

**Prom. Nr. 2830**

**Dehydratisierung  
und Dekarboxylierung  
von Uronsäuren**

Von der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH**

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

**PROMOTIONSARBEIT**

vorgelegt von

**ERHARD STUTZ**

Dipl. Ing.-Agr. E. T. H

von Schongau, Kt. Luzern

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel

Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Frey-Wyssling

## 6. ZUSAMMENFASSUNG

- 1) Die Literatur über Dehydratisierungsmechanismen von Polyhydroxykarbonylverbindungen und über Dekarboxylierungsmechanismen unter besonderer Berücksichtigung der Uronsäuren wurde gesichtet.
- 2) Chromatographisch und spektrometrisch ermittelte Befunde ergeben für Galakturonsäure eine grössere Säurelabilität als für Glukuron.
- 3) Hexuronsäuren bilden in kalter und heisser konz.  $H_2SO_4$  und andern Dehydratisierungsmitteln 5-Formylbrenzschleimsäure.
- 4) 5-Formylbrenzschleimsäure wurde aus Galakturonsäure in konz.  $H_2SO_4$  bei  $90^\circ C$  dargestellt; 5-Formylbrenzschleimsäure wurde isoliert und identifiziert.
- 5) 5-Formylbrenzschleimsäure gibt mit Carbazol in der Kälte den für den Dische-Test für Uronsäuren charakteristischen roten Farbstoff ( $\lambda_{max}$  527 m $\mu$ ).
- 6) Dekarboxylierungsversuche mit Hexuronsäuren in siedender HCl verschiedener Konzentration ergaben folgende Resultate:
  - a) Die  $CO_2$ -Abspaltung erfolgt annähernd nach einer Reaktion erster Ordnung.
  - b) Monogalakturonsäure dekarboxyliert unter schwach sauren Bedingungen rascher als Polygalakturonsäure.
  - c) Galakturonide und Glukuronide dekarboxylieren unter schwach sauren Bedingungen langsamer als die entsprechenden Uronsäuren.
  - d) Methylierung der OH-Gruppe des C-Atoms 2 von Galakturonsäure hemmt die  $CO_2$ -Abspaltung wenig; zusätzliche Methylierung der OH-Gruppe des C-Atoms 3 resp. 3 und 4 hemmt die  $CO_2$ -Abspaltung stark.
  - e) Glukuron dekarboxyliert unter schwach sauren Bedingungen langsamer als Galakturonsäure.
  - f) Glukuronsäurederivate, die nicht laktonisieren, dekarboxylieren rascher in schwach saurer Lösung als Glukuron.
- 7) Es wird ein Reaktionsverlauf für die Dehydratisierung und Dekarboxylierung von Hexuronsäuren vorgeschlagen. Die Wasserabspaltung erfolgt bei pyranoiden Uronsäuren über Ringöffnung von der Aldehydseite aus, entweder unter Zyklisierung zur entsprechenden 2-5-Anhydrouronsäure und weiterer Wasserabspaltung zu 5-Formylbrenzschleimsäure oder in  $\beta$ -Stellung zur Aldehyd-

gruppe. Weitere Wasserabspaltung am C-Atom 3 führt zu einer  $\beta, \gamma$ -ungesättigten osonartigen Karbonsäure, die leicht dekarboxyliert. Dabei entsteht eine ungesättigte Pentose, die je nach Milieubedingungen über tautomere Umlagerungen direkt zu Reduktinsäure zyklisiert oder unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Wasser zu Furfurol kondensiert.

- 8) Die Dekarboxylierung von Hexuronsäure verläuft in 20 - m.  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung vermutlich wie in Mineralsäuren.