

## Zusammenfassung.

Die Isolierung von Fusarinsäure aus *Fusarium lycopersici* Sacc., *Fusarium vasinfectum* Atk. und *Gibberella Fujikuroi* (Saw.) Woll. wird beschrieben. Die Verbindung ist identisch mit synthetisch hergestellter 5-n-Butyl-pyridin-2-carbonsäure. Zur Bestimmung ihrer Welkwirkung wurden ferner die 5-n-Hexyl- und die 5-Äthyl-pyridin-carbonsäure synthetisiert.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.  
Wissenschaftliche Laboratorien  
der *F. Hoffmann-La Roche & Co., AG., Basel.*

### 163. Über ein Polysaccharid im Beerensaft von *Vitis vinifera* L.<sup>1)</sup>

von **W. Büchi** und **H. Deuel**.

(24. V. 54.)

Über den Aufbau der Polysaccharide, die neben Pektinstoffen in Fruchtsäften vorkommen, ist wenig bekannt. Wiederholt wurde beschrieben, dass in Traubensaft und Wein Gummistoffe vorkommen<sup>2)</sup>. In der vorliegenden Arbeit werden Konstitution und Eigenschaften der Gummistoffe im Beerensaft von *Vitis vinifera* L. studiert.

Aus 400 l Beerensaft von reifen, weissen Trauben (Sorte Räuschling, Ernte 1951) wurde ein weitgehend von Pektin-, Eiweiss- und Mineralstoffen gereinigtes Polysaccharid in 0,014-proz. Ausbeute isoliert.

Das Polysaccharid löste sich leicht in Wasser und zeigte saure Reaktion. Mit wenig Wasser ergab es wie Gummi arabicum klebrige, gummiartige Lösungen. Es reduzierte *Fehling'sche* Lösung nur wenig.

<sup>1)</sup> Vgl. *W. Büchi*, Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>2)</sup> *F. Proust*, Ann. chim. **57**, 131 (1806); *L. Pasteur*, Etudes sur le vin, Paris 1866; *A. Béchamp*, C. r. **80**, 967 (1875); *C. Amthor*, Angew. Ch. **3**, 27 (1890); *G. Nivière & A. Hubert*, C. r. **121**, 360 (1895); *A. Muntz*, C. r. **140**, 346 (1905); *A. Muntz & E. Lainé*, Mon. sci. [4], **20**, 221 (1906); *Th. v. Fellenberg*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **3**, 1, 213 (1912); *R. Schaffer & E. Arbenz*, ibid. **5**, 161 (1914); *L. Sémichon*, Chim. et Ind. **17**, 25 (1927); *L. Sémichon & M. Flanzly*, Ann. Fals. Fraudes **20**, 395 (1927); *G. Barbera*, Ann. chim. applicata **23**, 95 (1933); *L. G. Saywell*, Ind. Eng. Chem. **26**, 981 (1934); *C. Schätzlein & E. Seiler*, Z. Lebensmittelunters. **70**, 484 (1935); *A. Toricelli*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **32**, 211, 217 (1941); **34**, 115, 158 (1943); *Th. v. Fellenberg*, ibid. **35**, 149 (1944); *C. Tarantola*, Riv. Vitic. Enol. **3**, [8] 287 (1950); *E. Peynaud*, Ann. Agron. **1**, 775 (1950); **2**, 51 (1951); *J. Solms, W. Büchi & H. Deuel*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **43**, 303 (1952).

Durch Flockungsreaktionen konnte keine Fraktionierung erzielt werden. Über die Einheitlichkeit des isolierten Polysaccharides lässt sich jedoch noch nichts Abschliessendes sagen. Einige Eigenschaften desselben sind in Tab. 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1.**  
Charakterisierung des Traubensaft-Polysaccharides.

Sulfatasche in % . . . . .	1,8
Wasser in % . . . . .	7,3
Äquivalentgewicht (elektrometrische Titration) . . . . .	1085
(saure Decarboxylierung) . . . . .	908
„Dissoziationskonstante“, 30° . . . . .	$1,46 \cdot 10^{-4}$
Spezifische Viskosität, 0,5-proz. in 0,1-n. NaCl, 20° . . . . .	0,09
$[\alpha]_D^{20}$ in Wasser . . . . .	+ 16,1°
Flockbar durch: Desogen „Geigy“, Bleiacetat, Bariumchlorid, Phosphorwolframsäure, Rutheniumrot usw.	

