

Über Uronsäurepolymere*

Von

O. Schier und E. Waldmann

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 17. Juli 1957)

Es wurden verschiedene Reaktionen von Alginsäure und Pektin untersucht und einfache Verfahren zur Gewinnung von Uronsäuren aus diesen Polymeren entwickelt. Die Darstellung von Uronsäuren ist durch Säureabbau, weniger gut durch Methanolyse der Polymeren möglich. Einige Substitutionsreaktionen (Amidierung, Veresterung) wurden untersucht.

Synthetische Polymere der Uronsäuren wurden durch Kondensation der Uronsäurenlactone oder -ester mit Diaminen erhalten. Diese dunkel gefärbten und sehr unlöslichen Produkte lassen gewisse Schlüsse über den Einfluß der Hydroxylierung auf die Eigenschaften von Polyamiden zu.

A. Natürliche Uronsäurepolymere

Die in der Natur vorkommenden Polymeren der Uronsäuren sind Substanzen, welche die Uronsäuren in meist 1,4-glycosidischer Verknüpfung enthalten. Es handelt sich dabei vor allem um Pektin, das zu zirka 85% aus Polygalacturonsäure besteht, und um das Algenpolysaccharid Alginsäure, eine Polymannuronsäure. Wir haben das Verhalten dieser Substanzen bei verschiedenen chemischen Reaktionen untersucht.

Säureabbau

Der Abbau der Uronsäurepolymeren durch Säuren ist wiederholt beschrieben worden. Wir haben den Abbau von Pektin und Alginsäure zu Galacturonsäure bzw. Mannuronsäure unter wechselnden Bedingungen untersucht. Es verlaufen dabei 3 Prozesse nebeneinander: die Hydrolyse der Polymeren bis zu monomeren Uronsäuren, die irreversible Zersetzung

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet.

zu Furfurol, Reduktinsäure, Kohlendioxyd, Kohle usw. und die Rekombination niedriger Polymerer und des Monomeren.

Heyns und *Graefe*¹ hydrolysierten oxydierte Stärke (Polyglucuronsäure) mit verdünnter Salzsäure bei 155°. Nach unseren Ergebnissen ist diese Temperatur für Alginsäure und Pektin zu hoch, man erhält jedoch angemessene Ausbeuten bei zirka 130°.

*Spoehr*² beschrieb den Abbau von Alginsäure durch Kochen mit 90%iger Ameisensäure. Nach unseren Ergebnissen läßt sich das Verfahren auch auf Pektin anwenden.

Wir haben festgestellt, daß trotz gegenteiliger Annahme² auch die Ameisensäure decarboxylierend wirkt. Dies gilt für Temperaturen um 100° und noch viel mehr für höhere Temperaturen. Eine Druckhydrolyse lieferte daher keine brauchbaren Ausbeuten. Die Kochdauer soll 10 Stdn. nicht überschreiten: nach Durchlaufen eines Minimums nimmt nämlich die vorhandene Menge an wasserunlöslichen Produkten wieder zu. Die Unlöslichkeit beruht nur zum Teil auf einer Formylierung, denn auch nach Einwirkung von Natronlauge unter teilweiser Lösung fallen die Stoffe in saurem Medium wieder aus. Die Reversion zu höhermolekularen Produkten scheint daher bei längeren Reaktionszeiten eine bedeutende Rolle zu spielen.

Der Ersatz der Ameisensäure durch Essigsäure ist nicht möglich, weil diese für eine Hydrolyse zu schwach ist. Nach 20stünd. Kochen waren noch 70% der eingesetzten Alginsäure ungelöst, nach 120 Stdn. noch 50%.

Die tatsächlich angewandten Bedingungen sind ein Kompromiß zwischen den einander entgegenwirkenden Reaktionen aus Polymeren-Hydrolyse, Zersetzung und Reversion. Es gelingt, Uronsäureausbeuten von 15 bis 30%, bezogen auf den Uronsäuregehalt des Polymeren, zu erhalten. Man kann die am Ende der Reaktion abfiltrierten, teilweise abgebauten Polymeren noch einmal einer analogen Hydrolyse unterwerfen und so die Ausbeuten etwas verbessern.

