

Alkalische Hydrolyse einiger methylierter Kohlehydrate

Von

A. Wacek und W. Puchwein*

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
und dem Institut für Holzchemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. Januar 1965)

Es wird der zeitliche Verlauf der Methanolabspaltung durch alkalische Hydrolyse bei allen Monomethyl-D-glucosen und bei 4-Methyl-D-glucuronsäure untersucht.

Rate and time dependence of cleavage of the methoxyl group by alkaline hydrolysis of all monomethyl-D-glucoses and of 4-methyl-D-glucuronic acid is investigated.

Vor längerer Zeit war an einer Modells substanz, der 3-Methylglucose, die Stabilität der Methoxylgruppe gegen milde alkalische Hydrolyse untersucht worden¹. Im Gegensatz zu phenolischen Methyläthern, die sich als resistent erwiesen, wurde Methoxyl aus diesem Kohlehydrat nach einiger Zeit quantitativ als Methanol abgespalten. Später² wurde gefunden, daß auch bei etlichen phenolischen Methyläthern, abhängig von weiteren Substituenten am aromatischen Kern, eine, wenn auch beschränkte, Hydrolysierbarkeit auftritt.

Das im Kohlehydrat-Anteil des Holzes vorhandene Methoxyl ist wohl zur Gänze oder zum größten Teil an Glucuronsäure gebunden. Bei der Abhängigkeit der Hydrolysierbarkeit von der Konstitution des Gesamtmoleküls war es daher fraglich, ob die seinerzeit von uns gewählte 3-Methylglucose auch als typisches Modell für andere methylierte Kohlehydrate, insbesondere für die 4-Methylglucuronsäure gelten kann.

* Frau Prof. Dr. *Erika Cremer* zum Geburtstag gewidmet.

¹ *A. Wacek, F. Zeisler und P. Rieglmayer*, Mh. Chem. **85**, 499 (1954).

² *A. Wacek und H. Kesselring*, Mh. Chem. **93**, 141, 348 (1962).

Wir untersuchten daher alle Monomethyläther der Glucose auf ihr Verhalten bei Kochung mit 0,75proz. und 10proz. NaOH nicht nur in bezug auf das Endergebnis sondern auch auf den zeitlichen Verlauf der Methanolabspaltung. Ebenso wurde 4-Methylglucuronsäure, für die wir mittlerweile eine Synthese ausgearbeitet hatten³, der gleichen Behandlung unterworfen.

Sämtliche Monomethyläther spalten dabei Methylalkohol ab und zwar die 3- und die 4-Methylglucose innerhalb von 8 bis 10 Stunden quantitativ, ebenso die 4-Methylglucuronsäure. Bei der 2-, der 5- und der 6-Methylglucose verläuft die Abspaltung zwar weitgehend, aber langsamer und ist auch nach 24 Stunden noch nicht quantitativ (70—90%).

Die 1-Methylglucose (α -Methylglucosid) und die 1,2-Isopropyliden-5-methylglucofuranose werden nicht hydrolysiert. Ist die glucosidische Gruppe geschützt, findet also offenbar der sonst von dort einsetzende Abbau des Gesamtmoleküls nicht statt und damit auch keine Methanolabspaltung.

In der Wirksamkeit von 0,75proz. und 10proz. NaOH konnte kein wesentlicher Unterschied festgestellt werden.

Die Abspaltung des Methanols verläuft bei der 4-Methylglucuronsäure vielleicht ein wenig rascher als bei der 4-Methylglucose.

Eine vergleichsweise durchgeführte saure Hydrolyse bei der 3-Methylglucose, die mit 1,2proz. und 12,5proz. siedender Schwefelsäure angesetzt wurde, ergab keine oder nur geringe Methanolabspaltung.

In der nachfolgenden Tab. 1 sind die für die einzelnen Monomethylglucosen und die 4-Methylglucuronsäure nach bestimmten Zeitabständen

Tabelle 1

A = 3-Methylglucose, B = 4-Methylglucose, C = 4-Methylglucuronsäure, D = 2-Methylglucose, E = 5-Methylglucose, F = 6-Methylglucose.
% OCH₃: ber. für Monomethylglucosen 15,98; für 4-Methylglucuronsäure 14,91

Behandlungsdauer in Stdn. (N ₂ -Atmosphäre)	Badtemp. 100 ± 2°C	% abgespaltenes OCH ₃					
		A	B	C	D	E	F
2		6,35	9,48	10,30	3,30	5,29	5,62
4		10,75	13,11	12,70	7,80	8,57	9,47
8		14,30	15,17	14,45	12,00	10,53	11,69
16		15,52	15,74	14,91	13,55	11,03	12,34
24		15,90	15,80	14,95	13,90	11,17	12,45
		Abspaltung in % des Gesamtmethoxyls nach 24 Stdn. *					
		99,75	99,62	99,80	87,59	70,92	77,76

* Bezogen auf den experimentell bestimmten OCH₃-Gehalt der Substanzen.