Nach saurer Hydrolyse des Polysaccharides konnten die in Tab. 2 genannten 5 Bausteine qualitativ nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden; D-Galaktose, L-Arabinose und L-Rhamnose wurden zudem kristallin isoliert. Eine so hohe Anzahl von Bausteinen findet sich in relativ wenigen Polysacchariden<sup>1)</sup>.

**Tabelle 2.**  
Bausteine des Traubensaft-Polysaccharides.

Anhydride	%*
D-Galaktose . . . . .	34,4
D-Mannose . . . . .	19,5
L-Arabinose . . . . .	15,9
L-Rhamnose . . . . .	12,1
D-Galakturonsäure . . . . .	16,2
Summe der bestimmten Anhydride . . .	98,1

\*) Bezogen auf wasser- und aschefreies Präparat.

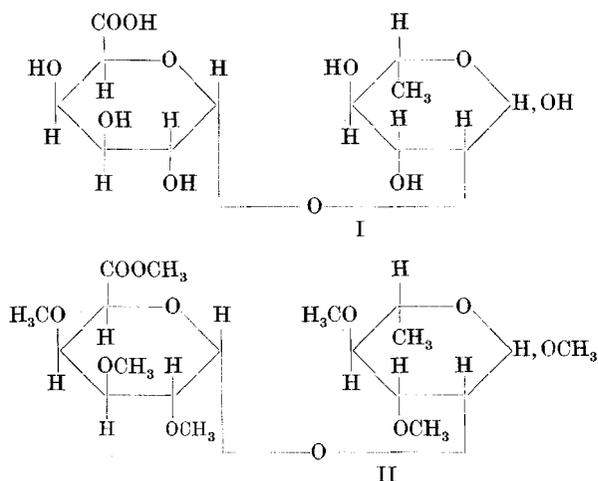
Arabinose und ein Teil der Galaktose und Rhamnose sitzen wohl peripher an der Makromolekel; denn sie lassen sich leicht durch Hydrolyse oder Autohydrolyse abspalten. Mannose und der grösste Teil der Rhamnose und Galakturonsäure werden erst durch Hydrolyse bei höheren Säurekonzentrationen frei. Die Klebrigkeit des Polysaccharides weist auf einen verzweigten Aufbau der Makromolekeln hin<sup>2)</sup>. Die Anordnung der Zucker in der Makromolekel ist jedoch noch nicht aufgeklärt.

<sup>1)</sup> Siehe R. L. Whistler & C. L. Smart, Polysaccharide Chemistry, New York 1953, Seite 26.

<sup>2)</sup> E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Endeavour **10**, 106 (1951).

Die gleichen Bausteine (Tab. 2) wurden noch in den Polysacchariden aus 14 anderen Traubensäften schweizerischer Herkunft nachgewiesen<sup>1)</sup>. — In der reifen Traubenbeere liegt der grösste Teil des Polysaccharides (ca. 70%) in wasserlöslicher Form vor; der Rest (ca. 30%) kann mit heissem Wasser fast vollständig aus dem Trester extrahiert werden. Bei der alkoholischen Gärung des Traubensaftes wird das Polysaccharid evtl. etwas verändert. Es bildet zusammen mit einem Hefemannan die sog. Gummistoffe des Weines<sup>2)</sup>.

Aus einem Partialhydrolysat des Traubensaft-Polysaccharides wurde eine Aldobionsäure in einer Ausbeute von 4,5% isoliert. Zur Identifizierung der Hexuronsäure wurde das Bariumaldobionat mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}^3)$  unter Bildung von Schleimsäure behandelt. Im Hydrolysat der Aldobionsäure konnten papierchromatographisch nur D-Galakturonsäure und L-Rhamnose nachgewiesen werden. Die Aldobionsäure (I) wurde mit Dimethylsulfat und Natronlauge und anschliessend mit Silberoxyd und Methyljodid sowie durch Veresterung der Carboxylgruppen mit Diazomethan<sup>4)</sup> in den Methylester des Pentamethyl-methyl-aldobionids (II) übergeführt. Die saure Hydrolyse von II führte zu 2,3,4-Trimethyl-D-galakturonsäure und 3,4-Dimethyl-L-rhamnose. 2,3,4-Trimethyl-D-galakturonsäure wurde durch Überführung in den Methylester von 2,3,4-Trimethyl-methyl-D-galakturonosid<sup>5)</sup> und 3,4-Dimethyl-L-rhamnose durch Überführung in das kristalline Lacton<sup>6)</sup> identifiziert. Beide Hydrolysespaltprodukte wurden auch papierchromatographisch nachgewiesen. Danach sind die Hydroxylgruppen der C-Atome 2, 3 und 4 der D-Galakturonsäure und der C-Atome 3' und 4' der L-Rhamnose in der Aldobionsäure frei. Beide Zuckerkomponenten liegen demnach in pyranoider Form vor.