Infolge der Zersetzlichkeit der Uronsäuren ist das rasche Aufarbeiten von Reaktionsprodukten ratsam.

Methanolyse

Noch stärker als bei dem Abbau mit wäßrigen Säuren zeigt sich die Stabilität der glycosidischen Bindung bei der Methanolyse. Polygalacturonsäure wird durch 66stünd. Kochen mit 5%iger methanolischer Salzsäure kaum abgebaut, so daß zwei Drittel der Substanz als glycosidierter Polygalacturonsäure-methylester isolierbar sind³.

¹ *K. Heyns* und *G. Graefe*, Chem. Ber. **86**, 646 (1953).

² *H. A. Spoehr*, Arch. Biochemistry **14**, 153 (1947).

³ *G. H. Beavan* und *J. K. N. Jones*, J. Chem. Soc. London **1947**, 1218.

Wir konnten feststellen, daß Pektin und Alginsäure durch 0,5%ige methanolische Salzsäure bei 145 bis 160° abgebaut werden können. Die Methanolyse ist erst bei Temperaturen oberhalb 140° nennenswert, sofern man nicht tagelang erhitzt; oberhalb 165° kommt es bereits zu merklicher Decarboxylierung.

Bei der Methanolyse der Uronsäurepolymeren entstehen Methylester-methylglyceuronoside. Es gelang nicht, diese Substanzen aus dem Reaktionsgemisch in kristalliner Form zu isolieren. Bei Mannuronsäure bildet selbst die reine Verbindung einen Sirup. Hydrolysiert man die neutralen Sirupe, welche man nach der Methanolyse erhält, so gelangt man zu den freien Uronsäuren, die in kristallisierter Form isoliert werden konnten.

Die Gesamtausbeute der Uronsäurenmethanolyse beträgt höchstens 10% kristallisierte Uronsäure; ein geeigneter Weg zur Gewinnung von Uronsäuren ist die Methanolyse im Vergleich zum Säureabbau daher nicht. Der Grund liegt in der schlechten Hydrolysierbarkeit der glycosidischen Bindung, die Reaktionsbedingungen notwendig macht, bei denen die Uronsäuren stark zersetzt werden. Während die Glycosidspaltung bei einfachen Kohlenhydraten noch einen leicht verlaufenden Prozeß darstellt, wird sie bei Glyceuronosiden durch den Einfluß der Carboxylgruppe sehr schwierig⁴. Wir haben zur Klärung dieser Frage auch die Entglycosidierung von reinem Methyl-D-mannuronosido-methylester untersucht. Auch hier konnte nur eine Ausbeute von 25 bis 30% kristallisiertem D-Mannuron-säurelacton erhalten werden.

Danilow und *Rasstorqujewa*⁷ haben ebenfalls die Methanolyse von Alginsäure untersucht. Sie kochten Alginsäure 9 Tage lang je 10 Stdn. mit 3%iger methanolischer Salzsäure, wobei die Hälfte des Polymeren in Lösung ging und hydrolysierten den anfallenden Sirup durch 8stünd. Kochen mit 4%iger Salzsäure. Die Entfernung der enthaltenen niederen Mannuronsäurepolymeren wollen sie durch Zusatz von 10 bis 15 cem Methanol auf 100 cem wäßrige Lösung der Bariumsalze der Mannuronsäuren erzielt haben. Nach unseren Erfahrungen ist dies jedoch nicht möglich und das in einer Ausbeute von 90% erhaltene und von den Autoren als Bariummannuronat angesprochene Produkt ist tatsächlich ein

⁴ Die Glycosidspaltung ist ein von den umgebenden Gruppen stark beeinflusster Prozeß. 2-Desoxy-methylglycoside sind 20mal leichter spaltbar als in 2-Stellung hydroxylierte Substanzen⁵. Nucleophile Gruppen in 2-Stellung erhöhen immer die Widerstandsfähigkeit gegen eine Hydrolyse. Kommt noch eine Carboxylgruppe im Molekül hinzu, so kann die Säurespaltung überhaupt unmöglich werden⁶.

