

ZUR SÄUREKATALYSIERTEN REAKTION VON MANNURONOLACTON
MIT METHANOL

H.W.H. Schmidt

Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich,
Schweiz

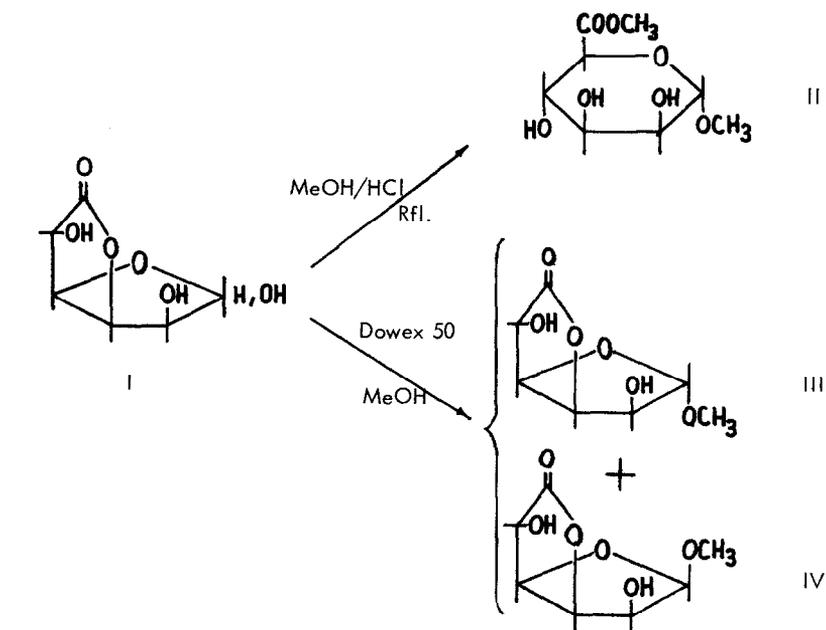
(Received 21 October 1966)

Die säurekatalysierte Reaktion von Mannuronolacton mit Alkoholen ist bisher noch nicht genauer untersucht worden. Cadotte et al (1) konnten jedoch zeigen, dass das Lacton durch Kochen mit Methanol in Gegenwart eines Kationenauschers Methylglycoside und unter teilweisen Öffnung des Lactonringes auch Methylester bildet.

Wir haben D-Mannuronolacton (1) (Smp. 191-192°) (2) unter verschiedenen Bedingungen mit Methanol umgesetzt und drei der Produkte isolieren und charakterisieren können.

Beim Umsatz von 1 mit 2-proz. methanolischer Salzsäure (1 g l pro 10 ml Lösung) wurde nach 15 Std. Kochen am Rückfluss, nach Neutralisation (Silbercarbonat) und Eindampfen unter vermindertem Druck ein gelber Sirup erhalten, der sich dünnschichtchromatographisch (Kieselgel G, Aethylacetat) in eine Haupt- (▷ 90 %) und drei Nebenkomponenten auftrennen liess. Fraktionierung des Sirups (1,18 g) an einer Kieselgel-Kolonne (2,3 x 23 cm) mit Aethylacetat

ergab eine reine kristalline Kopffraktion (35 mg)^{+ 1)}, und die gaschromatographisch^{+ 2)} (untersucht als Trimethylsilylderivat (3)) reine Hauptfraktion als farblosen Sirup (730 mg); $n_D^{25} = 1,4812$; $[\alpha]_D^{25} = + 78,8^\circ$ ($c = 1,045$ in H_2O); IR: Bande bei 1740 cm^{-1} ^{+ 3)}. Die Verbindung gab ein kristallines Amid, Smp. $180-181^\circ$ und nach der Reduktion mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran α -Methyl-D-mannopyranosid, Smp. $189-190^\circ$ (keine Depression in Mischung mit einer authentischen Probe). Es handelt sich somit bei dem Sirup um α -Methyl-D-mannuronopyranosid-methylester (II).



- + 1) Nadeln, umkristallisiert aus heissem Aethylacetat Smp. $145-146^\circ$, keine Depression im Mischschmelzpunkt mit Verbindung III.
- + 2) PERKIN-ELMER-Fraktometer Typ F 7; SE-52-Kolonnen: $2\text{ m} \times 3\text{ mm}$ (2,5 Gew.% Silikongummi SE-52 auf Chromosorb G, 80/100 mesh); Trägergas: N_2 , 31-32 ml/Min.; Ofentemperatur 190° ; Flammenionisationsdetektor.
- + 3) Diese Verbindung gab eine befriedigende Elementaranalyse

Die Verbindung wurde bereits aus α -Methyl-D-mannopyranosid dargestellt (4).

Wir haben II auch über das α -Methyl-2,3-isopropyliden-D-mannopyranosid hergestellt (5) und die Identität der beiden Proben nachweisen können.