<sup>1)</sup> J. Solms, W. Büchi & H. Deuel, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **43**, 303 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. W. Büchi, Diss. ETH., Zürich 1954.

<sup>3)</sup> M. Heidelberger & W. F. Goebel, J. Biol. Chem. **74**, 613 (1927).

<sup>4)</sup> R. S. Tipson, C. C. Christman & P. A. Levene, J. Biol. Chem. **128**, 609 (1939).

<sup>5)</sup> R. S. Tipson, J. Biol. Chem. **125**, 341 (1938).

<sup>6)</sup> R. E. Gill, E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Soc. **1939**, 1469.

Die glykosidische Bindung der Aldobionsäure kann somit nur in 1–2'-Stellung vorliegen. Die hohe optische Aktivität des Bariumsalzes und des Methylderivates der Aldobionsäure lässt auf  $\alpha$ -glykosidische Bindung schliessen. Die aus dem Polysaccharid des Beeren-saftes von *Vitis vinifera* L. isolierte Aldobionsäure ist demnach 2- $\alpha$ -D-Galakturonopyranosido-L-rhamnopyranose (I). Die gleiche Aldobionsäure ist wiederholt aus Polysacchariden verschiedener Pflanzen isoliert worden: *Linum usitatissimum* L.<sup>1)</sup>, *Ulmus fulva Michx.*<sup>2)</sup>, *Plantago ovata Forsk.*<sup>3)</sup>, *Sterculia setigera Delile*<sup>4)</sup>, *Sterculia urens Roxb.*<sup>5)</sup>, *Cochlospermum gossypium D. C.*<sup>5)</sup> und *Plantago arenaria Waldst. et Kit.*<sup>6)</sup>.

### Experimenteller Teil.

1. Isolierung und Reinigung des Polysaccharides. Reife, weisse Trauben der Sorte Räuschling, Ernte 1951, wurden frisch abgepresst. 400 l Saft wurden klar zentrifugiert und mit NaOH neutralisiert. Der Saft wurde im Hochvakuum bei 35° auf 75 l konzentriert. Das Konzentrat wurde in 300 l 80-proz. Äthanol gegossen und während 3 Tagen öfters aufgerührt. Die überstehende Lösung wurde abgehebert und das Sediment mit 90-proz. Äthanol gewaschen. 1,5 l Sediment wurden in 4 l Wasser aufgelöst. Zur Verseifung des Pektins wurde die Lösung während 6 Std. durch Zugabe von NaOH auf pH 8,5 gehalten. Darauf wurde mit Essigsäure auf pH 6,5 angesäuert und mit 200 cm<sup>3</sup> 2-n. CaCl<sub>2</sub> Ca-Pektat ausgefällt. Nach 8 Std. wurde abfiltriert und konzentriert. Das Konzentrat (2 l) wurde langsam unter stetem Rühren in 10 l 94-proz. Äthanol eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet. Zur Entfernung der Eiweißstoffe<sup>7)</sup> wurden je 20 g Polysaccharid in 600 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Der Lösung wurden 250 cm<sup>3</sup> Chloroform und 45 cm<sup>3</sup> Isoamylalkohol zugegeben. Die Suspension wurde während 20 Std. geschüttelt und zentrifugiert, die klare überstehende Lösung von der Eiweiss-Isoamylalkohol-Chloroform-Schicht abdekantiert und das eiweissfreie Polysaccharid mit Äthanol ausgefällt. Zur Entfernung von Mineralstoffen wurden 2-proz. wässrige Polysaccharidlösungen über Dowex-50 (H-Form) und Amberlite IR-4B (OH-Form) und zur Entfernung brauner Farbstoffe über Asmit-Farbadсорber 173<sup>8)</sup> perkoliert. Die Ausbeute an gereinigtem, luft-trockenem Polysaccharid mit 1,8% Sulfatase und 7,3% Feuchtigkeit betrug 55 g oder 0,014% der Ausgangsmenge an Traubensaft.

