

## Neue Untersuchungen über Pektinstoffe.

Von Prof. Dr. FELIX EHRLICH, Breslau.

Vorgetragen auf der Tagung Südwestdeutscher Chemiedozenten in Frankfurt a. M. am 2. Oktober 1927.

(Eingeg. 2. Oktober 1927.)

Es war im Jahre 1825, als Bracconnot<sup>1)</sup> in Fruchtsäften eine gelatinierende Substanz von der Art der Fruchtgelees entdeckte, der er vom griechischen  $\pi\eta\gamma\gamma\upsilon\mu\alpha\iota$  —  $\pi\eta\kappa\tau\acute{o}\varsigma$  „festwerden — festgefügt, erstarrt“ hergeleitet den Namen „Pektin“ gab. Bracconnot selbst und viele andere Botaniker und Pflanzenphysiologen haben ähnliche Substanzen in zahlreichen anderen Pflanzen aufgefunden und gezeigt, daß diese Körper, die man jetzt allgemein mit dem Namen „Pektine“ oder „Pektinstoffe“ bezeichnet, besonders im Fleisch der Früchte und Wurzeln, aber auch in den verschiedensten anderen Teilen der grünen Pflanze anzutreffen, dagegen in verholzten nur in geringen Mengen zu finden sind. Während die Botaniker schon früh auf die eigenartige Natur dieser Pflanzenstoffe und ihre große Bedeutung für die Anatomie und Physiologie der Pflanzen aufmerksam wurden, verstrich lange Zeit, ehe die Chemiker sich näher mit diesen merkwürdigen kolloidalen Gebilden befaßten, und selbst bis in die neueste Zeit hinein vermischen wir in modernen organisch-chemischen Lehrbüchern ein näheres Eingehen auf diese wichtige Körperklasse. Und doch zeigt schon eine flüchtige Betrachtung, eine wie große Rolle diese Substanzen im Bau und Leben der Pflanze spielen müssen.

In den grünen Pflanzenteilen, in den Früchten, in den Wurzeln bilden die Pektinstoffe zusammen mit der Cellulose und dem Lignin einen integrierenden Bestandteil des Zellgerüsts; sie sind es, die in den Interzellulärsubstanzen, in den Inkrusten, die Zellwände miteinander verkitten. Sie beeinflussen durch ihre eigentümliche kolloidale schwammartige Struktur und ihre starke Quellbarkeit die Wasserregulierung und den Turgor der lebenden Pflanzenzellen. Die Hauptmenge der Pektinstoffe befindet sich in den Pflanzen in einer in kaltem Wasser unlöslichen Form, die durch kochendes Wasser oder chemische Agentien gelöst wird. Gelöstes Pektin ist in den meisten Pflanzensäften nur in geringer Menge vorhanden, in größeren Mengen kommt es in den Säften gewisser Obstsorten vor, die durch starke Gelbildung ausgezeichnet sind. Aus solchen Lösungen kann das Pektin durch Eindampfen, Fällungsmittel oder fermentative Prozesse in den charakteristischen Formen der Gallerten oder Gelees abgeschieden werden.

Schon diese Andeutungen dürften genügend erkennen lassen, daß es sich bei den Pektinstoffen nicht um gelegentlich in kleinen Mengen auftretende Substanzen handelt, sondern daß in ihnen eine Klasse natürlicher Verbindungen vorliegt, die in der Pflanzenwelt nicht weniger weit verbreitet sind und in ebenso beträchtlichen Mengen vorkommen wie die bekanntesten Pflanzenstoffe z. B. Cellulose, Stärke, Zucker. So finden sich beispielsweise im Fleisch vieler Obstfrüchte die Pektinstoffe bis zu 20—30% der Trockensubstanz angereichert; die Trockensubstanz des Albedos der Orangenschalen und die des Rübenmarks enthalten sogar bis zu 50% und mehr Pektinsubstanz.

<sup>1)</sup> Bracconnot, Ann. Chim. Phys. 28, 173; 30, 96 [1825].

Was nun die hier am meisten interessierende Chemie der Pektinstoffe und ihre chemische Bearbeitung anlangt, so ist es trotz unzähliger Untersuchungen<sup>2)</sup>, die sich über einen Zeitraum von 100 Jahren erstreckten, bis heute nicht gelungen, diese Verbindungen in ihrer ursprünglichen, in den Pflanzen vorkommenden chemischen Form zu isolieren. Vielmehr hat es sich gezeigt, daß alle chemischen Eingriffe, die zur Lösung des in den Pflanzenmembranen angehäuften, unlöslichen nativen Pektins führten, gleichzeitig auch einen chemischen Abbau zur Folge hatten. Derartige Erfahrungen machten schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts Forscher wie Mulder<sup>3)</sup>, Fromberg<sup>4)</sup>, über dessen Arbeiten sich sogar Berzelius näher ausgesprochen hat, sowie Frémy<sup>5)</sup>, Chodnew<sup>6)</sup> und viele andere. Durch Behandeln pektinhaltiger Pflanzenteile mit Säuren und Alkalien erhielten sie eine Reihe amorpher, säureartiger Abbauprodukte, die sie auf Grund der Analysen ihrer Silber- und Bleisalze usw. als wohldefinierte chemische, mehr oder minder hochmolekulare Verbindungen ansprachen, und denen sie Namen wie Parapektinsäure, Metapektinsäure, Pektinige Säure, Überpektinsäure usw. beilegte. Wir wissen heute, daß alle diese Körper Gemische von Substanzen sind, von denen später die Rede sein wird.

Den ersten Einblick in die chemische Konstitution der Pektinstoffe und ihre Zugehörigkeit zur Gruppe der Kohlehydrate verdanken wir C. Scheibler<sup>7)</sup>, dem die Isolierung der Arabinose daraus gelang. Scheibler sowohl wie später besonders v. Lippmann<sup>8)</sup>, Wohl<sup>9)</sup> und v. Niessen, Herzfeld<sup>10)</sup>, Tollens<sup>11)</sup> und andere wiesen auch bald auf die große Ähnlichkeit und Verwandtschaft der Pektinstoffe mit anderen Pflanzenschleimen, Gummiarten und mit den Pentosanen und Hemicellulosen hin und machten durch eingehende Untersuchungen wahrscheinlich, daß in dem Pektin-

<sup>2)</sup> Die sehr umfangreiche Literatur über die Pektinstoffe vgl. bei v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten; Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate; Czapek, Biochemie der Pflanzen; v. Fellenberg, Biochem. Ztschr. 85, 118 [1918]; C. van Wisselingh, Die Zellmembran, Handbuch der Pflanzenanatomie von K. Linsbauer, Bd. III, 2, Berlin 1924; R. Suchářipa, Die Pektinstoffe, Braunschweig 1925.

<sup>3)</sup> Mulder, Berzelius Jahresber. 18, 282 [1839].

<sup>4)</sup> Fromberg, ebenda 24, 371 [1845].

<sup>5)</sup> Frémy, Journ. Pharm. Chim. 26, 368 [1840]; 36, 6 [1859]; Ann. Chim. Phys. 24, 5 [1848].

<sup>6)</sup> Chodnew, Berzelius Jahresber. 24, 566 [1845]; LIEBIGS Ann. 51, 355 [1844].

<sup>7)</sup> C. Scheibler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 1, 58, 108 [1868]; 6, 612 [1873].

<sup>8)</sup> v. Lippmann, ebenda 17, 2238 [1884]; 20, 1001 [1887]; 23, 3564 [1890].

<sup>9)</sup> Wohl u. v. Niessen, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1889, 924.

<sup>10)</sup> Herzfeld, ebenda 1889, 1027; 1890, 680, 771; 1891, 295, 667; 1893, 173.

<sup>11)</sup> Tollens u. Tromp de Haas, LIEBIGS Ann. 286, 278, 292 [1895].

molekül außer Pentosen auch noch säureartige Komplexe und Galaktose oder jedenfalls Schleimsäure bildende Gruppen vorhanden seien.

