

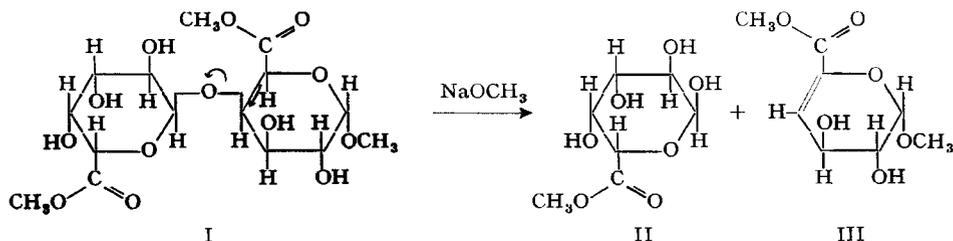
202. Alkalische Spaltung der Glycosidbindung in Methyl-digalakturonosid-dimethylester¹⁾

von P. Heim und H. Neukom

(30. VI. 62)

Die Glycosidbindungen in Oligo- und Polysacchariden sind im allgemeinen sehr alkalistabil, ein alkalischer Abbau dieser Verbindungen erfolgt in der Regel lediglich schrittweise vom reduzierenden Kettenende her²⁾. Ein extrem alkalilabiles Polysaccharid ist hingegen das Pektin (partieller Methylester der Polygalakturonsäure), welches durch Alkali schon in der Kälte in kleine Bruchstücke gespalten wird³⁾. Es wurde dabei angenommen, dass die Spaltungen der Glycosidbindungen in der Kette durch eine β -Elimination (vgl. Formelschema) erfolgt, welche zur Bildung von $\Delta^{4,5}$ -ungesättigten Oligomeren führen müsste.

Beim Abbau von Pektin in wässrigem Alkali bilden sich durch Sekundärreaktionen eine grosse Anzahl weiterer Zersetzungsprodukte¹⁾, so dass die Isolierung von definierten ungesättigten Oligomeren praktisch unmöglich ist. Es wurde daher versucht, mit dem Methyl-digalakturonosid-dimethylester (I), einer Modellsubstanz für Pektin, die eliminative Spaltung der Glycosidbindung zu beweisen. Dabei wurde gefunden⁴⁾, dass eine Spaltung von I mit Na-Methylat in Methanol bereits bei Zimmertemperatur erfolgt. Als Spaltprodukte konnten Galakturonsäuremethylester (II) und α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester (III) sowie die entsprechenden Säuren nachgewiesen werden. Die alkalische Spaltung von I kann daher als β -Elimination formuliert werden:



Auch für den alkalischen Kettenabbau des Pektins darf daher der gleiche, bereits früher³⁾ vorgeschlagene Abbaumechanismus als gesichert gelten.

In geringem Umfange wird die eliminative Spaltung von I und von Pektin auch durch Diazomethan selbst bei -18° hervorgerufen¹⁾. Bei der Veresterung von Pektinsäure mit Diazomethan tritt daher auch bei sehr tiefen Temperaturen stets ein geringer, viskosimetrisch messbarer Abbau ein⁵⁾.

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

²⁾ R. L. WHISTLER & J. N. BEMILLER, Adv. Carbohydrate Chemistry 13, 269 (1958).

³⁾ B. VOLLMERT, Makromol. Chem. 5, 110 (1950); H. NEUKOM & H. DEUEL, Chemistry & Ind. 1958, 683.

⁴⁾ P. HEIM & H. NEUKOM, Helv. 45, 1735 (1962).

Experimenteller Teil

Methyl-digalakturonosid-dimethylester (I) wurde aus Digalakturonsäure⁶⁾ und HCl-Methanol hergestellt und als Sirup erhalten⁷⁾; die Substanz war papierchromatographisch rein und liegt vermutlich als α -Glycosid vor.

Lauf- und Sprühmittel für die papierchromatographische Untersuchung vgl. ⁴⁾.

Spaltung von Methyl-digalakturonosid-dimethylester (I). 0,1 g (I) wurden in 5 ml 1N methanolischer Na-Methylatlösung 24 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen, wobei sich bereits nach ca. 15 Min. eine flockige, weisse Fällung bildete. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit Ameisensäure neutralisiert und die Reaktionsmischung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Die Lösung wurde durch Dowex 50 (H-Form) perkoliert und zur Entfernung der Ameisensäure mehrmals mit Wasser bei 40° am Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und papierchromatographisch untersucht. Das Chromatogramm in Äthylacetat/Eisessig/Ameisensäure/Wasser (18:3:1:4) zeigte schon vor dem Entwickeln zwei dunkle Flecke mit Rf-Werten von 0,76 und 0,6. Beim Entwickeln mit Perjodat-Benzidin wurden diese beiden Substanzen als gelbe Flecke sichtbar. Daneben konnte nicht abgebautes I, II und Galakturonsäure (entstanden durch Verseifung von II) festgestellt werden. Zur weiteren Identifizierung der Substanzen wurden die Abbauprodukte auf WHATMAN-Papier Nr. 31 mit dem erwähnten Laufmittel präparativ getrennt und die Substanzen einzeln mit Methanol eluiert. Der Galakturonsäure-methylester (II) kristallisierte nach dem Eindampfen (Smp. 147°, Misch-Smp. ebenso). Die Substanz mit dem Rf-Wert 0,76 war in allen Eigenschaften (Rf-Werte, UV-Spektrum, Reaktion mit Thiobarbitursäure) identisch mit dem bereits beschriebenen α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid-methylester (III)⁴⁾. Die Substanz mit dem Rf-Wert 0,6 zeigte ebenfalls ungesättigten Charakter, gab aber keine Esterreaktion, sondern reagierte sauer und zeigte ein UV.-Maximum bei 232 m μ . Es dürfte sich demnach um α -Methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galakturonosid handeln.

SUMMARY

Methyl-digalacturonosido-dimethylester is readily cleaved by cold sodium methylate into galacturonic acid-methylester and an unsaturated compound identified as α -methyl- $\Delta^{4,5}$ -D-galacturonosido-methylester.

Agrikulturchemisches Institut der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

⁵⁾ Unveröffentlichte Versuche.

⁶⁾ R. DERUNGS, Diss. ETH Zürich, 1958.

⁷⁾ R. M. MCCREADY & C. G. SEEGMILLER, Arch. Biochemistry Biophysics 50, 440 (1954).

Erratum

Helv. 45, 839 (1962), Abhandlung Nr. 99 von E. HÄRRI, W. LOEFFLER, H. P. SIGG, H. STÄHELIN, CH. STOLL, CH. TAMM & D. WIESINGER; in Tabelle II ist bei Verrucarin A der $[\alpha]_D$ -Wert von + 260° (Chf) in den richtigen Wert von + 206° (Chf) (vgl. Exper. Teil) abzuändern.