2. Bestimmung der Bausteine des Polysaccharides. Qualitative Zuckerbestimmung: 30–50 mg Polysaccharid wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 110° während 24 Std. hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit Bariumcarbonat bis pH 5–6 neutralisiert. Die Hydrolysate wurden auf *Whatman*-Papier Nr. 1 chromatographiert. Als Lösungsmittel dienten wassergesättigte Isobuttersäure und Butanol-Äthanol-Wasser (50:10:40).

Quantitative Zuckerbestimmung: Ca. 0,5 g Polysaccharid wurden genau eingewogen und mit 50 cm<sup>3</sup> 6-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 Std. bei 110° hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde über Amberlite IR-120 (H-Form) und Amberlite IR-4B (OH-Form) perkoliert. Aliquote Mengen des Hydrolysates wurden auf *Whatman*-Papier Nr. 3 mit Methyläthylketon-Wasser (30:70) chromatographiert. Die getrennten Zucker wurden quantitativ eluiert und kolorimetrisch mit 3,4-Dinitrosalicylsäure-Phenol-Reagens bestimmt<sup>9)</sup>.

<sup>1)</sup> R. S. Tipson, C. C. Christman & P. A. Levene, J. Biol. Chem. **128**, 609 (1939).

<sup>2)</sup> R. E. Gill, E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Soc. **1939**, 1469.

<sup>3)</sup> R. A. Laidlaw & E. G. V. Percival, Soc. **1949**, 1600.

<sup>4)</sup> E. L. Hirst, L. Hough & J. K. N. Jones, Soc. **1949**, 3145.

<sup>5)</sup> E. L. Hirst & S. Dunstan, Soc. **1953**, 2332.

<sup>6)</sup> E. L. Hirst, E. G. V. Percival & C. B. Wylam, Soc. **1954**, 189.

<sup>7)</sup> M. S. Sevag, Bioch. Z. **273**, 419 (1934). <sup>8)</sup> *Aktivität N. V.*, Amsterdam.

<sup>9)</sup> E. Borel, F. Hostettler & H. Deuel, Helv. **35**, 115 (1952).

3. Trennung der neutralen Zuckerkomponenten an einer Zellulosekolonne. 1,2 g Polysaccharid wurden mit 6-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 Std. bei  $100^\circ$  hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde über Amberlite IR-120 und Amberlite IR-4 B perkoliert. Das Perkolat wurde bei  $40^\circ$  am Vakuum zu einem Sirup konzentriert, der mit etwas Wasser auf eine Zellose säule<sup>1)</sup> (60/4 cm) gebracht und mit trockenem Zellulosepulver überschichtet wurde. Die Kolonne wurde mit 6 l wassergesättigtem n-Butanol perkoliert und das Perkolat in 600 Fraktionen von je ca. 8–10 cm<sup>3</sup> aufgefangen. Es konnten 4 Zucker getrennt und papierchromatographisch erkannt werden. Einheitliche Fraktionen wurden vereinigt und im Vakuum bei  $65^\circ$  konzentriert. Aus den Fraktionen 400–420 kristallisierte L-Rhamnosemonohydrat aus; Smp.  $94^\circ$  (nach Lit.<sup>2)</sup>,  $93-94^\circ$ , Misch-Smp. mit authentischem L-Rhamnosemonohydrat ebenso. Aus den Fraktionen 448–465 konnte L-Arabinose auskristallisiert werden; Smp.  $160^\circ$  (nach Lit.<sup>2)</sup>  $160^\circ$ , Misch-Smp. mit authentischer L-Arabinopyranose ebenso. D-Mannose aus den Fraktionen 475–497 konnte nicht auskristallisiert werden. D-Galaktose aus den Fraktionen 540–575 wurde nicht untersucht.