⁵ G. N. Richards, Chem. and Ind. 1955, 1218.

⁶ K. Heyns und H. Paulsen, Chem. Ber. 88, 188 (1955).

⁷ S. N. Danilow und L. I. Rasstorqujewa, Zhur. Obsheci Khim. 25, 1590 (1955); ref. Chem. Zbl. 1956, 6978.

Gemenge von Bariummannuronat mit niederen und höheren Bariumpolymannuronaten. Im übrigen zeigt die von uns erstmalig durchgeführte Säurespaltung von reinem Methyl-D-mannuronosidmethylester (Ausbeute 25 bis 30% Uronsäure), daß man bei der doppelten Entglycosidierung, welche die Alginsäuremethanolyse schließlich darstellt, kaum gute Ausbeuten erzielen kann. Auch für die Entglycosidierung von Methylmannuronosid werden in der Literatur nur Ausbeuten von 5 bis 10%⁸ bzw. 28%⁹ genannt.

Umsetzungen

Umsetzungen mit Uronsäurepolymeren erfolgen analog dem Verhalten zahlreicher anderer Polymeren zumeist nur topochemisch.

Die Reaktion von Estern der Polymeren mit Diaminen verläuft unter Amidierung. Wir haben hierzu den Propylenglykolester der Alginsäure bzw. Pektin (zu 75% verestert) 8 Stdn. lang mit einer alkoholischen Lösung von Hexamethyldiamin gekocht. Für eine Aminogruppe pro Carboxyl Polyglyceuronsäure errechnet sich ein Wert von 6,5% N, für zwei Aminogruppen pro Carboxyl von 10,2% N. Bei Reaktion mit Diaminüberschuß liefert Pektin ein Produkt mit 10,75% N, Alginsäurepropylenglykolester ein Produkt mit 5,66% N nach dem Waschen des wasserunlöslichen Reaktionsrückstandes mit Säure. Bei Reaktion mit der halben molaren Menge Diamin pro Kettenglied des Alginsäureesters wurde ein Stickstoffgehalt von 4,05% N festgestellt. Die erhaltenen Produkte sind wasser- und säureunlöslich. Eine homogene Umsetzung (Lösung des Pektins in Formamid) führt zu anders gearteten löslichen Substanzen¹⁰.

Die Veresterung mit Diazomethan¹¹ ist abhängig vom Zustand des verwendeten Polymeren. Die Einwirkung von Diazomethan auf eine in Äther suspendierte trockene Alginsäure liefert ein Produkt, das nur ein Drittel der Carboxylgruppen verestert hat. Bei vorhergehender Quellung der Alginsäure in Wasser kann jedoch eine praktisch vollständige Veresterung erzielt werden.

B. Synthetische Uronsäurepolymere

(Polykondensate mit Diaminen)

Uronsäurelactone und Uronsäureester besitzen zwei funktionelle Gruppen, welche zur Reaktion mit Aminen befähigt sind. Es entstehen dabei einerseits Glycuronosylamine durch Reaktion mit der Aldehyd-

⁸ R. G. Ault, W. N. Haworth und E. L. Hirst, J. Chem. Soc. London 1935, 517.

⁹ C. A. Marsh, J. Chem. Soc. London 1952, 1578.

¹⁰ E. Stutz und H. Deuel, Helv. Chim. Acta 38, 1757 (1955).

¹¹ F. Micheel und E. Millé, Z. physiol. Chem. 293, 121 (1955).

gruppe, andererseits Amide durch Umsetzung mit der Lacton- bzw. Estergruppierung.