Einen wesentlichen Fortschritt in der Erforschung der Chemie der Pektinstoffe bedeutete es, als v. Fellenberg<sup>12)</sup> vor einigen Jahren, aufmerksam gemacht durch den Gehalt der Tresterweine aus Obstfrüchten an Methylalkohol, diesen Stoff als wesentlichen Bestandteil des Pektins auffand. Er zeigte auch bereits, daß dieser Methylalkohol im Pektinmolekül esterartig mit einer Säure verbunden vorkommt und aus dieser Verbindung durch Verseifung oder durch ein Ferment (Pektase) spaltbar ist. Auch über die vermutliche Natur dieser „Pektinsäure“ stellte v. Fellenberg bereits Betrachtungen an.

Ausgehend von technischen Arbeiten auf dem Gebiet der Zuckerindustrie habe ich mich seit einer Reihe von Jahren mit der Chemie der Pektine beschäftigt und bin dabei mit einer Anzahl von Mitarbeitern dazu gelangt, weitere Aufschlüsse über den chemischen Aufbau dieser eigenartigen Körperklasse zu gewinnen<sup>13)</sup>. Die Untersuchungen\*) sind hauptsächlich am Pektin der Zuckerrübe und des Flachs ausgeführt und neuerdings auch auf die Pektine der Obstfrüchte ausgedehnt worden. Als wichtigstes Resultat dieser langjährigen Arbeiten ergab es sich, daß das Kernstück und der Hauptbestandteil des Pektinmoleküls eine bis dahin nicht bekannte Kohlenhydratsäure bildet, auf die der Säurecharakter der Pektinstoffe und ihrer Abbauprodukte zurückzuführen ist, und mit der die eigentümlichen Eigenschaften der Pektinstoffe im engsten Zusammenhange stehen. Es ist dies die *d*-Galakturonsäure, ein Isomeres der in der Tierphysiologie seit langem bekannten Glykuronsäure. Wie die *d*-Glykuronsäure zur *d*-Glykose einerseits und zur *d*-Zuckersäure andererseits in Beziehung steht, so ist die *d*-Galakturonsäure stereochemisch auf der einen Seite mit der *d*-Galaktose und auf der anderen Seite mit der Schleimsäure in Parallele zu setzen, zu der die Galakturonsäure durch heiße Salpetersäure, aber auch durch Brom bereits in der Kälte oxydiert werden kann. Es handelt sich hier um eine Aldehydcarbonsäure, die deutlich sauer reagiert, Fehlingsche Lösung reduziert, alle Farbreaktionen einer Pentose gibt und außerdem noch wie die Galaktose die Schleimsäure-Reaktion liefert. Bemerkenswert ist auch noch, daß die Galakturonsäure ebenso wie die Glykuronsäure die bekannte Tollenssche Naphthoresorcin-Reaktion gibt, die ein wertvoller Pfadfinder zur Feststellung dieser neuen Säure in den Pektinstoffen gewesen ist. Die Galakturonsäure ist scheinbar identisch mit der Aldehydschleimsäure, die E. Fischer<sup>14)</sup> durch partielle Reduktion des Schleimsäurelaktons, allerdings nur als Zwischenprodukt in Lösung erhalten hat. Durch eine besondere abgestufte Hydrolyse des Pektins gelang es mir auch, die Galakturonsäure zum ersten Male in reiner

Form kristallisiert zu gewinnen und durch quantitative Überführung der rechtsdrehenden Verbindung in die inaktive Schleimsäure ihre Konstitution zu beweisen. Die Richtigkeit dieser Konstitution wurde neuerdings durch eine Synthese bestätigt, die Ohle<sup>15)</sup> und Berend ausgehend von der Aceto-Galaktose durchführen konnten.

Außer diesem Hauptbestandteil der Pektinstoffe, der Galakturonsäure, die gewissermaßen das Gerüst des ganzen Molekülbaus darstellt, gelang es, noch eine Reihe von Bausteinen dieser Naturstoffe in reiner Form und z. T. kristallisiert zu isolieren. Zu diesen gehören außer den bereits bekannten, der Arabinose und dem Methylalkohol, die Galaktose, die Xylose und schließlich die bis dahin ganz übersehene Essigsäure.

Es mußte nun besonders interessieren, in welcher Weise diese bei der totalen Hydrolyse erhaltenen Bausteine sich zu dem großen Gebäude des Pektinmoleküls zusammenfügen und welche wichtigen Bruchstücke sich aus der natürlichen Substanz bei gelinder durchgeführtem Abbau ergeben. Ein recht langer und mühseliger Weg voll von Irrungen und Wirrungen war erforderlich, um Ausblicke auf diese Ziele zu erreichen.

Hierzu war es vor allen Dingen wichtig, Methoden zur Gewinnung größerer Mengen von Pektinstoffen und zu ihrer Reinigung auszuarbeiten, besondere Verfahren des Abbaus durchzuführen und auch in der Frage der Nomenklatur dieser Verbindungen ordnend vorzugehen.

Als günstiges Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen hat sich die Zuckerrübe erwiesen, besonders in Form der ausgelaugten und getrockneten Rübenschnitzel, wie sie in großem Maßstabe heute in den Zuckerfabriken hergestellt werden. In der Zuckerrübe ist das Pektin hauptsächlich in einer in kaltem Wasser unlöslichen Form vorhanden, eine nur relativ geringe Menge Pektinsubstanz ist in den Säften gelöst. Die Rübenschnitzel, die schon in der Technik eine sehr gründliche Auslaugung erfahren haben, bedürfen zur Entfernung der löslichen Fremdstoffe nur noch einer Auswaschung mit lauwarmen Wasser. Kocht man dann die so behandelten Schnitzel genügend lange mit Wasser aus und dampft die erhaltenen Auszüge auf dem Wasserbad ein, so erhält man das Pektin der Rübe in Mengen bis zu 30% und mehr in Form gelblicher bis bräunlicher glänzender Blätter und Krusten. Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck im Autoklaven ist dieser Lösungsprozeß noch wesentlich zu beschleunigen, und man gewinnt dabei durch Einengen einen allerdings durch Zersetzungsprodukte dunkel gefärbten, stark klebenden Pektinleim, der in Kriegszeiten vielfach als Ersatz für Dextrinklebstoffe verwendet wurde<sup>16)</sup>. Durch Zerstäuben solcher Pektinlösungen nach dem Krause-Verfahren kann man auch die Pektinsubstanz in Form eines hellgelben Pulvers erhalten, das in seinen Eigenschaften dem Gummi arabicum sehr ähnlich ist. Auf ähnliche Weise lassen sich auch die Pektinsubstanzen aus anderen Pflanzen oder Pflanzenteilen durch Auskochen mit Wasser isolieren, nachdem man zuvor die übrigen löslichen Stoffe durch Extraktion mit lauwarmem oder heißem Alkohol entfernt hat.

Da diese Verhältnisse bei der Rübe am eingehendsten studiert worden sind, so seien hier zunächst nähere Mitteilungen über die Eigenschaften und die eigentümlichen Abbauprozesse des Rübepektins gebracht, die sich dann späterhin in ganz analoger Weise bei den Pektinstoffen anderer Pflanzen wiederfinden.

<sup>12)</sup> v. Fellenberg, Mitteil. Schweizer Gesundheitsamt, Bd. V, 172, 225 [1914]; Biochem. Ztschr. 85, 45, 118 [1918].

<sup>13)</sup> Felix Ehrlich, Chem.-Ztg. 35, 661 [1911]; 41, 197 [1917]; Ber. Faserstoff-Analysenkommission Ver. Zellstoff- u. Papier-Chemiker, Berlin 1920, 88; Dtsch. Zuckerind. 49, 1046 [1924]; Chem. Ztbl. 1923 II 2797. — H. Gaertner, Diss. Techn. Hochsch. Breslau 1919; Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 69, 233 [1919]. — F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Biochem. Ztschr. 168, 263 [1926]. — F. Ehrlich u. F. Schubert, ebenda 169, 13 [1926].

\*) Ausgeführt im Institut für Biochemie und landwirtschaftliche Technologie der Universität Breslau.