4. Partialhydrolyse des Polysaccharides und Isolierung von Spaltprodukten. Isolierung von Bariumaldobionat: 30 g Polysaccharid wurden mit 200 cm<sup>3</sup> 3-proz. Oxalsäure 18 Std. bei  $100^\circ$  hydrolysiert. Das Hydrolysat wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert und das entstandene Bariumoxalat abfiltriert. Das Filtrat wurde bei  $40^\circ$  im Vakuum auf ca. 40 cm<sup>3</sup> eingengt und in die sechsfache Menge Äthanol eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und 48 Std. bei  $45^\circ$  im Vakuum getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 3,8 g, 3,5 g des Produktes wurden mit 4-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 Std. bei  $110^\circ$  weiterhydrolysiert und wie oben beschrieben behandelt. Ausbeute an Rohprodukt 1,7 g. Diese wurden in 50 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst, und die Lösung wurde über Asmit-Farbadсорber 173 perkoliert, im Vakuum bei  $40^\circ$  auf ca. 5 cm<sup>3</sup> eingengt und in 50 cm<sup>3</sup> Äthanol eingegossen. Es fiel ein weisser Niederschlag von Bariumaldobionat aus, der nach 10 Std. abfiltriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und 48 Std. im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 1,5 g oder 4,5% bezogen auf wasserfreies Ausgangspolysaccharid.

$$9,646 \text{ mg Subst. gaben } 2,815 \text{ mg BaSO}_4 \\ (\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_{11})_2\text{Ba} \quad \text{Ber. Ba } 16,87\% \quad \text{Gef. Ba } 17,1\%$$

$$[\alpha]_{\text{D}}^{19} = \frac{+3,13 \cdot 100}{2 \cdot 2,250} = +69,5^\circ \text{ (in Wasser)}$$

Isolierung von D-Galaktose: Ein Teil des vom Bariumaldobionat befreiten Hydrolysates wurde bei  $40^\circ$  am Vakuum konzentriert. 8 g des Sirupes wurden in 250 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und über Amberlite IR-4 B (OH-Form) und Asmit-Farbadсорber 173 perkoliert. Die Lösung wurde im Vakuum bei  $40^\circ$  auf 12 cm<sup>3</sup> eingengt. Der noch warme Sirup wurde mit Eisessig (18 cm<sup>3</sup>) vermischt. Die Lösung wurde 22 Std. bei  $-4^\circ$  stengelassen. Die entstandenen Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Eisessig, Methanol und Äther gewaschen. Ausbeute 0,4 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus trockenem Methanol Smp.  $166^\circ$ , Misch-Smp. mit authentischer D-Galaktopyranose ebenso. Die Substanz zeigte Mutarotation:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+0,45 \cdot 100}{1 \cdot 0,314} = +143,3^\circ \rightarrow \frac{+0,25 \cdot 100}{1 \cdot 0,314} = +82,3^\circ \\ \text{(in Wasser; nach Lit.<sup>3</sup>) } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = +150,7^\circ \rightarrow 80,2^\circ$$

5. Bestimmung der Bausteine der Aldobionsäure. 0,02 g Bariumaldobionat wurden mit 0,5 cm<sup>3</sup> 7-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 Std. bei  $110^\circ$  hydrolysiert. Die bis auf pH 6,5 neutralisierte Lösung wurde mit wassergesättigter Isobuttersäure an Whatman-Papier Nr. 1 chromatographiert. Es fanden sich nur D-Galakturonsäure und L-Rhamnose. — 0,25 g Bariumaldobionat wurden in 10 cm<sup>3</sup> 1-n. HBr unter Zugabe von 0,2 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> gelöst.

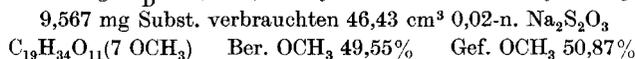
1) S. K. Chanda, E. L. Hirst & E. G. V. Percival, Soc. 1951, 1240.

2) W. W. Pigman & R. M. Goepf, Carbohydrate Chemistry, New York 1948, S. 102 und 108.

3) W. W. Pigman & R. M. Goepf, Carbohydrate Chemistry, New York 1948, Seite 93.

Das Gemisch wurde 25 Std. am Rückfluss gekocht. HBr und Br<sub>2</sub> wurden entfernt<sup>1)</sup>. Nach längerem Stehen bei 0° konnten aus der konzentrierten Lösung 30 mg Schleimsäure abfiltriert werden. Nach Umkristallisation aus heissem Wasser Smp. 213–214°, Misch-Smp. mit authentischer Schleimsäure ebenso.