Wir haben die Reaktion von Diaminen mit Uronsäuren untersucht und dabei höhermolekulare unlösliche Kondensate erhalten. Die Kondensationen wurden an Glucuronsäurelacton, Galacturonsäuremethylester und Mannuronsäurelacton mit Äthylendiamin, Tetramethyldiamin und Hexamethyldiamin durchgeführt. Beim Kochen von jeweils 0,01 Mol Uronsäurelacton bzw. -ester und wenig mehr als 0,01 Mol Diamin in wasserfreiem Methanol erhält man das Reaktionsprodukt als braunen bis schwarzen Niederschlag. Am schnellsten reagieren Glucuronsäurelacton und Galacturonsäuremethylester, bei den Diaminen das am stärksten basische Hexamethyldiamin. Da ferner Glucuronsäurelacton langsamer unter Polymerenfällung reagiert als der entsprechende Methylester, darf man die Lactongruppe als den die Geschwindigkeit der Kondensation bestimmenden Faktor ansprechen. Je nach den Reaktionspartnern dauert die Reaktion 1 bis 25 Stdn., die längste Zeit beanspruchen Mannuronsäurelacton und Äthylendiamin.

Die Polykondensate sind braun bis schwarz gefärbte Pulver, die sich ohne zu schmelzen oberhalb 200° zersetzen. Sie sind unlöslich in Wasser und allen geprüften organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Äther, Dioxan, Chlorkohlenwasserstoffe, Benzin, Äthylacetat, Benzol), aber auch in Polyamidlösern, wie Phenolen, Formamid, Ameisensäure und Schwefelsäure. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Kondensat auch nach Tagen kaum gequollen. Andere konzentrierte Säuren und kalte Laugen lösen nicht, in der Hitze wird das Kondensat zersetzt. Acetylierung und Nitrierung führten nicht zu definierten Produkten.

Wir haben das Molekulargewicht unter Annahme einer linearen Struktur nach der Methode der Endgruppenbestimmung mit 1800 bis 2600 ermittelt. Zu ähnlichen Resultaten gelangt man, wenn man unter derselben Annahme den gefundenen Gesamtstickstoff als Berechnungsgrundlage benützt. Das relativ niedrige Molekulargewicht ist durch den baldigen Abbruch der Reaktion (Fällung) und die tiefe Temperatur erklärlich. Auch beim Kochen von Adipinsäure-dimethylester mit Hexamethyldiamin in der bei Uronsäuren beschriebenen Weise haben wir nur wasser- und alkohollösliche, um 100 bis 120° erweichende Kondensate von stark basischer Reaktion gefunden.

Die Polykondensation zwischen Uronsäuren und Diaminen ist eine nur begrenzt reversible Reaktion infolge der Ausfällung des Kondensates nach Erreichen eines bestimmten Molekulargewichtes. Unterbricht man die Reaktion vor ihrem vollständigen Ablauf, so erhält man mehrere Fraktionen, in denen das Molekulargewicht parallel zum Stickstoffgehalt ansteigt. Arbeitet man dagegen mit großem Diaminüberschuß, so kommt es nicht zur Ausfällung eines Kondensates.

Die Kondensation läßt sich auch zweistufig durchführen, wenn man die Aldehydgruppe durch Aceton substituiert, zunächst die Carboxylgruppe amidiert und nach Wiederabspaltung des Isopropylidenrestes die Reaktion mit der Aldehydgruppe durchführt. Das erhaltene Polykondensat gleicht dem bei einstufiger Reaktion erhaltenen. Wir haben für diese Umsetzung erstmals den 1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-D-galacturonsäure-methylester dargestellt.

Bemerkenswert ist die außerordentliche Unlöslichkeit dieser Produkte. Sie gleichen damit in gewissem Grade dem Chitin, wobei sie jedoch infolge ihrer hydrophoben Aminkomponente anscheinend schon bei niedrigem Molekulargewicht geringe Neigung zur Lösung zeigen. Die Unschmelzbarkeit dieser Stoffe ist verständlich, da bereits die Cellose bei 265° schmilzt, einer Temperatur, bei der sich die nicht so stabilen Aminokondensate bereits längst zersetzt haben.

