

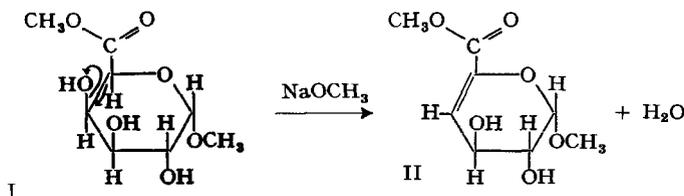
201. Darstellung von α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester¹⁾

von P. Heim und H. Neukom

(30. VI. 62)

$\Delta^{4,5}$ -ungesättigte Uronsäuren bilden sich in Form der entsprechenden ungesättigten Aldobionsäuren beim enzymatischen Abbau von Hyaluronsäure und Chondroitinschwefelsäuren durch bakterielle Mucopolysaccharidasen²⁾. Beim Abbau von Pektinsäure und Alginsäure mit bestimmten Enzymen, welche diese Polyuronsäuren eliminativ spalten³⁾, sind kürzlich ebenfalls die entsprechenden Disaccharide isoliert worden, welche als nicht-reduzierenden Teil eine $\Delta^{4,5}$ -ungesättigte Uronsäure enthielten⁴⁾. Auch beim chemischen Abbau von Pektin mit Lauge oder Puffer (pH 6) ist die Bildung von $\Delta^{4,5}$ -ungesättigten Galakturonsäureoligomeren postuliert worden⁵⁾. Monomere ungesättigte Uronsäurederivate waren bisher unbekannt.

Im folgenden soll eine einfache Methode zur Darstellung von α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -galakturonosid-methylester (II) beschrieben werden. Wird α -Methyl-galakturonosid-methylester (I) mit Na-Methylat in Methanol erhitzt, so tritt Wasserabspaltung ein, wobei sich II bildet. Die β -Elimination der OH-Gruppe findet nur beim Ester statt, nicht aber bei der freien Säure. Die Verbindung II ist nur als Glycosid beständig.



Der ungesättigte Uronsäureester ist mit Pd-Kohle zum entsprechenden 4-Desoxyuronsäureester hydrierbar, der sich mit LiAlH_4 zum Methyl-4-desoxy-glucosid reduzieren lässt. Diese Umwandlung, durch die 4-Desoxyzucker leicht zugänglich werden, soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

¹⁾ Vgl. auch P. HEIM, Diss. ETH Zürich, 1962.

²⁾ A. LINKER, K. MEYER & P. HOFFMANN, *J. biol. Chemistry* **219**, 13 (1956); A. LINKER, P. HOFFMANN, K. MEYER, P. SAMPSON & E. D. KORN, *ibid.* **235**, 3061 (1960); S. SUZUKI, *ibid.* **235**, 3580 (1960); J. LUDOWIEG, B. VENNESLAND & A. DORFMAN, *ibid.* **236**, 336 (1961).

³⁾ P. ALBERSHEIM, H. NEUKOM & H. DEUEL, *Helv.* **43**, 1422 (1960).

⁴⁾ S. HASEGAWA & C. W. NAGEL, *J. biol. Chemistry* **237**, 619 (1962); K. OKAMOTO & J. OZAWA, *Nogaku Kenkyu* **49**, 137 (1962); J. PREISS & G. ASHWELL, *J. biol. Chemistry* **237**, 309 (1962); I. TSUJINO & T. SAITO, *Agric. biol. Chemistry (Japan)* **26**, 115 (1962).

⁵⁾ H. NEUKOM & H. DEUEL, *Zeitschr. Schweiz. Forstv. (Festschrift Prof. Frey-Wyssling)* **30**, 223 (1960); P. ALBERSHEIM, H. NEUKOM & H. DEUEL, *Arch. Biochemistry Biophysics* **90**, 46 (1960).

Experimentelles. - α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester (II). 4,08 g (0,018 Mol) α -Methyl-D-galakturonosid-methylester⁶⁾ wurden mit 30 ml 1,5 N Natriummethylat in Methanol versetzt und 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Es entstand eine gelbliche Lösung, aus der sich ein gelblicher Niederschlag ausschied. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt, mit Ameisensäure neutralisiert und die tiefgelbe bis rötliche Lösung in 200 ml Äther gegossen. Die entstandene voluminöse Fällung von Natriumformiat und dem Natriumsalz des verseiften Ausgangsproduktes wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bei 30° zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, 2,1 g gelblicher Sirup, zeigte papierchromatographisch neben einer kleinen Menge Ausgangsprodukt nur eine einzige Komponente. Zur Reinigung wurde er an einer Al_2O_3 -Kolonne (30 g, Aktivität 1) mit Methanol/Wasser (9:1) chromatographiert. Die Fraktionen, welche KMnO_4 momentan reduzierten, wurden vereinigt, eingedampft und anschliessend im Hochvakuum 4 Tage bei 40° getrocknet. Es wurden 1,8 g der reinen Verbindung als farbloses Öl erhalten (Ausbeute 50%); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +165,8^\circ$ ($c = 1,785$ in Methanol); im UV. ein Maximum bei 235 $\text{m}\mu$; IR.-Spektrum: charakteristische Banden bei 1650–1660 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} (α, β -ungesättigte Ester).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ Ber. C 47,06 H 5,92% M.-Gew. 204,1 Gef. C 47,36 H 5,78% M.-Gew. (RAST) 207,2

Die Substanz wurde in Methanol ozonisiert, wobei als Hauptprodukt Oxalsäure isoliert und identifiziert wurde. Nach Perjodatoxydation und Reaktion mit Thiobarbitursäure entstand ein roter Farbstoff ($\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ m}\mu$ ⁷⁾). Die Substanz gibt mit dem Anthron- und Carbazolreagenz die gleiche Färbung wie Uronsäuren.

Auf WHATMAN-1-Papier wurden folgende Rf-Werte bestimmt (Nachweis auf dem Papier mit KMnO_4 ⁸⁾, Benzidin-Perjodat⁹⁾ oder Hydroxylamin-Ferrichlorid¹⁰⁾): Äthylacetat/Eisessig/Ameisensäure/Wasser (18:3:1:4), Rf = 0,76; Äthylacetat/Pyridin/Eisessig/Wasser (5:5:1:3), Rf = 0,97 und Butanol/Eisessig/Wasser (organische Phase) (5:1:4), Rf = 0,80.

SUMMARY

A simple method for the preparation of an unsaturated galacturonic acid derivative, α -methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galacturonoside-methylester, is described.

Agrikulturchemisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

⁶⁾ J. K. N. JONES & M. STACEY, J. chem. Soc. 1947, 1340.

⁷⁾ A. WEISSBACH & H. HURWITZ, J. biol. Chemistry 234, 705 (1959).

⁸⁾ E. PASCU, T. P. MORA & P. W. KENT, Science 110, 446 (1949).

⁹⁾ D. F. MOWERY, Analyt. Chemistry 29, 1560 (1957).

¹⁰⁾ M. GEE & R. M. MCCREADY, Analyt. Chemistry 29, 257 (1957).