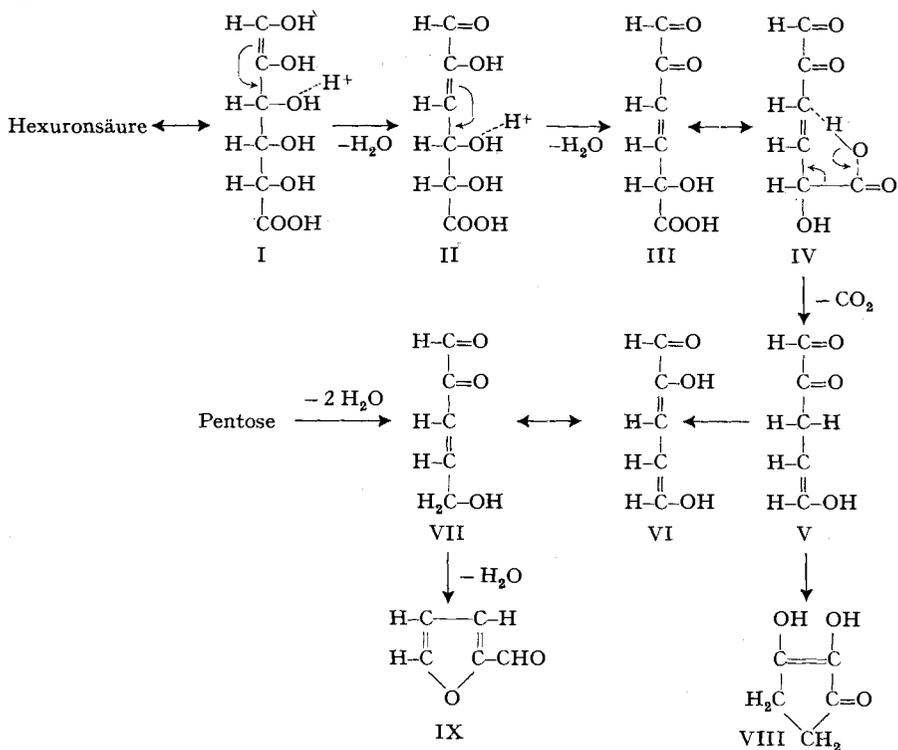
¹⁷⁾ C. M. CONRAD, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2282 (1931).

¹⁸⁾ K. Aso, *Tohoku J. Agr. Research* **3**, 359 (1953).

¹⁹⁾ M. L. WOLFROM, R. D. SCHUETZ & L. F. CAVALIERI, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 513 (1948); **71**, 3518 (1949).

²⁰⁾ M. L. WOLFROM, E. G. WALLACE & E. A. METCALF, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 265 (1942).

ARNOLD, ELMER & DODSON²¹⁾ in der Chelatform leicht decarboxyliert. d) Die angenommene intermediäre Verbindung V dürfte als Vorstufe der Reduktinsäure in Frage kommen; V ist tautomer mit dem α -Ketoglutardialdehyd, den bereits ASO¹⁸⁾ als Zwischenprodukt bei der Reduktinsäurebildung angenommen hat.



Während die formulierte Furfuroldbildung durch eine geläufige Reaktion zustandekommt, ist die für die Reduktinsäurebildung formulierte, intramolekulare Additionsreaktion unseres Wissens nicht bekannt. Grundsätzlich ist eher anzunehmen, dass Verbindungen von der Art V intermolekulare Kondensationen eingehen; dies ist wohl bei der Bildung huminartiger Stoffe der Fall. Für den Ringschluss bei der Reduktinsäurebildung ist maximale Polarisierung der Molekel notwendig. Im Momente der CO₂-Abspaltung (IV→V) verfügt das C-Atom 5 über eine erhöhte Elektronendichte und das C-Atom 1 ist partiell positiviert. Die Carbonylgruppe des C-Atoms 2 trägt zur Stabilisierung der positiven Ladung des C-Atoms 1 bei. Die Reduktinsäurebildung wird praktisch gleichzeitig mit der CO₂-Abspaltung erfolgen, so dass es gar nicht zum Gleichgewicht der Verbindung V mit den stabileren tautomeren Formen VI und VII kommt (es sind weitere Tautomere möglich). Die Verbindungen VI und VII werden zu Furfurold oder huminartigen Verbindungen kondensieren.

²¹⁾ R. T. ARNOLD, O. C. ELMER & R. M. DODSON, J. Amer. chem. Soc. 72, 4359 (1950).