Schlüsse über die Beschaffenheit hydroxylierter Polykondensate vom Nylontyp sind in diesem Zusammenhang möglich.

Experimenteller Teil

Natürliche Uronsäurepolymere

Hydrolyse von Uronsäurepolymeren mit Salzsäure

Galacturonsäure: 50 g Pektin und 600 ccm 1%ige Salzsäure werden unter guter Rührung im Autoklaven 60 Min. auf 130° erhitzt. Man kühlt ab und filtriert von wenig Kohle. Aus dem gelben Hydrolysat wird die Salzsäure mit der berechneten Menge Anionenaustauscher entfernt und das Filtrat im Vak. zu einem dicken Sirup eingedampft. Man löst in 75 ccm Alkohol-Wasser (1:1), setzt 75 ccm Alkohol zu, filtriert und kocht kurz mit Aktivkohle auf. Die Kohle wird abfiltriert, das Filtrat im Vak. zu einem Sirup eingedampft. Ist der Sirup noch stärker gefärbt, so wiederholt man die Reinigung mit wenig Aktivkohle in wäßr. Lösung oder reibt mit etwas kaltem Butanol an. Man löst schließlich in heißem Äthylalkohol und läßt zuerst bei 20°, später bei 0° kristallisieren. Ausbeute 10 g Galacturonsäure-hydrat, Schmp. 124°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +53^{\circ}$ (Wasser, $c = 1$).

Mannuronsäure: 50 g Alginsäure und 600 ccm 1,5%ige Salzsäure werden unter guter Rührung 60 Min. auf 130° erhitzt. Man kühlt ab und filtriert von Kohle und ungelösten Polymeren. Aus dem braungelben Hydrolysat wird die Salzsäure mit der berechneten Menge Anionenaustauscher entfernt und das Filtrat im Vak. zu einem dicken Honig eingedampft. Man reibt mit wenig absol. Äthylalkohol an, bis ein hellbraunes Pulver zurückbleibt, das abfiltriert wird. Das Filtrat liefert beim Eindampfen einen Sirup, aus dem durch analoges Anreiben noch weitere Festsubstanz gewonnen wird. Das feste Pulver wird 5mal mit insgesamt 750 ccm absol. Alkohol ausgekocht und das Filtrat im Vak. zur Trockene gedampft. Der feste kristalline Rückstand wird aus Alkohol umkristallisiert. 8 bis 10 g Mannuronsäurelacton, stabile Modifikation mit Schmp. 190 bis 194° (Zers.), $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +92^{\circ}$ (Wasser, $c = 1$).

Hydrolyse von Uronsäurepolymeren mit Ameisensäure

Galacturonsäure: 50 g Pektin und 750 ccm käufliche 85%ige Ameisensäure werden 10 Stdn. am Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß durch ein Faltenfilter und destilliert die Ameisensäure durch allmähliche Anlegung eines Vak. ab. Der Rückstand wird mit 100 ccm Alkohol versetzt, dieser im Vak. abdestilliert und nach erneutem Zusatz von 100 ccm Alkohol die Destillation wiederholt. Der erhaltene Sirup wird so aufgearbeitet, wie es bei der Salzsäurehydrolyse beschrieben wurde. Ausbeute 10 g Galacturonsäure-hydrat.

Mannuronsäure: Die Hydrolyse der Alginsäure erfolgt wie oben am Pektin beschrieben, die Aufarbeitung des Sirups wie im Falle der Salzsäurehydrolyse. Ausbeute 8 bis 10 g Mannuronsäurelacton.

Methanolyse von Alginsäure

50 g trockene Alginsäure werden mit 600 ccm 0,5%iger absol. methanol. Salzsäure 5 Stdn. bei 160° gerührt (Autoklav mit Silbereinsatz), danach heiß filtriert und aus der Lösung die Salzsäure durch einen Anionenaustauscher entfernt.