³ A. Wacek, F. Leitinger und P. Hochbahn, Mh. Chem. **90**, 562 (1959).

gefundenen Werte angegeben, im Kurvenschaubild (Abb. 1) sind die Zeit—Abspaltungskurven aller Substanzen eingetragen.

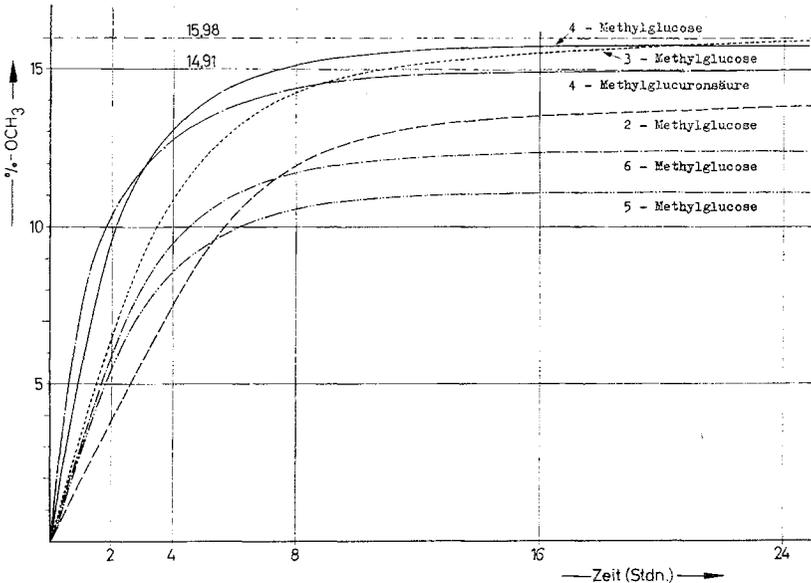


Abb. 1. Zeitlicher Verlauf der OCH_3 -Abspaltung bei alkalischer Hydrolyse von Monomethylglucosen

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Monomethylglucosen erfolgte nach Literaturangaben: 2-Methylglucose^{4, 5}, 3-Methylglucose⁶, 4-Methylglucose und 4-Methylglucuronsäure³, 6-Methylglucose^{7, 8}.

Für die 1,2-Isopropyliden-5-methylglucofuranose und die 5-Methylglucofuranose wurde eine von *J. K. N. Jones*⁹ angegebene Synthese verwendet, die am hiesigen Institut nachgearbeitet und ausgebaut wurde¹⁰.

Die Reinheit der Substanzen wurde durch Schmelzpunkt und Drehwert und die Einheitlichkeit auch noch papierchromatographisch überprüft.

Der Gesamtmethoxygehalt wurde nach *Vieböck—Schwappach* bestimmt: Gef. für: 2-Methylglucose 15,87%, 3-Methylglucose 15,94%, 4-Methylglucose 15,86%, 5-Methylglucose 15,75%, 6-Methylglucose 16,01%. (Ber. für Monomethylglucose: 15,98%.)

4-Methylglucuronsäure 14,98%. (Ber. 14,91%.)

Bei 4- und 5-Methylglucose und der 4-Methylglucuronsäure, die nicht kristallisieren und nur als dickflüssiger Syrup erhalten werden, wurde die

⁴ *J. E. Hodge* und *C. E. Rist*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 1498 (1952).

⁵ *A. Klemmer*, *Chem. Ber.* **96**, 634 (1963).

⁶ *O. Th. Schmidt* und *A. Simon*, *J. prakt. Chem.* **152**, 190 (1939).

⁷ *H. Ohle* und *E. Dickhäuser*, *Ber. dt. chem. Ges.* **58**, 2602 (1925).

⁸ *H. Ohle* und *L. v. Vargha*, *l. c.* **62**, 2435 (1929).

⁹ *J. K. N. Jones*, *Canad. J. Chem.* **34**, 310 (1956).

¹⁰ *H. Weidmann*, *Mh. Chem.* **96**, 766 (1965).

Einwaage für die Hydrolysen in wäßr. Lösung vorgenommen, deren Gehalt bei den Glucosen durch eine Zuckerbestimmung nach *H. C. Hagedorn* und *B. N. Jensen*¹¹, bei der Uronsäure durch Titration mit 0,01*n*-NaOH unter N₂-Atmosphäre ermittelt wurde.

Die Hydrolysen wurden in der von *A. Wacek* und *H. Kesselring*² beschriebenen Apparatur durchgeführt, die Methanolbestimmung nach den Angaben von *A. Wacek* und *F. Zeisler*¹².

Alle Werte — und die daraus ermittelten Kurven — sind Mittelwerte aus mindestens drei unter gleichen Bedingungen ausgeführten Hydrolysen.

¹¹ *H. C. Hagedorn* und *B. N. Jensen*, *Biochem. Z.* **135**, 46 (1923).

¹² *A. Wacek* und *F. Zeisler*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1955**, 29.