Nimmt man an, dass bei der sauren Zersetzung von Pentosen die ersten zwei Molekeln Wasser in der gleichen Reihenfolge wie bei der sauren Zersetzung von Hexuronsäuren abgespalten werden, so würde intermediär Verbindung VII auftreten. Da nach unserem Dafürhalten Reduktinsäurebildung am ehesten über die tautomere Form V möglich ist, diese Form aber gegenüber den andern Tautomeren (VI, VII) benachteiligt ist, so wird verständlich, dass die Reduktinsäurebildung aus Pentosen gering, die Furfurolbildung jedoch gross ist; dies entspricht den experimentellen Befunden⁴⁾.

Reduktinsäure kann durch Erhitzen von Furfurol in Mineralsäuren (z. B. 42-proz. H_3PO_4) dargestellt werden²²⁾. Zudem hat Aso¹⁸⁾ gezeigt, dass 3-Hydroxypyridin sowohl bei der sauren Zersetzung von Hexuronsäuren in Gegenwart von Ammonsalzen als auch beim Erhitzen von Furfurol mit Ammoniumsalzen gebildet wird. Diese Versuche sprechen für das Auftreten von V bzw. ihren tautomeren Formen bei der Furfurol- und Reduktinsäurebildung aus Hexuronsäuren.

Experimenteller Teil

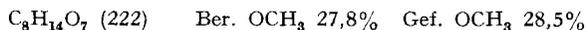
Partiell abgebaute Polygalakturonsäure: zu 200 g Pektin, in 2 l Wasser gelöst, wurden 5 g Polygalakturonasepräparat der Firma TAKAMINE LABORATORY, INC., Clifton, N. J., gegeben. Die Lösung wurde 24 Std. bei 30° belassen und die Polygalakturonsäure in 3 l 95-proz. Alkohol gefällt. Die aufgearbeitete partiell hydrolysierte Polygalakturonsäure löste sich in 12-proz. HCl bei Zimmertemperatur.

2-O-Methyl-D-galakturonsäure: Sie wurde über das 3,4-Isopropylidenderivat hergestellt. Der Brechungsindex von 3,4-Isopropyliden-2-O-methyl- α -methyl-D-galakturonid betrug $n_D^{17} = 1,4621$ (Lit.-Wert²³⁾ $n_D^{17} = 1,4622$). Nach der Hydrolyse dieser Verbindung mit 0,2-n. H_2SO_4 bei 100° während 48 Std. wurde das Hydrolysat auf WHATMAN-4-Papier absteigend mit Isobuttersäure chromatographiert. Obwohl der gefundene Brechungsindex mit dem der Literatur gut übereinstimmte, war im Chromatogramm des Hydrolysates noch etwas 2,3,4-O-Trimethyl-D-galakturonsäure festzustellen. Zur Reinigung der 2-O-Methyl-D-galakturonsäure wurde das Hydrolysat aufsteigend auf WHATMAN-31-Papier mit Isobuttersäure während 8 Std. chromatographiert. Das Chromatogramm wurde 8 Min. bei 104° getrocknet; dann wurde ca. $\frac{1}{5}$ des Streifens mit Anilinphtalat entwickelt, um die Lage der 2-O-Methyl-D-galakturonsäure auf dem Chromatogramm festzustellen. Der entsprechende Querstreifen wurde aus dem Chromatogramm herausgeschnitten, während 24 Std. im Hochvakuum getrocknet und anschliessend mit Wasser eluiert. Die gesammelten Eluate wurden eingeengt und auf die gleiche Art nochmals chromatographiert.

2,3-O-Dimethyl-D-galakturonsäure: Sie wurde aus voll methyliertem, 100-proz. verestertem Pektin²⁴⁾ dargestellt. Das voll methylierte Pektin wurde in 1-n. H_2SO_4 während



8 Std. unter Rückfluss hydrolysiert und das Hydrolysat in wassergesättigter Isobuttersäure auf WHATMAN-4-Papier während 20 Std. absteigend chromatographiert. Das Hydrolysat enthielt neben 2,3-O-Dimethyl-D-galakturonsäure noch etwas 2,3,4-O-Trimethyl-D-galakturonsäure. Die 2,3-O-Dimethyl-D-galakturonsäure wurde gleich wie die 2-O-Methyl-D-galakturonsäure chromatographisch gereinigt. Ausbeute 0,5–1%.



²²⁾ Holl. Pat. 61296 (1948).

²³⁾ R. A. EDINGTON & E. E. PERCIVAL, J. chem. Soc. **1953**, 2473.