Man dampft im Vak. zu einem braunen Sirup ein, den man mit 500 ccm 2%iger Schwefelsäure 8 Stdn., zuletzt mit etwas Aktivkohle, kocht und heiß filtriert.

Das saure Hydrolysat kann nach zwei annähernd gleichwertigen Methoden aufgearbeitet werden:

a) Die Schwefelsäure wird mit der berechneten Menge Anionenaustauscher entfernt und das Eluat im Vak. zur Trockene gedampft. Man reibt mit wenig kaltem wasserfreiem Äthylalkohol an, bis unter Lösung schwarzer Schmierer ein bräunliches Pulver verbleibt, das aus Mannuronsäurelacton und höheren Polymeren besteht. Dieser Rückstand wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Beim Eindampfen der alkohol. Lösung im Vak. erhält man rohes Mannuronsäurelacton, das man aus Alkohol umkristallisiert.

b) Man neutralisiert mit einem geringen Überschuß von Bariumcarbonat und filtriert durch ein gehärtetes Filter. Das Filtrat wird auf zirka 20 ccm eingedampft. Man versetzt unter Rühren allmählich mit 10 ccm Methanol: der entstehende Niederschlag besteht überwiegend aus polymeren Uronsäuren. Diese Fällung wird einmal wiederholt. — Das zur Trockene gedampfte Filtrat wird mit absol. Methanol angerieben und 10 Stdn. bei 0° stehen gelassen. Das danach abfiltrierte Salz der Mannuronsäure (Bariummannuronat) ist hygroskopisch. Man löst in Wasser, setzt durch einen Kationenaustauscher die Säure in Freiheit, dampft zur Trockene und kristallisiert aus Äthanol um. Ausbeute 5 bis 8% Mannuronsäurelacton.

Methanolyse von Pektin

50 g trockenes Apfelpektin werden mit 600 ccm 0,5%iger methanol. Salzsäure 5 Stdn. bei 160° gerührt (Autoklav mit Silbereinsatz), heiß filtriert und aus der Lösung der Chlorwasserstoff durch einen Anionenaustauscher entfernt.

Man dampft im Vak. auf zirka 40 g eines dünnflüssigen braunen Sirups ein. Der Sirup wird mit 500 ml 2%iger Schwefelsäure 8 Stdn., zuletzt mit etwas Aktivkohle, gekocht und filtriert. Man entfernt die Schwefelsäure mit der berechneten Menge Anionenaustauscher und dampft das Eluat auf ein kleines Volumen ein.

Man versetzt mit derselben Menge Äthanol zur Fällung von Polymeren, filtriert, dampft im Vak. ein und löst in 75%igem Äthanol, filtriert von ungelöster Substanz ab und dampft im Vak. zur Trockene. Es wird aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute 8% Galacturonsäure-hydrat.

α -Methyl-D-mannuronosido-methylester

4 g Mannuronsäurelacton und 150 ccm Methanol wurden in Gegenwart eines Kationenaustauschers 40 Stdn. am Rückfluß gekocht. Der Austauscher wurde abfiltriert, die Lösung mit Aktivkohle entfärbt und im Vak. eingedampft. Alle Versuche, den erhaltenen leicht beweglichen Sirup zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos.

Ausbeute 3,55 g, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +82,5^{\circ}$ (Wasser, $c = 1,8$), $70,5^{\circ}$ (Äthylalkohol, $c = 8$), 27,8% OCH_3 (ber. 27,9%).

*Edington, Hirst und Percival*¹² stellten dieselbe Verbindung aus Methyl-2,3,4-tribenzoyl-mannuronosido-methylester her. Sie erhielten ebenfalls nur einen nicht kristallisierenden Sirup mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +80^{\circ}$.