<sup>14)</sup> E. Fischer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 24, 2136 [1891]; 25, 1247 [1892]. — Vgl. auch Suarez, Chem.-Ztg. 41, 87 [1917].

<sup>15)</sup> Ohle u. Berend, Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 2585 [1925].

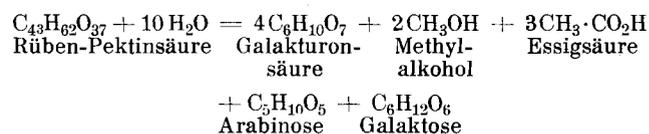
<sup>16)</sup> F. Ehrlich-Kutzner, D. R. P. Nr. 384 772.

Wie früher bereits angedeutet wurde, wird durch das Auskochen mit Wasser aus dem Rübenmark die Pektinsubstanz der Rübe nicht in ihrer ursprünglichen, sondern in einer bereits chemisch veränderten Form erhalten, was äußerlich schon dadurch zu erkennen ist, daß das ursprüngliche Pektin in kaltem Wasser unlöslich ist, das extrahierte Pektin dagegen sich in kaltem Wasser verhältnismäßig leicht löst. Ich habe es für zweckmäßig gehalten, die Ursprungssubstanz schlechtweg als Pektin zu bezeichnen, und für das in Wasser lösliche Pektin den Namen Hydrato-Pektin einzuführen. Das Hydrato-Pektin ist bereits ein Abbauprodukt des Pektins und aus diesem durch Hydrolyse mit heißem Wasser hervorgegangen. Es ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier voneinander durchaus verschiedener heterogener chemischer Substanzen, nämlich des Arabans und des Calcium-Magnesium-Salzes der Pektinsäure. Aus dem Hydrato-Pektin läßt sich mit 70%igem Alkohol schon in der Kälte glatt der Araban genannte amorphe Körper herauslösen. Er ist linksdrehend ( $[\alpha]_D$  bis  $-170^\circ$ ), besteht aus einem Gemenge verschiedener Anhydride der 1-Arabinose, die daraus durch Säurehydrolyse in Mengen bis zu 90% in schönkristallisierter Form zu gewinnen ist. Die Menge des alkohollöslichen linksdrehenden Arabans im Hydrato-Pektin beträgt regelmäßig etwa 30%. Die Tatsache, daß Rübenmark, welches nur mit kaltem Wasser behandelt ist, auch nach stundenlangem Kochen mit 70%igem Alkohol nicht eine Spur Araban abgibt, erscheint als ein genügender Beweis dafür, daß diese Substanz in freier Form ursprünglich nicht in der Rübe vorhanden, sondern in dem unlöslichen Pektin in chemischer Bindung mit dem Calcium-Magnesium-Salz der Pektinsäure verknüpft ist, aus dem es erst durch Hydrolyse mittels heißen Wassers in Freiheit gesetzt wird.

Wesentlich größeres Interesse kommt nun dem zweiten Bestandteil des im Hydrato-Pektin vorliegenden Substanzgemisches zu, dem Ca-Mg-Salz der Pektinsäure, das sich darin in Mengen bis zu 70% vorfindet. Durch mehrfaches Umlösen in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol und Trocknen mit Alkohol und Äther gewinnt man es in Form eines farblosen, amorphen Pulvers mit etwa 6% Aschegehalt. Die Asche besteht regelmäßig im wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumoxyd, und zwar ist das Calcium dem Magnesium gegenüber gewöhnlich in der doppelten Menge vorhanden, woraus schon hervorzugehen scheint, daß es sich hier nicht um zufällige Beimischung von Mineralsubstanzen, sondern wirklich um ein Salz der Pektinsäure handelt.

Aus ihrem Salz läßt sich die Pektinsäure nach Lösen in Wasser durch Fällung mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure freimachen. Sie fällt in Form einer dicken Gallerte, die durch Auswaschen der Salzsäure und nach wiederholter Umfällung durch häufige Behandlung mit Alkohol und Äther zu einem farblosen, fast aschefreien Pulver zusammenschrumpft. Es ist dies im wesentlichen dieselbe Substanz, die man früher aus wäßrigen Pektin-Extrakten nach dem Vorbilde von Tollens<sup>17)</sup>, Bourquelot<sup>17)</sup> und Hérissé und anderen mit Alkohol und Salzsäure fällte und in dieser Form als „Pektin“ bezeichnete. Hierbei war übersehen worden, daß in dem alkoholischen Filtrat stets eine nicht unbeträchtliche Menge

eines wesentlichen Bestandteils des ursprünglichen Pektins, nämlich das Araban, verloren ging. Aus verschiedenen Gründen erschien es mir vorteilhafter, diese früher „Pektin“ genannte Verbindung als Pektinsäure anzusprechen. Diese Pektinsäure ist eine wasserlösliche Verbindung von deutliche saurem Charakter, der sich dadurch zeigt, daß die Substanz mit Alkali neutralisierbar und titrierbar ist und unlösliche Schwermetallsalze gibt. Unzählige Analysen und Abbaureaktionen erweisen sie als eine einheitliche, aber recht komplizierte Verbindung. Sie ist ziemlich stark rechtsdrehend, und zwar schwankt die spezifische Drehung zwischen  $+110^\circ$  bis  $+160^\circ$  und kann bei längerer Berührung mit Salzsäure während des Filtrierens der Lösungen Werte bis zu  $+220^\circ$  erreichen. Diese Pektinsäure besteht aus fünf sehr heterogen gestalteten Bausteinen, nämlich aus Methylalkohol, Essigsäure, Arabinose, Galaktose und Galakturonsäure. Der Grundkörper des Pektinsäuremoleküls bildet eine vierbasische Säure mit vier Carboxylgruppen, von denen in der Pektinsäure selbst zwei Carboxyle frei vorhanden sind, während die anderen beiden esterartig an Methylalkohol gebunden vorkommen. Die Pektinsäure wäre also als eine Estersäure anzusprechen. Der Methylalkohol, dessen Menge etwa 6,5% beträgt, ist durch Verseifung mit Alkali schon in der Kälte daraus abspaltbar. Ihrer Menge nach muß angenommen werden, daß zwei Methoxygruppen sich im Pektinsäuremolekül an zwei Carboxyle binden. Außerdem weist die Pektinsäure der Rüben mit Hydroxylen der Kohlenhydrate verknüpft drei Acetylgruppen auf, die durch Alkalien oder Säure abspaltbar sind und dabei etwa 13% Essigsäure liefern. Dieser verhältnismäßig hohe, bisher nicht beachtete Gehalt des Pektins an Essigsäure scheint in verschiedener Hinsicht sehr bemerkenswert. Über den genauen Sitz der Acetylgruppen, ob sie mit den Kohlenhydraten oder der Galakturonsäure verknüpft sind, läßt sich bisher nichts sicheres aussagen. Der Hauptbestandteil der Pektinsäure ist die d-Galakturonsäure, die sich in der Rüben-Pektinsäure in Mengen von durchschnittlich 65% vorfindet neben etwa 11,7% 1-Arabinose und 13,1% d-Galaktose. Aus genauen Einzelbestimmungen läßt sich folgern, daß in dem Molekül der Pektinsäure auf vier Mol. Galakturonsäure ein Mol. Arabinose und ein Mol. Galaktose kommen. In diese fünf verschiedenartige Bestandteile zerfällt die große Molekel der Pektinsäure, deren Gewicht zu etwa 1400 gefunden wurde, wenn man sie der totalen Hydrolyse durch langdauerndes Kochen mit verdünnten Säuren oder durch kurzes Erhitzen unter Druck unterwirft. In der durchaus wahrscheinlichen Annahme, daß hierbei eine Aufnahme von 10 Mol. H<sub>2</sub>O stattfindet, würde dieser Zersetzungs Vorgang durch folgende Gleichung darstellbar sein:



Die Rüben-Pektinsäure wäre demnach als eine Triacetyl-arabino-galaktodimethoxytetragalakturonsäure aufzufassen, wofür eingehende Untersuchungen, die ich hauptsächlich mit v. Sommerfeld angestellt habe, als überzeugende Belege gelten können. Da bei einer totalen Hydrolyse der Pektinsäure einzelne Bausteine wie die Galakturonsäure und die Kohlenhydrate durch die zersetzende Wirkung der Säuren zum Teil weitergehende Zertrümme-

<sup>17)</sup> Bourquelot u. Hérissé, Journ. Pharm. Chim. 7, 473 [1898]; Chem. Ztrbl. 1898 II 20. — Bridel, Journ. Pharm. Chim. 26, 536 [1907]; Chem. Ztrbl. 1908 I 475.

zung erleiden, so bedurfte es bei dieser Analyse vielfach indirekter Methoden, um die Menge der einzelnen Bestandteile der Pektinsäure festzustellen.