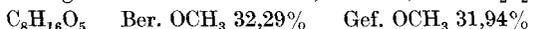
6. Methylierung der Aldobionsäure. Es wurden 1,2 g Bariumaldobionat in 4 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit 6 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat versetzt. Innert 12 Std. wurden 12 cm<sup>3</sup> 40-proz. NaOH zugetropft. Nach dieser Zeit reduzierte das Reaktionsgemisch *Fehling'sche* Lösung nicht mehr. Nun wurden 16 g festes NaOH zugefügt und innert 12 Std. 20 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat zugegeben. Dann wurde konzentriert und unter Eiskühlung mit 5-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf pH 4 angesäuert. Die Lösung wurde sechsmal mit je 50 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Es verblieben 0,86 g zähflüssige, gelbe Masse, die in 10 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst und mit 25 cm<sup>3</sup> Methyljodid versetzt wurde. Dann wurden 38 g Silberoxyd während 5 Std. in 10 Portionen bei ca. 40° zugegeben. Die Silbersalze wurden abfiltriert und mit 300 cm<sup>3</sup> Methanol gewaschen. Die Methanollösung wurde eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Die im Äther unlöslichen Silbersalze wurden abfiltriert, und der Äther wurde im Vakuum eingedampft. Die Methylierung wurde dreimal wiederholt. Dann wurde der gelbe, zähe Sirup in 15 cm<sup>3</sup> Äther gelöst und die Lösung mit Trockeneis auf –15° abgekühlt. Unter Rühren wurde eine tiefgekühlte Lösung von 4,5 g Diazomethan in 200 cm<sup>3</sup> Äther zugegeben. Nach 7 Std. Stehen bei –10° wurden überschüssiges Diazomethan und Äther im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert. Ausbeute an methylierter Substanz 0,78 g gelblicher Sirup, der im *Claisen*-Kolben im Hochvakuum fraktioniert wurde: 0,10 g (115–150° Badtemp.; 0,1 mm Hg; n<sub>D</sub><sup>22</sup> = 1,4572) vermutlich monomere Produkte; 0,56 g (170–195° Badtemp.; 0,1 mm Hg; n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4680) Methylester des Pentamethyl-methyl-aldobionids:



$$[\alpha]_{\text{D}}^{22} = \frac{+0,68^{\circ} \cdot 100}{1 \cdot 0,562} = +121,2^{\circ}$$

7. Hydrolyse des Methylesters des Pentamethyl-methyl-aldobionids. 0,45 g Methylester der methylierten Aldobionsäure wurden mit 20 cm<sup>3</sup> 1-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 16 Std. am Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt und mit 2-n. NaOH neutralisiert. Aus der Lösung wurde Dimethyl-L-rhamnose mit 330 cm<sup>3</sup> Chloroform ausgeschüttelt und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die eingedampften Auszüge ergaben 0,18 g gelben Sirup, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,473.

4,604 mg Subst. verbrauchten 14,22 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Die Substanz wurde an *Whatman*-Papier Nr. 1 bei 25° chromatographiert. Sie erwies sich dabei als einheitlich und zeigte folgende R<sub>TG</sub>-Werte: Butanol-Äthanol-Wasser (50:10:40) 0,86; Methyläthylketon-Wasser (70:30) 0,80; Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50) 0,71; authentische 3,4-Dimethyl-L-rhamnose ebenso.

8. Identifizierung der Dimethyl-rhamnose als 3,4-Dimethyl-δ-L-rhamnolacton<sup>2)</sup>. 0,1 g Dimethyl-rhamnose in 8 cm<sup>3</sup> Wasser wurden mit 0,4 cm<sup>3</sup> Br<sub>2</sub> versetzt. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur 35 Std. stehengelassen. Überschüssiges Br<sub>2</sub> wurde im Vakuum entfernt und die Lösung mit Ag<sub>2</sub>O neutralisiert. Überschüssiges Silber wurde als Chlorid gefällt und abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Chloroform extrahiert und der Chloroformauszug eingedampft. Die verbliebene Substanz wurde 1 Std. bei 60° im Vakuum entwässert und bei 0,1 mm Hg sublimiert. Smp. 78° (Lit.<sup>2)</sup> 78°), Misch-Smp. mit authentischem 3,4-Dimethyl-δ-L-rhamnolacton ebenso.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{-1,18^{\circ} \cdot 100}{1 \cdot 0,775} = -151,2^{\circ}$$

(in Wasser; nach Lit.<sup>2)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -150^{\circ}$ )

<sup>1)</sup> M. Heidelberg & W. F. Goebel, J. Biol. Chem. **74**, 613 (1927).

<sup>2)</sup> R. E. Gill, E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Soc. **1939**, 1469.