Säureabbau vorstehender Verbindung

3,55 g α -Methyl-d-mannuronosido-methylester wurden mit 50 ccm 4%iger Salzsäure 8 Stdn. am kochenden Wasserbad erhitzt. Hierauf wurde im Vak. zu einem braunen Sirup eingedampft (ein vorhergehendes Entfernen der Salzsäure verbessert die Ausbeute nicht), aus dem durch Anreiben mit wasserfreiem Alkohol 1,3 g rohes Mannuronsäurelacton als hellbraunes Pulver isoliert werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man 1,1 g reines Mannuronsäurelacton, Schmp. 194° (Zers.).

Amidierung

35 g lufttrockener Alginsäure-propylenglykolester wurden mit einer Lösung von 10 g Hexamethyldiamin in 200 ccm Äthylalkohol unter Rührung 8 Stdn. am Wasserbad gekocht. Nach dieser Zeit wurde filtriert und nacheinander mit Wasser, verd. Salzsäure und wieder mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Man erhält 16 g eines wasser- und säureunlöslichen gelben Pulvers, das beim Kochen mit Natronlauge unter Entweichen aminartig riechender Gase zu einer braunroten Lösung abgebaut wird. Analyse: 4,05% N.

Dieselbe Amidierung, jedoch mit 30 g Hexamethyldiamin, führt zu einem ganz ähnlichen Produkt, jedoch mit 5,66% N.

Die mit einem großen Überschuß von Hexamethyldiamin analog durchgeführte Amidierung des Pektins liefert ein tiefschwarzes, wasser- und säureunlösliches Produkt mit 10,75% N. Der gegenüber Alginsäure hohe N-Gehalt ist wahrscheinlich durch die Mitreaktion der im Pektin enthaltenen Galaktane und Arabane bedingt.

Veresterung

30 g trockene Alginsäure wurden allmählich mit 450 ccm äther. Diazomethanolösung bis zu bleibender Gelbfärbung versetzt und hierauf 12 Stdn.

¹² R. A. Edington, E. L. Hirst und E. E. Percival, J. Chem. Soc. London 1955, 2281.

bei -5° stehen gelassen. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. Methoxylgehalt 5,6%.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Alginsäure vorher mit Wasser 24 Stdn. lang zu einer voluminösen Gallerte gequollen. Das Wasser wurde mit Alkohol und hierauf der Alkohol mit trockenem Äther verdrängt und die so erhaltene gequollene Alginsäure wie oben behandelt. Methoxylgehalt 14,7% (berechnet 16,3%).

Synthetische Uronsäurepolymere

Durchführung der Kondensation

1,76 g D-Glucuronsäurelacton wurden in 40 cm wasserfreiem Methanol bis zur Lösung am Rückfluß gekocht. Hierauf wurde eine Lösung von 1,16 g Hexamethyldiamin in 10 cm Methanol zugesetzt und weiter am Rückfluß gekocht. Nach 10 bis 15 Min. beginnt die Fällung des Kondensates. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit Methanol, Wasser, verd. Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen.

Ausbeute 2,4 g dunkelbraunes Pulver. Analyse: 52,12% C, 8,01% H, 10,95% N.

Die Stickstoffbestimmung der Polykondensate gab folgende Werte:

Polykondensat von D-Glucuronsäurelacton mit Äthylendiamin 13,90% N, mit Tetramethyldiamin 12,33% N, mit Hexamethyldiamin 10,95% N; Polykondensat von D-Mannuronsäurelacton mit Äthylendiamin 14,04% N, mit Hexamethyldiamin 11,59% N.

Zwischenstufen der Kondensation

D-Glucuronsäurelacton wurde in der beschriebenen Weise 20 Stdn. mit Äthylendiamin gekocht. Danach wurden isoliert:

a) Zirka 45% als schwarzbraunes unlösliches Polymeres durch Abfiltrieren und Waschen des Niederschlages mit Wasser und verd. Salzsäure, 13,90% N.

b) Zirka 10% als wasserlöslicher, hygroskopischer Sirup im Wasser des Polymeren a, unlöslich in Alkohol, 11,67% N.

c) Zirka 5% als wasserlösliches Produkt beim Waschen des Polymeren a mit verd. Salzsäure, beim Eindampfen zersetzt, nicht analysiert.

d) Zirka 40% als gelber, hygroskopischer Niederschlag auf Zusatz des 10fachen Volumens Äther zum alkohol. Filtrat nach Abfiltrieren von a, 12,64% N.