Ein völlig anderes Bild der Zerlegung der Pektinsäure und ein nicht minder wertvoller Einblick in die Struktur dieser und anderer Pektinverbindungen ergab sich nun, als die Pektinsäure nicht vollständig mit kochender Säure gespalten, sondern in verdünnter Salzsäure (2—5%ig) gelöst längere Zeit bei Wasserbadwärme digeriert wurde. Es scheiden sich dabei in einigen Stunden große Mengen dichter Flocken einer in Salzsäure unlöslichen, in Wasser schwerlöslichen Verbindung ab, die durch Auswaschen der Salzsäure, Auskochen mit Alkohol, Lösen in siedendem Wasser und Ausfällung mit Salzsäure aus der abgekühlten Lösung nach dem Trocknen mit Alkohol und Äther als schneeweißes, salzsäure- und aschefreies, amorphes Pulver erhalten wird, das, ohne sich äußerlich zu verändern, an der Luft 12—15% H<sub>2</sub>O anzieht. Diese leicht in Mengen von 40% und mehr aus der Pektinsäure zu gewinnende Substanz ist noch einfacher unter Umgehung der umständlichen Isolierung der Pektinsäure direkt aus Hydrato-Pektin mit guter Ausbeute herstellbar und ist dadurch heute zu einem bequem zugänglichen und in großen Quantitäten zu erhaltenden Präparat geworden. Es handelt sich bei dieser herausgesprengten Verbindung offenbar um das Kernstück und den Hauptkomplex der Pektinsäure und damit auch der Pektinstoffe selbst, mit dem die eigentümlichen Eigenschaften dieser Pflanzenstoffe im engsten Zusammenhang stehen. Zugleich haben wir hier den ersten Vertreter einer ganz neuen Körperklasse vor uns, die bis dahin in der Natur nicht bekannt war. Die betreffende Verbindung ist nämlich eine Poly-Galakturonsäure d. h. ein hochmolekulares Anhydrid der Galakturonsäure von der allgemeinen Formel  $(C_6H_{10}O_7 - H_2O)_x$  mit freien Carboxylgruppen und maskierten Aldehydgruppen, die sich in Saccharid- bzw. acetal-artiger Bindung mit Hydroxylgruppen befinden. Die freie Säure zeigt eine Acidität, die der Stärke der Milchsäure vergleichbar ist, reduziert dagegen Fehlingsche Lösung nicht. Besonders charakterisiert ist sie durch ihr hohes Drehungsvermögen, das in neutraler oder alkalischer Lösung  $[\alpha]_D = +275^\circ$  beträgt, ferner durch ihre Fähigkeit, mit Schwermetallsalzen gallertartige Niederschläge zu bilden. Ihre Erdalkalisalze scheiden sich beim Vermischen der Lösungen in typischer Weise als wasserklare, dicke, steife Gallerten aus, die äußerlich ganz an die Form der Gelees erinnern. In Alkalien und Ammoniak löst sich die Säure leicht und ist durch Mineralsäuren aus den Lösungen wieder vollständig fällbar. Durch stärkere Einwirkung von Säuren in der Hitze zerfällt die nicht reduzierende Poly-Galakturonsäure in die stark reduzierende, viel schwächer rechts drehende Mono-Galakturonsäure, ohne daß dabei ein anderer Baustein der Pektinsäure auftritt. Aus diesem Verhalten und durch die Analyse der Säure selbst und ihrer Salze ließ sich klar erweisen, daß es sich hier nur um ein polymeres Anhydrid der Mono-Galakturonsäure von der Grundformel  $x C_6H_{10}O_7 - x H_2O = (C_6H_8O_5)_x$  handeln konnte.

Zur weiteren Konstitutionsaufklärung dieser Poly-Galakturonsäure und zweier isomerer, sich sehr ähnlich verhaltender Verbindungen, die wir außerdem noch unter den Spaltprodukten der Pektinstoffe auffinden konnten, habe ich nun neuerdings mit F. Schubert sehr eingehende Untersuchungen angestellt, die zu recht bemerkenswerten Resultaten geführt haben\*). Es mußte

zunächst besonders interessieren, zu ermitteln, wieviel Molekel der d-Galakturonsäure in der Poly-Galakturonsäure vergesellschaftet sind, wovon ja die Molekulargröße und die genaue Zusammensetzung der Verbindung unmittelbar abhängig sind. Aus der amorphen Beschaffenheit und dem Kolloidcharakter der Säure und ihrer Salze schien zu folgen, daß es sich hier um eine sehr hochmolekulare Verbindung handeln mußte. Andererseits wissen wir aus den bekannten wichtigen Arbeiten von Bergmann, Hess, Karrer, Pringsheim<sup>17a)</sup> u. a., daß die verbreitetsten Polysaccharide wie Cellulose, Stärke, Glykogen usw., die man früher als ganz besonders kompliziert aufgebaut betrachtet hatte, aus einer relativ recht geringen Zahl von Glykose-Molekeln konstituiert sind. Es zeigte sich nun tatsächlich bei genauerer Untersuchung, daß in gewisser Analogie zu den Polysacchariden auch die Polygalakturonsäuren nur verhältnismäßig wenige aus Galakturonsäureanhydrid bestehende Bausteine in ihrem Molekül aufweisen. Zwar ist die zuerst ausgesprochene Ansicht, daß hier Verbindungen aus zwei Molekülen Galakturonsäure vorliegen, nicht aufrechtzuerhalten. Diese Anschauung hatte sich aus Molekulargewichtsbestimmungen des Natriumsalzes der Poly-Galakturonsäure ergeben, das im Gegensatz zu der schwerlöslichen freien Säure von Wasser leicht aufgenommen wird. Nach den dabei erhaltenen Resultaten ließ sich eine Molekulargröße von etwa 400 errechnen, was scheinbar auf eine aus 2 Mol. Galakturonsäure aufgebaute Digalakturonsäure C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> schließen ließ. Nun haben aber eingehende Untersuchungen der Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes und der freien Säure erwiesen, daß das Natriumsalz in wäßriger Lösung weitgehend dissoziiert ist, dagegen die freie Säure nur verhältnismäßig wenig. In *n*/<sub>50</sub>-Lösung in Wasser zeigte das Natriumsalz eine Dissoziation von etwa 75%, während die gleichkonzentrierte freie Säure nur zu 8—10% dissoziiert war. Ganz analoge Verhältnisse wurden bei der d-Galakturonsäure und ihrem Natriumsalze gefunden. Daraus ergab sich schon folgerichtig, daß die Teilchengröße der Poly-Galakturonsäure zu niedrig geschätzt war, und daß sie aus mehr als nur 2 Mol. Galakturonanhydrid bestehen muß. Zahlreiche Versuche mit der kryoskopischen Methode zeigten dann auch übereinstimmend, daß die freie getrocknete Poly-Galakturonsäure, von der nur geringkonzentrierte wäßrige Lösungen herstellbar sind, ein Molekulargewicht von 650—680 aufweist. Für eine Verbindung von 4 Mol. Galakturonsäure weniger 4 Mol. Wasser, d. h. also von der Formel  $4C_6H_{10}O_7 - 4H_2O = C_{24}H_{32}O_{24}$ , würde sich ein Molekulargewicht von 704 berechnen. Die Poly-Galakturonsäure ist also mit größter Wahrscheinlichkeit als eine vierbasische Tetragalakturonsäure oder genauer als eine Tetraanhydro-Tetragalakturonsäure mit vier freien Carboxylgruppen aufzufassen, wofür auch die Elementaranalyse der wasserfreien Verbindung, die Analyse ihrer Salze, ihre Titration, sowie die Abspaltung von 4 Mol. CO<sub>2</sub> durch Kochen der Substanz mit 12%iger Salzsäure nach Tollens-Lefèvre<sup>18)</sup> weitere schlüssige Beweise lieferten. Diese Säure mit der er-

\*) Die ausführlichen Mitteilungen und experimentellen Belege erscheinen in den Ber. Dtsch. chem. Ges. und in der Biochem. Ztschr.