Wird Mannuronolacton (1,5 g) mit trockenem Dowex 50 W (X8, 20/50 mesh; H-Form; 1,5 g) mit absolutem Methanol (45 ml) bei Zimmertemperatur während ca. 20 Std. geschüttelt, so erhält man nach Filtrieren und Eindampfen unter vermindertem Druck einen schwach gelben Sirup (1,67 g), aus dem nach Fraktionierung an einer Kieselgel-Kolonne (2,4 x 25 cm/Aethylacetat) zwei dünn-schichtchromatographisch reine kristalline Verbindungen isoliert werden konnten. Die aus der Kopffraktion (470 mg) in feinen Nadeln kristallisierende Substanz (III) schmolz nach dreimaligem Umkristallisieren aus heissem Aethylacetat bei 146-147° (Smp. korr.); $[\alpha]_D^{25} = +201,6^\circ$ (c = 1,248 in Methanol) ^{+ 3)}. Aus der zweiten reinen Fraktion (390 mg) kristallisierte eine Verbindung (IV) in Prismen aus, die nach viermaliger Umkristallisation aus heissem Aethylacetat bei 169-170° (Smp. korr.) schmolzen; $[\alpha]_D^{25} = -31,5^\circ$ (c = 1,270 in Methanol) ^{+ 3)}.

Im IR-Spektrum ^{+ 4)} der Nadeln fand sich eine Bande bei 1766 cm^{-1} für γ -Lactone (6). Reduktion mit LiAlH_4 in Tetrahydrofuran ergab ein Produkt, dessen Trimethylsilylderivat (3) sich mit demjenigen von α -Methyl-D-mannofuranosid ^{+ 5)} gaschromatographisch ^{+ 6)} (7) identisch erwies. Es handelt sich also bei den Nadeln um das α -Methyl-D-mannuronofuranosid-3,6-lacton (III).

^{+ 4)} Aufgenommen mit einem PERKIN-ELMER IR-Spektrophotometer Typ 125 in Nujol.

^{+ 5)} Herrn Dr. C. T. Bishop danken wir für die Ueberlassung von Proben von α -Methyl-D-mannofuranosid und β -Methyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-mannopyranosid.

^{+ 6)} Untersucht auf den Kolonnen (2 m x 3 mm): SE-52 (vgl. ^{+ 2)}) und Neopentylglykalsebacinat (0,5 Gew.% auf Chromosorb G, 80/100 mesh); Ofentemperatur 140° (vgl. (7)).

Im IR-Spektrum^{+ 4)} der Prismen fand sich ebenfalls eine γ -Lactonbande (1788 cm^{-1}) (6). Das Reduktionsprodukt (LiAlH_4 , Tetrahydrofuran) verhielt sich als Trimethylsilylderivat (3) gaschromatographisch^{+ 6)} (7) wie β -Methyl-D-mannofuranosid. Der in Prismen kristallisierenden Verbindung kann man somit die Struktur eines β -Methyl-D-mannuronofuranosid-3,6-lactons (IV) zuschreiben.

Von den Verbindungen III und IV wurden 100-MH_z -NMR-Spektren in Hexadeuteroaceton und Hexadeuterodimethylsulfoxid aufgenommen^{+ 8)}. Sie bestätigen die für diese Substanzen abgeleiteten Strukturen. Die in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegebenen Spektren wurden nach Ansäuern der Proben mit einer Spur Trifluoroessigsäure (TFE) erhalten, wobei sich die beiden Signalkomplexe bei höherem Feld zu einem Quartett und einem Dublett (Abb. 1) resp. zu einem Triplet und einem Dublett (Abb. 2) vereinfachten. Da durch den Trifluoroessigsäurezusatz die Kopplung zwischen Hydroxyl- und Nachbarprotonen aufgehoben wird (8), müssen diese Signale von Protonen stammen, die an hydroxylgruppentragende Kohlenstoffatome gebunden sind. Es handelt sich also um die Signale der Protonen H-2 und H-5, wobei die Multiplette bei höherem Feld dem Proton H-2 (Kopplung mit H-1 und H-3), die Dublette bei niedrigerem Feld den Protonen H-5 (α -Stellung zur Lactoncarbonylgruppe, Kopplung nur mit H-4) zuzuordnen sind. Durch Doppelresonanzversuche liess sich die Kopplung der Signalkomplexe bei tiefstem Feld mit H-2 und der Quartette mit H-5 demonstrieren. Die Zuordnung der Protonen H-1, H-3 und H-4 ergab sich auch aus den Kopplungskonstanten. Zu der Regel, dass in den NMR-Spektren von Zuckern und Zuckerderivaten die anomeren Protonen Signale bei tiefstem Feld ergeben, bilden die Spektren der beiden Methylmannurone offenbar die Ausnahme.