²⁴⁾ S. LUCKETT & F. SMITH, J. chem. Soc. **1940**, 1106.

D-Glucuronamid: Es wurde aus D-Glucuron durch Behandeln mit NH_3 in abs. CH_3OH in der Kälte dargestellt²⁵). Zur Hydrolyse der Aminogruppe des vorerst gebildeten Amino-D-glucuronidamids wurde eine stark verdünnte wässrige Lösung dieser Verbindung rasch durch eine Schicht *Amberlite IRC 50* in der H^+ -Form perkoliert. Das Perkolat war neutral. Das Perkolat wurde schonend eingeeengt, und nach Zugabe von Methanol kristallisierte D-Glucuronamid aus. Umkristallisation aus wässrigerem Isopropanol: Smp. 158° (Zersetzung), (Literatur²⁵) 113 – 117° erster Smp., Rekristallisation und Zersetzung über 150°). Wir konnten den ersten Smp. nicht feststellen.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}, \text{H}_2\text{O}$	Ber. C 34,12	H 6,21	N 6,63%
(211)	Gef. „ 34,20	„ 6,24	„ 6,76%

Verschiedene Verbindungen: Die folgenden Verbindungen wurden genau nach Angaben der Literatur hergestellt: D-Galakturonsäuremethylester²⁶), Methyl- α -D-galakturonid²⁷), Methyl- α -D-galakturonid-methylester²⁸), Methyl- α -D-galaktopyranosid-uronamid²⁹), 2,3,4-O-Trimethyl-D-galakturonsäure³⁰) und 5-Formylbrenzschleimsäure¹⁵). Polygalakturonsäure wurde von der Firma OBIPEKTIN AG, Bischofszell, D-Galakturonsäure von der Firma SUNKIST GROWERS, INC., Corona, Californien, L-Arabinose, D-Glucuron und D-Glucuron von der Firma HOFFMANN-LA ROCHE, Basel, und 2-Furancarbonsäure von der Firma QUAKER OATS, Paris, bezogen. Die 2-Amino-D-galakturonsäure und die 2-Amino-D-glucuronsäure erhielten wir von Herrn Prof. Dr. K. HEYNS, Universität Hamburg, die 3-O-(β -D- A^4, B^5 -glucoseuronid)-2-desoxy-2-acetyl-amino-D-glucose von Herrn Prof. Dr. K. MEYER, Columbia University, New York, und das Methyl-4-O-methyl- α -D-glucopyranosid-uronamid von Herrn Prof. Dr. F. SMITH, University of Minnesota, St. Paul.

Makro-Decarboxylierung: Bei den Messungen der Fig. 1 wurden je 200–300 mg Substanz und die von ZWEIFEL¹⁰) konstruierte Apparatur verwendet. Es wurde bei einer Ölbadtemperatur von 145° decarboxyliert. Das CO_2 wurde in verd. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aufgefangen und mit Phenolphthalein als Indikator durch Rücktitration bestimmt.

Mikro-Decarboxylierung: Bei den Messungen der Tab. 1 wurden je 3–5 mg Substanz verwendet. Die Decarboxylierung erfolgte in eingeschmolzenen Röhrchen, die sich in einem Thermostaten bei 100° befanden. Das entwickelte CO_2 wurde nach der von OGSTON & STANIER³¹) beschriebenen Methode bestimmt. Die Werte der Tab. 1 sind Mittelwerte aus je drei Messungen.

Gleichzeitige Bestimmung der Bildung von CO_2 , Furfurol und Reduktinsäure: Bei den Messungen der Tab. 2 wurden je 1 g Substanz und eine Spezialapparatur¹) verwendet. Das CO_2 wurde in verd. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ aufgefangen und durch Rücktitration bestimmt. Das während der Reaktion laufend abdestillierte Furfurol wurde nach der Orcin-Methode³²) bestimmt. Die Reduktinsäure wurde nach beendeter Reaktion jodometrisch¹³) bestimmt.

UV.-Spektren: Bei den Messungen der Fig. 2 wurde je 1 g D-Galakturonsäure pro 100 ml 0,01-n. HCl und das Spektrophotometer BECKMAN, Modell DU, verwendet. Zur Berechnung von ϵ' wurde die Konzentration der Ausgangsverbindung verwendet.

Die Mikroanalysen wurden von A. BERNHARDT, Mikroanalytisches Laboratorium am MAX-PLANCK-Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr), durchgeführt. Für Überlassung von Uronsäuren danken wir den oben genannten Herren. Herrn U. EGGMANN danken wir für Mitarbeit im Laboratorium. Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den *Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes* ermöglicht; wir danken bestens für diese Unterstützung.