<sup>17a)</sup> H. Pringsheim, Die Polysaccharide, 2. Aufl., Berlin 1923.

<sup>18)</sup> Tollens u. Lefèvre, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 4513 [1907]. — Nanji, Paton u. A. R. Ling, Journ. Soc. chem. Ind. 44, 253 [1925].

weiterten Bruttoformel  $C_{20}H_{28}O_{16}(COOH)_4$  sei der Einfachheit halber weiterhin mit dem Namen „Tetrasäure a“ bezeichnet. Will man sich ein Bild von ihrem inneren Aufbau machen, so scheint es nahe liegend anzunehmen, daß die Tetrasäure a ringförmig konstituiert ist, indem etwa immer zwischen je 2 Mol. Galakturonsäure ein Sauerstoffatom brückenartig gebunden ist und außerdem innerhalb jedes Galakturonsäure-Moleküls, wie dies Pryde<sup>19)</sup> sowie Haworth<sup>20)</sup> für die Galaktose bewiesen haben, zwischen den 1,5-Kohlenstoffatomen eine amylenoxydartige Sauerstoffbindung zustande kommt. Über den Sitz dieser verschiedenen Sauerstoffbrücken werden natürlich erst weitere im Gange befindliche Acetylierungs- und Methylierungsversuche die endgültige Entscheidung bringen können.

Außer der Tetrasäure a ließen sich bei der partiellen Hydrolyse der Pektinstoffe noch zwei andere Polygalakturonsäuren von derselben Bruttozusammensetzung isolieren, die vorläufig Tetrasäure b und Tetrasäure c genannt seien. Die Tetrasäure b findet sich stets bei der Darstellung der Tetrasäure a, gleichgültig, ob diese aus der Pektinsäure oder aus dem Hydrato-Pektin gewonnen wird, in den salzsauren Filtraten und kann daraus leicht durch Fällung mit Alkohol als farbloses amorphes Pulver von ähnlichen äußeren Eigenschaften wie die Tetrasäure a abgeschieden werden. Sie tritt dabei je nach der Dauer der Salzsäure-Hydrolyse in wechselnden Mengen auf. Je länger mit Mineralsäuren erhitzt wird, um so mehr bildet sich davon, während gleichzeitig die Menge der a-Säure abnimmt. Im Gegensatz zur Tetrasäure a ist die Tetrasäure b in Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich, sie reduziert deutlich Fehling'sche Lösung und zeigt ein niedrigeres Drehungsvermögen von  $[\alpha]_D = +240^\circ$ . Sie gibt ebenfalls wasserlösliche Alkalisalze und mit Metallsalzen mehr flockige, nicht gallertartige Niederschläge. Elementaranalyse und Molekelgewichtsbestimmung zeigen, daß der Tetrasäure b dieselbe Bruttoformel  $C_{24}H_{32}O_{24}$  zukommt wie der a-Säure. Zum Unterschiede von dieser Säure sind bei der Tetrasäure b nur drei Carboxyle direkt titrierbar, das vierte erst nach Verseifung mit überschüssigem Alkali. Die b-Säure enthält also offenbar eine Lactongruppe und ist daher nach ihrem ganzen Verhalten als Trianhydro-tetra-galakturonsäure-monolacton anzusprechen. Zur Erklärung ihrer Konstitution erscheint es sehr plausibel, anzunehmen, daß die Tetrasäure b im Gegensatz zur a-Säure keine ringförmige Struktur, sondern eine offene Kette besitzt. Sie ist so entstanden zu denken, daß durch hydrolytische Wirkung an einer Stelle des Ringes der a-Säure eine Sprengung der Sauerstoffbrücke und eine Anlagerung eines Moleküls Wasser erfolgt, wobei eine reduzierende Aldehydgruppe wieder aus ihrer Bindung in Freiheit gesetzt wird. Gleichzeitig tritt aber an einer anderen Stelle der gebildeten offenen Kette ein Molekül Wasser wieder aus, wodurch es zwischen einer Carboxylgruppe und einem in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Hydroxyl zur Bildung eines Lactonringes kommt. Die Tetrasäure b ist also als ein Abbaukörper der Tetrasäure a zu betrachten, und tatsächlich entsteht sie aus dieser Verbindung nicht allein durch Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren, sondern auch bereits bei längerer Behandlung mit kochendem Wasser, schneller noch unter Druck. Daher findet sich auch die Tetrasäure b stets unter den sauren Hydrolyseprodukten der Pektinstoffe.

<sup>19)</sup> Pryde, Journ. chem. Soc. London **123**, 1808 [1923].

<sup>20)</sup> Haworth, ebenda **125**, 2468 [1924].

Noch eine dritte Poly-Galakturonsäure, die wir Tetragalakturonsäure c oder Tetrasäure c nennen wollen, ließ sich aus der Pektinsäure und auch aus dem Hydrato-Pektin direkt isolieren, und zwar durch Hydrolyse mit Alkalien. Sie ist äußerlich und in allen ihren sonstigen Eigenschaften der Tetrasäure a un-gemein ähnlich. Sie enthält ebenfalls vier freie Carboxyle, ist in Wasser noch etwas schwerer löslich und mit Salzsäure etwas leichter ausflockbar und zeigt die um  $10^\circ$  höhere spezifische Drehung von  $[\alpha]_D = +285$ . Ihre Bruttozusammensetzung unterscheidet sich von der der a-Säure entsprechend der Formel  $C_{24}H_{32}O_{24} + H_2O$  um einen Mehrgehalt von einem Molekül Wasser, das ohne Zersetzung der Substanz nicht wegzutrocknen ist. Übereinstimmend damit weist auch das Ergebnis der Elementaranalyse deutlich einen Mindergehalt von 1% C auf, so daß ein Irrtum ausgeschlossen erscheint. Man muß daraus folgerichtig schließen, daß die Tetrasäure c im wesentlichen die gleiche Ringstruktur der a-Säure besitzt, daß aber das hinzukommende Molekül  $H_2O$  sich nicht als Hydratwasser, sondern in irgendeiner Weise konstitutiv angelagert hat. Wie und an welcher Stelle diese Anlagerung erfolgt ist, darüber läßt sich vorläufig nichts Bestimmtes aussagen. Interessant ist jedenfalls die Tatsache, daß auch die Mono-Galakturonsäure, wie später gezeigt wird, die Eigenschaft aufweist, sehr leicht Wasser konstitutiv in ihr Molekül aufzunehmen. Bemerkenswert erscheint auch, daß die Tetrasäure c ein Natriumsalz liefert von der Formel  $C_{20}H_{28}O_{16}(COONa)_4 + H_2O$ , das vollkommen identisch ist mit dem Natriumsalz der Tetrasäure a. Aus diesem Salz läßt sich mit Salzsäure immer nur die Tetrasäure c freimachen, niemals die Tetrasäure a. In Übereinstimmung mit diesen Befunden hat sich dann auch ergeben, daß man die Tetrasäure c sehr einfach aus der Tetrasäure a in der Weise gewinnen kann, daß man die a-Säure nur in überschüssiger Alkalilauge oder auch nur in Ammoniak zu lösen und aus der Lösung mit Salzsäure zu fällen braucht. Das abgeschiedene Produkt ist dann stets die Tetrasäure c. Auch die c-Säure geht bei längerem Kochen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren ebenso wie die a-Säure allmählich in die Tetrasäure b über.