+ 8) Aufgenommen mit einem VARIAN-HR-100 MH_z -NMR-Spektrographen; interner Standard: Tetramethylsilan.

Abb. 1: NMR-Spektrum von α -Methyl-D-mannuronofuranosid-3,6-lacton (III) (in Aceton-d₆ + TFE)

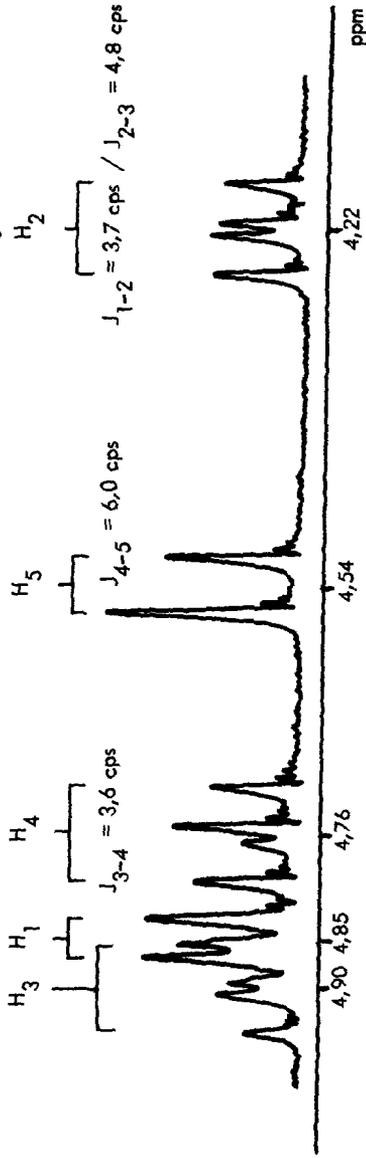
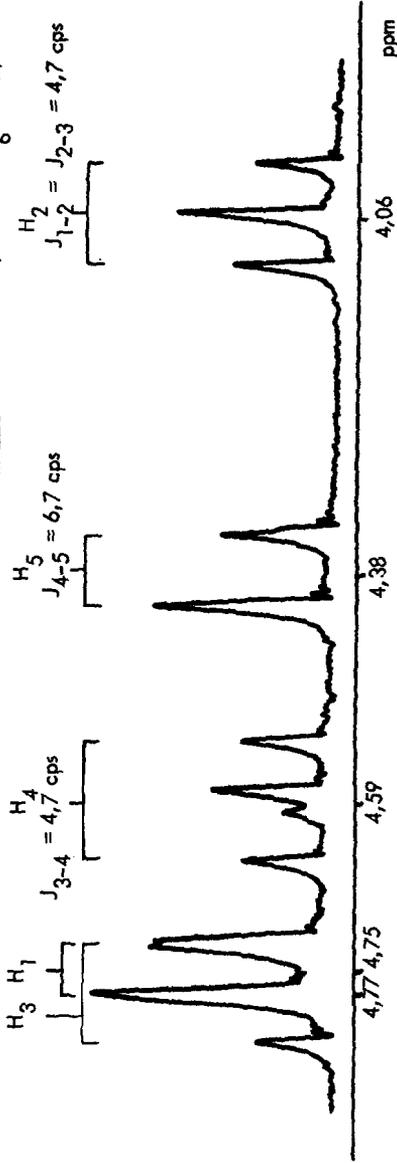


Abb. 2: NMR-Spektrum von β -Methyl-D-mannuronofuranosid-3,6-lacton (IV) (in Dimethylsulfoxid-d₆ + TFE)



Herrn O. Raunhardt danken wir für die gaschromatographischen Analysen, Herrn Dr.C. Pascual, Organisch-chemisches Institut, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, für nützliche Diskussionen betreffend die IR- und NMR-Spektren.

Literatur

- 1) J.E. Cadotte, F. Smith & D. Spriestersbach, J. Amer. chem.Soc. 74, 1501 (1952).
- 2) F.G. Fischer & H. Dörfel, Z.physiol. Chem. 302, 186 (1955).
- 3) C.C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita & W.W. Wells, J. Amer. chem. Soc. 85, 2497 (1963).
- 4) R.A. Edington, E.L. Hirst & E.E. Percival, J. chem. Soc. 1955, 2281.
- 5) R.G. Ault, W.N. Haworth & E.L. Hirst, J. chem. Soc. 1935, 517.
- 6) S.A. Barker, E.J. Bourne, R.M. Pinkard & D.H. Whiffen, Chem. & Ind. 1958, 658.
- 7) V. Smirnyagin, C.T. Bishop & F.P. Cooper, Canad. J. Chemistry, 43, 3109 (1965).
- 8) H.S. Gutowsky & A. Saika, J.chem. Phys. 21, 1688 (1953).