Kondensation mit großem Diaminüberschuß

D-Glucuronsäurelacton wurde mit der 5fachen mol. Menge Hexamethyldiamin 24 Stdn. am Rückfluß gekocht, ohne daß eine Fällung eintrat. Auf Zusatz des 10fachen Volumens Äther zur kalten Lösung wurde ein hellbrauner, hygroskopischer und nicht schmelzbarer Sirup erhalten, der beim Lösen in heißem Methanol im Laufe mehrerer Stdn. zu einem in allen geprüften Lösungsmitteln unlöslichen Produkt kondensierte, 13,26% N.

1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-D-galacturonsäure-hydrat

5 g D-Galacturonsäure, 300 cm trockenes Aceton und 1 cm konz. Schwefelsäure wurden 24 Stdn. bei 20° geschüttelt, wobei die Galacturonsäure unter Acetonierung in Lösung ging. Hierauf wurde mit der berechneten Menge Anionenaustauscher versetzt (ein Überschuß würde nicht nur Sulfat-,

sondern auch Galacturonationen entfernen) und filtriert. Die Lösung wurde im Vak. zu einer festen Masse eingedampft, die beim Anreiben mit Chloroform in Nadeln kristallisierte. Es wurde einmal aus Chloroform umkristallisiert.

Ausbeute 5,4 g (90%), Schmp. 158°, $[\alpha]_D^{20} = -80^\circ$ (Chloroform, $c = 1$).

Dieselbe Verbindung erhielten *Edington* und *Percival*¹³ durch Oxydation von 1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactose.

1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-D-galacturonsäure-methylester

5,4 g der vorhergehenden Verbindung wurden in 30 ccm Äther aufgeschlämmt und mit einer äther. Diazomethanlösung bis zu bleibender Gelbfärbung versetzt. Unter Veresterung geht die Substanz nach kurzer Zeit in Lösung. Nach 1stünd. Stehen bei 20° wurde von wenig Polymethylen abfiltriert und im Vak. eingedampft. Das erhaltene gelbe Öl wurde mehrmals mit Wasser ausgewaschen.

Ausbeute 4,5 g gelbes Öl, $[\alpha]_D^{20} = -67^\circ$ (Alkohol, $c = 2,25$), 11,2% OCH₃ (ber. 11,1% OCH₃), reagiert neutral, fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol.

Polymerenbildung über Diisopropyliden-galacturonsäureester

4,5 g 1,2;3,4-Di-O-isopropyliden-D-galacturonsäure-methylester wurden mit 0,9 g Hexamethyldiamin (1 Mol Diamin auf 2 Mol Ester) in 50 ccm Methanol 8 Stdn. am Rückfluß gekocht und die Lösung im Vak. zu einem gelblichen Sirup ($[\alpha]_D^{20} = -73^\circ$ in Alkohol, $c = 1$) eingedampft. Der Sirup wurde zur Abspaltung der Isopropylidengruppen 3 Tage bei 20° mit 2%iger Salzsäure stehen gelassen, die erhaltene Lösung mit einem Anionenaustauscher säurefrei gemacht und im Vak. eingedampft. Im erhaltenen sirupösen und neutralen Rückstand ließen sich nur sehr geringe Mengen nicht umgesetzter Methylester nachweisen.

0,5 g des Rückstandes wurden in 20 ccm Methanol am Rückfluß gekocht und in Abständen von 30 Min. je 0,02 g Hexamethyldiamin in 1 ccm Methanol (insgesamt 0,1 g Diamin) zugesetzt. Es konnten 0,24 g dunkelbraunes Polymer mit den früher beschriebenen Eigenschaften isoliert werden; 10,90% N.

¹³ R. A. Edington und E. E. Percival, J. Chem. Soc. London 1953, 2473.