Aus sämtlichen drei Tetragalakturonsäuren läßt sich nun durch vollkommenen Abbau ihr Grundkörper, die d-Galakturonsäure, gewinnen. Auf diesem Wege ist die erste Darstellung dieser besonders interessanten Verbindung in kristallisierter Form gelungen. Am günstigsten verfährt man dabei, wenn man die Tetrasäure im Autoklaven einige Minuten mit 1%iger Schwefelsäure auf etwa 4 Atm. erhitzt, nach Entfernung der Schwefelsäure mit Barium die wäßrigen Lösungen eindampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und die alkoholischen Extrakte verdunstet. Aus dem verbleibenden Sirup scheidet sich dann sehr bald spontan die d-Galakturonsäure in schön kristallisierter Form in Ausbeuten bis zu 30% ab. Auch durch Erhitzen mit Wasser allein unter Druck läßt sich die Galakturonsäure aus der Tetrasäure abspalten. Hierbei sowie bei der Säurehydrolyse der Poly-Galakturonsäure läßt es sich aber nie vermeiden, daß ein großer Teil der primär entstandenen Galakturonsäure einen weiteren Abbau zu gefärbten Zersetzungs- und Umlagerungsprodukten erleidet, unter denen eine bereits in der Kälte Fehling'sche Lösung reduzierende Substanz besonders bemerkenswert ist. Aus den noch im Gange befindlichen Untersuchungen scheint bisher soviel hervorzugehen, daß es sich hier um ein Gemisch von Furan-

derivaten handelt, die sich durch Ringschluß aus der Galakturonsäure gebildet haben. Die reine d-Galakturonsäure vom Schmp. 161° zeigt alle der d-Glykuronsäure eigentümlichen Eigenschaften und Farbreaktionen und unterscheidet sich wesentlich von dieser Säure chemisch nur dadurch, daß sie mit Brom in der Kälte in Schleimsäure übergeht, während Glykuronsäure durch entsprechende Oxydation Zuckersäure liefert. Den Monosacchariden vergleichbar weist Galakturonsäure Mutarotation auf mit einer Enddrehung von  $[\alpha]_D = +56^\circ$ . Es gelang, die beiden hier im Gleichgewicht befindlichen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen in reiner Form zu fassen und ineinander überzuführen. Wenn man bei der Isolierung der Säure dafür sorgt, daß die Temperatur der Lösungen 50° nicht überschreitet, so kristallisiert bei vorsichtiger Verdunstung die wasserfreie  $\beta$ -Modifikation aus von der Formel  $C_6H_{10}O_7$  mit der niedrigen Drehung von  $+29^\circ$  und aufsteigender Mutarotation bis zu  $+56^\circ$ . Erhitzt man die wäßrige Lösung der  $\beta$ -Form aber einige Zeit auf dem Wasserbade und dampft dann zum Sirup ein, so resultiert daraus die hochdrehende wasserhaltige  $\alpha$ -Galakturonsäure von der Formel  $C_6H_{10}O_7 + H_2O$  und der Anfangsdrehung  $+86^\circ$ , die entsprechend absteigende Mutarotation wieder bis zu  $+56^\circ$  ergibt. Durch Überführung in das Bariumsalze und Freimachen aus diesem bei niederen Wärmegraden läßt sich die  $\alpha$ -Form von neuem in die  $\beta$ -Form zurückführen. Aus der  $\alpha$ -Galakturonsäure  $C_6H_{10}O_7 + H_2O$  läßt sich ohne äußere Veränderung der Substanz  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  durch Trocknen im Vakuum bei 78° entfernen. Bei weiterem Trocknen tritt aber weitgehende Verfärbung und Zersetzung der Substanz ein. Es scheint also, daß zum mindesten dieses halbe Molekel Wasser konstitutiv mit der Galakturonsäuremolekel fest verbunden ist.

Während die saure Hydrolyse schließlich bis zu den letzten Bausteinen der Pektinstoffe führt, nimmt die alkalische Hydrolyse zum Teil einen anderen Weg. Beim Erhitzen der Pektinsäure mit Alkali- oder Erdkalilaugen spalten sich Methylalkohol, Essigsäure und Tetrasäure c ab. Wird die Abspaltung mit Kalk- oder Barytwasser vorgenommen, so läßt sich aus den Filtraten des unlöslichen Bariumsalzes der Tetrasäure c noch eine linksdrehende Fehlingsche Lösung nicht reduzierende Substanz isolieren, die aus einer saccharidartigen Verbindung besteht. Beim Erhitzen mit Säuren geht ihre Linksdrehung in eine Rechtsdrehung über, und man gewinnt als Komponenten dieser Verbindung dieselben Zucker, l-Arabinose und d-Galaktose, die sich auch bei der Säurehydrolyse der Pektinsäure bilden. Offenbar liegt hier ein Disaccharid, Galakto-Araban mit  $[\alpha]_D = -60^\circ$  vor, das bis auf seine mangelnde Reduktionsfähigkeit in seinen Eigenschaften mit der neuerdings von Zemplén<sup>21)</sup> aus Milchzucker durch Abbau erhaltenen Galaktoarabinose vergleichbar ist. Da aus Präparaten der Pektinsäure verschiedener Darstellungsweisen sich immer annähernd konstante Mengen Galakto-Araban abspalten und die Molekulargewichtsbestimmungen der Pektinsäure mit der Theorie der angenommenen Gesamtformel befriedigend übereinstimmende Werte ergeben, so erscheint es durchaus zulässig anzunehmen, daß es sich hier nicht um zufällige Beimengungen von anderen Kohlenhydratanhydriden handelt, sondern daß tatsächlich in dem Pektinsäuremolekül das Galakto-Araban mit der Tetragalakturonsäure verankert ist und durch Alkali aus dieser Verbindung losgetrennt wird. Natürlich bleibt immer noch

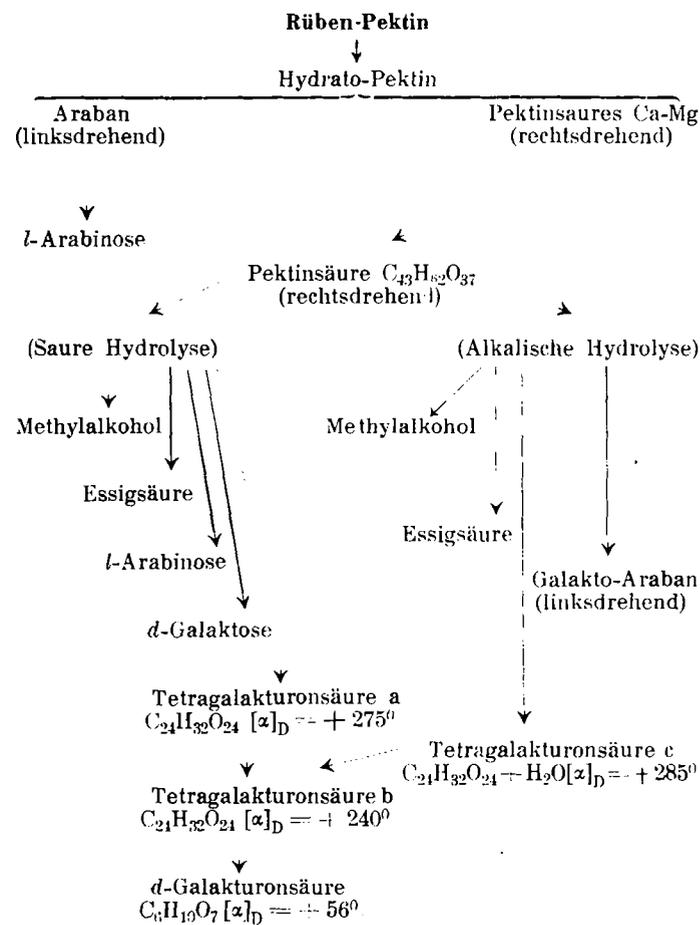
die Möglichkeit bestehen, daß hier nicht eigentliche Verbindungen, sondern Molekülassoziationen vorliegen, wie sie wiederholt auf dem Gebiete der Polysaccharide schon beobachtet worden sind. Hierüber müssen weitere Untersuchungen Klarheit schaffen.