²⁵) H. L. FRUSH & H. S. ISBELL, J. Research Nat. Bur. Standards **41**, 609 (1948).

²⁶) E. F. JANSEN & R. JANG, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1475 (1946).

²⁷) C. NIEMANN & K. P. LINK, J. biol. Chemistry **104**, 195 (1934).

²⁸) J. K. N. JONES & M. STACEY, J. chem. Soc. **1947**, 1340.

²⁹) P. A. LEVENE & L. C. KREIDER, J. biol. Chemistry **120**, 597 (1937).

³⁰) R. S. TIPSON, J. biol. Chemistry **125**, 341 (1938).

³¹) A. G. OGSTON & J. E. STANIER, Biochem. J. **49**, 591 (1951).

³²) A. JOHANSSON, Svensk Papperstidn. **55**, 280 (1952).

SUMMARY

The acidic decarboxylation of hexuronic acids and some of their derivatives was studied.

Monogalacturonic acid is decarboxylated at a faster rate than polygalacturonic acid. Galacturonides and glucuronides are decarboxylated slower than the corresponding hexuronic acids. 2,3-O-Dimethyl- and 2,3,4-O-trimethylgalacturonic acid are decarboxylated very slowly. Glucuron is decarboxylated slower than galacturonic acid. Derivatives of glucuronic acid which do not lactonize are decarboxylated even faster than galacturonic acid.

The yield of furfural and reductic acid depends on the mineral acid used for the decarboxylation. H_3PO_4 promotes the formation of reductic acid.

Reductic acid and furfural are already formed by treating galacturonic acid under weakly acidic conditions under which arabinose is stable.

A mechanism for the acidic decarboxylation of hexuronic acids is suggested. Hexuronic acids are first dehydrated to a β,γ -unsaturated carbonic acid which decarboxylates quantitatively with the formation of furfural, reductic acid, and unknown condensation products.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

187. Synthese von 5α -Pregnen-(2)-dion-(1,20)¹⁾²⁾

Steroide, 14. Mitteilung³⁾

von **W. Schütt** und **Ch. Tamm**

(20. VIII. 58)

Steroide, die eine Sauerstofffunktion in 1-Stellung tragen, sind in der Natur bisher selten angetroffen worden. Man kennt nur drei derartige Stoffe, nämlich die beiden digitaloiden Lactone (Cardenolide) Ouabagenin⁴⁾ und Acovenosigenin A⁵⁾ sowie Ruscogenin⁶⁾, einen Vertreter der Sapogeninreihe. Weitere 1-oxy-

¹⁾ Aus der Diss. W. SCHÜTT, Basel 1958.

²⁾ Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit war Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung; vgl. W. SCHÜTT & CH. TAMM, *Chemistry & Ind.* **1958**, 42.

³⁾ 13. Mitt.: W. SCHÜTT & CH. TAMM, *Chemistry & Ind.* **1958**, 42.

⁴⁾ C. MANNICH & G. SIEWERT, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, 737 (1942); K. FLOREY & M. EHRENSTEIN, *J. org. Chemistry* **19**, 1174 (1954); R. P. A. SNEEDEN & R. B. TURNER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 130 (1955); CH. TAMM, *Helv.* **38**, 147 (1955); R. TSCHESCHE & G. SNATZKE, *Chem. Ber.* **88**, 1558 (1955); R. B. TURNER & J. A. MESCHINO, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 5130 (1956); CH. TAMM, G. VOLPP & G. BAUMGARTNER, *Helv.* **40**, 1469 (1957); G. VOLPP & CH. TAMM, *Helv.* **40**, 1860 (1957).

⁵⁾ J. V. EUW & T. REICHSTEIN, *Helv.* **33**, 485 (1950); CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **34**, 1224 (1951); W. SCHLEGEL, CH. TAMM & T. REICHSTEIN, *Helv.* **38**, 1013 (1955).

⁶⁾ H. LAPIN & CH. SANNIÉ, *Bull. Soc. chim. France* **1955**, 1552; H. LAPIN, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **244**, 3065 (1957); W. R. BENN, F. COLTON & R. PAPPO, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 3920 (1957); A. L. NUSSBAUM, F. E. CARLON, D. GOULD, E. P. OLIVETO, E. B. HERSHBERG, M. L. GILMORE & W. CHARNEY, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4814 (1957); D. BURN, B. ELLIS & V. PETROW, *J. chem. Soc.* **1958**, 795.