9. Identifizierung der Trimethyl-D-galakturonsäure als Methylester von 2, 3, 4-Trimethyl- $\alpha$ -methyl-D-galakturonosid. Das neutrale Hydrolysat des Methylesters der methylierten Aldobionsäure (s. Abschnitt 7) wurde nach Extraktion der Dimethylrhamnose mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit  $300 \text{ cm}^3$  Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Es verblieben  $0,18 \text{ g}$  einer gelben, amorphen Masse. Sie wurde in  $30 \text{ cm}^3$  Methanol, das  $1\%$   $\text{HCl}$  enthielt, gelöst und  $7 \text{ Std.}$  gekocht<sup>1)</sup>. Die Lösung wurde mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  neutralisiert, filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, und unlösliche Rückstände wurden abfiltriert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus absolutem Äther wurden  $0,12 \text{ g}$  Substanz vom Smp.  $70^\circ$  (Lit.<sup>1)</sup>  $70,2-70,3^\circ$  erhalten.

4,865 mg Subst. gaben	8,887 mg $\text{CO}_2$ und	3,278 mg $\text{H}_2\text{O}$
4,428 mg Subst. verbrauchten	$25,080 \text{ cm}^3$ $0,02\text{-n.}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_7$ (5 $\text{OCH}_3$ )	Ber. C 49,99	H 7,63
	Gef. „ 49,85	„ 7,54
		„ 58,72%
		„ 58,57%

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{+1,51^\circ \cdot 100}{1 \cdot 1,025} = +147,3^\circ$$

(in Aceton; nach Lit.<sup>1)</sup>  $[\alpha]_{\text{D}}^{27} = +149,3^\circ$ )

10. Synthese von Vergleichsmethylderivaten. 2,3,4,6-Tetramethyl-D-glucose wurde aus D-Glucose über das  $\alpha$ -Methyl-glucosid hergestellt<sup>2)</sup>. 3,4-Dimethyl-L-rhamnose und 3,4-Dimethyl- $\delta$ -L-rhamnolacton wurden aus L-Rhamnosemonohydrat synthetisiert<sup>3)</sup>. Der Methylester von 2,3,4-Trimethyl- $\alpha$ -methyl-D-galakturonosid wurde durch Methylierung und Veresterung von D-Galakturonsäure erhalten<sup>4)</sup>.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn A. Peisker, Mikroanalytisches Laboratorium, Brugg, ausgeführt. — Herrn Dr. H. Lüthi und seinen Mitarbeitern von der Eidg. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau in Wädenswil sind wir für die Bereitstellung des Traubensaftes zu Dank verpflichtet. — Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus dem Weinbaufonds des Eidg. Volkswirtschaftsdepartementes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

### Zusammenfassung.

Aus dem Beerensaft von *Vitis vinifera* L. (Sorte Räuschling, Ernte 1951) wurde in  $0,014\text{-proz.}$  Ausbeute ein saures Polysaccharid mit einem Äquivalentgewicht von ca. 1000 isoliert, das sich aus D-Galaktose, D-Mannose, L-Arabinose, L-Rhamnose und D-Galakturonsäure zusammensetzt. Aus dem Polysaccharid wurde nach unvollständiger Hydrolyse die Aldobionsäure 2- $\alpha$ -D-Galakturonopyranosido-L-rhamnopyranose isoliert.

Agrikulturchemisches Institut  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> H. Altermatt, Diss. ETH., Zürich 1954; F. Hostettler, Diss. ETH., Zürich 1952.

<sup>2)</sup> B. Helferich et al., Org. Synth. **6**, 64 (1926); W. N. Haworth, Soc. **1915**, 8; J. C. Irvine & J. W. H. Oldham, Soc. **119**, 1744 (1921).

<sup>3)</sup> E. Fischer, M. Bergmann & A. Rabe, B. **53**, 2362 (1920); W. N. Haworth, E. L. Hirst & H. Samuels, Soc. **1931**, 2861; R. E. Gill, E. L. Hirst & J. K. N. Jones, Soc. **1939**, 1469; W. N. Haworth, E. L. Hirst & E. J. Miller, Soc. **1929**, 2469.

<sup>4)</sup> P. A. Levane & L. C. Kreider, J. Biol. Chem. **120**, 597 (1937); P. S. Tipson & L. C. Kreider, ibid. **122**, 199 (1937/38).