Jedenfalls zeigen sich Bindungsunterschiede zwischen dem Galakto-Araban, das in dem Pektinsäurekomplex verhältnismäßig fest haftet und dem früher erwähnten Araban, das schon durch heißes Wasser aus dem Verbands des Pektins herausgespalten wird. Hier haben sich neuerdings aus den Untersuchungen mit F. Schubert interessante Befunde ergeben, die auf die Genese dieses Polysaccharids hindeuten. Aus dem im Araban vorliegenden Gemisch aus Anhydriden der Arabinose ließ sich nämlich durch wiederholte Alkohol-fällung in nicht unbeträchtlichen Mengen ein Tetrasaccharid von  $[\alpha]_D = -120^\circ$  isolieren, das aus 4 Mol. Arabinose aufgebaut ist und dem nach den Analysen unzweifelhaft die Formel  $4C_6H_{10}O_5 - 4H_2O = C_{20}H_{32}O_{16}$  zukommt. Vergleicht man diese Formel mit der der Tetragalakturonsäure, so ist leicht zu übersehen, daß es nur der Abspaltung von 4 Mol. Kohlendioxyd bedarf, um von der Tetragalakturonsäure zum Tetra-Araban zu kommen:



Es liegt durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß auch in der Pflanze die Arabankomponente des Pektins diesen Ursprung aus der Uronsäure genommen hat, da ja auch rein chemisch ein Übergang der d-Galakturonsäure in die ihr stereochemisch nahe verwandte l-Arabinose leicht vorstellbar ist.

Fassen wir das über die Bestandteile des Pektins und über ihre Beziehungen zu einander Gesagte noch einmal zusammen, so ergibt sich am Rüben-Pektin erläutert folgendes Schema der einzelnen Phasen seines Abbaues:



<sup>21)</sup> G. Zemplén, Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 2403 [1926]; 60, 1309 [1927].

Es erschien nun als nächstliegende Aufgabe von großer Bedeutung nachzuforschen, ob auch die Pektinstoffe anderer Pflanzen gleiche oder ähnliche Zusammensetzung wie die der Zuckerrüben aufweisen. Die Untersuchungen wurden mit einer Anzahl von Pflanzenpektinen verschiedenster Herkunft angestellt, und ihre Ergebnisse ließen bis auf gewisse Ausnahmen überraschenderweise eine weitgehende Analogie zwischen den einzelnen Pektinarten hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens, ihres allgemeinen Aufbaus und ihrer Zerfallprodukte erkennen. Es wurde zunächst mit F. Sch ubert zusammen das Flachspektin untersucht, um über eine Pektinart Klarheit zu gewinnen, die sich in den verholzten Flachsstengeln gewissermaßen schon in einem vorgeschrittenen Altersstadium befindet. Auch das Flachspektin, das einen wesentlichen Bestandteil der Inkrusten der Leinpflanze bildet, zerfällt wie das Rübenpektin unter der Einwirkung von heißem Wasser in ein alkohollösliches linksdrehendes Polysaccharid, dem Araban vergleichbar, und in ein alkohollösliches rechtsdrehendes Ca-Mg-Salz einer Pektinsäure. Statt des relativ einfach gebauten Arabans des Rübenpektins tritt aber im Flachspektin in beträchtlich größeren Mengen ein wesentlich komplizierter zusammengesetztes Hexopentosan auf, das außer l-Arabinose noch l-Xylose, d-Fruktose und d-Galaktose enthält. Die Flachs-Pektinsäure von ähnlicher Löslichkeit, Rechtsdrehung, Elementarzusammensetzung und Formel wie die Rüben-Pektinsäure weist analog wie diese als Hauptkern 4 Mol. Galakturonsäure auf, die sich ebenfalls miteinander verbunden in Form einer Tetragalakturonsäure abscheiden lassen. Auch sie sind mit zwei Methoxygruppen im Molekül der Pektinsäure verbunden, in dem außerdem nur zwei Acetylgruppen verankert sind, dafür aber ferner noch ein Trisaccharid, bestehend aus Arabinose, Xylose und Galaktose. Ein Teil der Galakturonsäure scheint in der Flachs-Pektinsäure durch Glykuronsäure ersetzt zu sein, worauf auch das Auftreten von Xylose im Flachspektin hindeutet. Dieser Zucker kann sich durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus der ihm stereochemisch nahe verwandten Glykuronsäure ähnlich wie Arabinose aus Galakturonsäure im Stoffwechsel der Pflanze gebildet haben, analog dem schon früher von Salkowski und Neuberg<sup>22)</sup> bei der Fäulnis beobachteten Übergang von Glykuronsäure in die entsprechende Pentose. Sehr eigentümlich ist der Gehalt des Flachs-Pektins an einer harzartigen Ligninsäure, die nach dem Erhitzen mit Wasser durch Alkohol daraus abzuschneiden war und die nicht als Verunreinigung, sondern in fester organischer Bindung darin enthalten zu sein scheint. Es handelt sich hier offenbar um Umwandlungssubstanzen des ursprünglichen Flachs-Pektins zu anderen, dem Lignin nahestehenden Körpern, die sich im Verlaufe des Wachstums der Pflanze allmählich gebildet haben und die noch mit der Muttersubstanz in lockerer Bindung stehen. Wir haben es also bei dem Flachs-Pektin mit dem extremen Fall eines gealterten, weitgehend veränderten Pektins zu tun.

Wesentlich näher stehen dem Rüben-Pektin in ihrer chemischen Zusammensetzung die Pektine der Obstfrüchte. Hierüber habe ich in letzter Zeit mit A. Kosmahly umfassende Untersuchungen angestellt, die noch nicht abgeschlossen sind, aber bereits recht interessante Ergebnisse gezeitigt haben. Wir haben uns dabei besonders mit dem Pektin des Albedos, d. h. der festen Zellmembran der Orangenschalen

<sup>22)</sup> Salkowski u. C. Neuberg, Ztschr. physiol. Chem. 36, 261 [1902]; 37, 464 [1903].

sowie mit dem Johannis- und Erdbeerpektin beschäftigt. In allen diesen Pektinarten fanden wir bisher fast genau die gleichen Bausteine und in ganz analoger Anordnung wie im Rüben-Pektin. Es ließ sich hier stets ein alkohollösliches, linksdrehendes Araban neben dem Ca-Mg-Salz der Pektinsäure von ähnlicher Rechtsdrehung in dem nach gleicher Methode herstellbaren Hydrato-Pektin nachweisen. Ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der Pektinsäuren der einzelnen Pektinarten scheint nur insofern zu bestehen, als die Pektinsäuren der Obstfrüchte einen merkbar höheren Gehalt an Galakturonsäure zeigen, nämlich etwa 73–78% gegenüber der Pektinsäure aus Rüben (65%) und aus Flachs (61%). Hand in Hand damit scheint auch der Methylalkoholgehalt ein etwas höherer zu sein, während demgegenüber die Menge der anderen Bestandteile wie der Essigsäure und ebenso der Monosaccharide entsprechend zurücktritt. Daß jedenfalls auch hier das Kernstück und der Hauptkomplex der Pektinsäuren aus 4 Mol. Galakturonsäure aufgebaut ist, dafür ließ sich bisher bereits ein schöner Beweis bei dem Pektin der Orangenschalen erbringen, indem es gelang, daraus durch partielle Hydrolyse ganz wie bei dem Rübenpektin die drei Tetra-Galakturonsäuren mit vollkommen gleicher Drehung und sonst identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften abzuschneiden. Sehr bemerkenswert ist ferner, daß sich in Beerenfrüchten wie Johannisbeeren und Erdbeeren bereits im Saft sehr viel lösliches Hydrato-Pektin in Mengen bis zu 40–50% des gesamten Pektins vorfindet, während in der Rübe und in den festen Orangenschalen nur 5–10% des Gesamtpektins dieser Pflanzen gelöst auftreten. Der hohe Gehalt an leichtlöslichem Hydrato-Pektin, das sehr reich an komplexen Galakturonsäureverbindungen ist, dürfte die Hauptursache der so leichten Gelierungsfähigkeit der Johannisbeeren sein und ihrer vorzüglichen Eignung für die Bereitung von Gelees. Das lösliche Hydrato-Pektin in den Beeren entsteht vermutlich während des Reifens der Früchte durch Wirkung eines Fermentes, welches das unlösliche wandständige Pektin der Zellen ähnlich wie heißes Wasser hydrolytisch in Araban und das Salz der Pektinsäure spaltet.

Nach Erkenntnis der wesentlichen Grundstruktur der Pektinstoffe scheint es jetzt auch reizvoll, sich näher mit der Natur der Fermente zu beschäftigen, deren Einwirkung auf Pektin früher schon vielfach beobachtet wurde, aber bisher nur unvollkommen erklärt ist. Pektinabbauende Enzyme finden sich in vielen Pflanzenteilen sowie in Mikroorganismen der verschiedensten Art. Namentlich bei manchen technischen Vorgängen, wie der Flachsströste<sup>23)</sup> und auch bei der Tabakfermentation, wie gerade in letzter Zeit C. Neuberg<sup>24)</sup> gezeigt hat, spielen fermentative Prozesse, die das Pektin der Zellmembranen lösen und in andere Stoffe umwandeln, eine große Rolle. Aus den Arbeiten von Frémy<sup>5)</sup>, Bertrand<sup>25)</sup>, Bourquelot<sup>26)</sup>, v. Euler<sup>27)</sup> und anderen kennen

<sup>23)</sup> J. Behrens, Pektin-gärung, Lafars Handb. d. techn. Mykologie, Jena 1904/06, Bd. 3.

<sup>24)</sup> C. Neuberg u. M. Kobel, Biochem. Ztschr. 179, 459 [1926]. — C. Neuberg u. B. Ottenstein, Biochem. Ztschr. 188, 217 [1927].

<sup>25)</sup> G. Bertrand u. Mallèvre, Compt. rend. Acad. Sciences 119, 1012 [1894]; 120, 110; 121, 726 [1895].

<sup>26)</sup> E. Bourquelot u. H. Hérissey, Journ. Pharm. Chim. 7, 473 [1898]; Compt. rend. Acad. Sciences 127, 191 [1898].

<sup>27)</sup> H. Euler u. O. Svanberg, Biochem. Ztschr. 100, 271 [1919].

wir eine Pektase, die in vielen Pflanzen vorkommt und Obstsaften und Pektinlösungen zum Gelieren bringt, und eine Pektinase, die gelöstes Pektin weiter abbaut. Die Pektinase findet sich besonders in keimender Gerste. Sie ist bisher immer nur auf gelöstes Pektin, d. h. also auf Hydrato-Pektin zur Einwirkung gebracht worden, wobei meist nur auf Zunahme der Reduktion geprüft wurde. Ich habe nun versucht, ob auch die gewöhnlichen Diastasepräparate Pektinase enthalten, und ob diese imstande ist, auch das unlösliche Pektin in seine lösliche Form, also in Hydrato-Pektin, überzuführen<sup>28)</sup>. Das ist tatsächlich der Fall. Das günstigste Resultat ließ sich dabei mit der aus Schimmelpilzen technisch gewonnenen Takadiastase erzielen, deren erstaunlichen Reichtum an den verschiedenartigsten Enzymen wir schon aus den wichtigen Arbeiten von C. Neuberger<sup>29)</sup> her kennen. Vollkommen ausgelaugte Rübenschnitzel und ebenso behandelte Orangenschalen werden von Takadiastase schon bei Zimmertemperatur sehr intensiv angegriffen, und es wird dabei das gesamte unlösliche Pektin in Mengen bis zu 50% und mehr des trockenen Pflanzenmarkes in lösliches Hydrato-Pektin übergeführt, das dann zum Teil noch weiteren Abbau erleidet. Primär läßt sich dabei deutlich die Bildung von Araban und pektinsaurem Ca-Mg-Salz nachweisen. Die Pektinase übt also auf das Pektin dieselbe hydratisierende Wirkung aus wie heißes Wasser, und es entsteht dabei zunächst dasselbe Substanzgemisch, das im Hydrato-Pektin vorliegt, was als weitere Stütze für die hier ausgesprochene Anschauung über die chemischen Vorgänge beim Lösen des Pektins gelten kann. Die Pektinase scheint auch Tetragalakturonsäure selbst weiter zu niedrigeremolekularen Substanzen abzubauen, deren Untersuchung noch im Gange ist. Im Gegensatz zur Pektinase spaltet offenbar die Pektase das Hydrato-Pektin der Obstsaften nur bis zur Tetragalakturonsäure, die dann durch Umsatz mit den im Saft gelösten Kalksalzen in Form des unlöslichen Calcium-tetra-galakturonates als Gel zur Abscheidung kommt. Die recht komplizierten Verhältnisse bei diesen und anderen auf Pektin wirkenden Fermenten bedürfen noch eingehender Bearbeitung. In diesem Zusammenhange wird auch die wichtige, bisher noch wenig geklärte Frage zu untersuchen sein, ob es in den Verdauungssäften des tierischen und menschlichen Organismus Fermente gibt, die abbauend auf Pektin wirken und dadurch diese in den Nahrungs- und Futtermitteln in großen Mengen vorkommenden Stoffe für die Ernährung nutzbar machen.

Wenn auch noch manche Lücke auszufüllen und manche Unklarheit zu beseitigen ist, so läßt sich auf Grund der vorliegenden Untersuchungen soviel sagen, daß wir jetzt ein ungefähres Bild davon haben, was chemisch unter Pektinstoffen zu verstehen ist und welcher Umsetzungen und Reaktionen sie fähig sind. Damit ist aber meiner Ansicht nach die Bedeutung dieser so weit verbreiteten und so wichtigen Klasse von Pflanzenstoffen noch keineswegs erschöpft!

Zunächst ist doch hier ganz besonders hervorzuheben, daß gelegentlich dieser Untersuchungen zum erstenmal eindeutig gezeigt worden ist, daß Aldehydzuckersäuren oder Uronsäuren vom Typus der Galakturonsäure und ihres polymeren Anhydrids, der Poly-Galakturonsäure, in der Natur vorkommen

und daß sie Hauptbestandteile nicht allein der Pektinstoffe, sondern überhaupt der Zellmembranen der Pflanzen sind. Es handelt sich hier um eine ganz neuartige Gruppe von Polysacchariden, die sowohl Kohlenhydrat- wie auch Säurecharakter besitzen, und die man als Polysaccharidsäuren oder auch als carboxylierte Pentosane auffassen kann. Scheinbar sind aus derartigen Uronverbindungen im Stoffwechsel der Pflanzen durch Decarboxylierung manche Pentosane hervorgegangen, wie z. B. die Arabane aus den Tetrasäuren der Pektinstoffe. Es ist aber wohl möglich, daß auch andere Hemicellulosen und verschiedene Gummiarten und Pflanzenschleime in genetischer Beziehung zu den Pektinstoffen stehen, z. B. der an Galakturonsäure besonders reiche Tragant. Es ist denkbar, daß man von solchen chemischen und pflanzenphysiologischen Gesichtspunkten aus jetzt auch zu einer übersichtlicheren Einteilung dieser verschiedenen Gruppen von Polysacchariden kommen wird.

Von größtem Interesse dürften aber die Beziehungen der Pektinstoffe zu einer Klasse von Pflanzenstoffen sein, die schon seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker und Botaniker in chemischer und technischer Hinsicht auf sich gelenkt haben, nämlich zu dem Lignin. Schon vor einigen Jahren hat v. Fellenberg<sup>32)</sup> auf die eigentümliche Tatsache hingewiesen, daß Pektin hauptsächlich in frischen grünen Pflanzen vorkommt, in denen nur wenig oder gar kein Lignin zu finden ist, daß dagegen in verholzten Pflanzenteilen das Pektin gegenüber dem überwiegend vorhandenen Lignin an Menge fast ganz zurücktritt. Schon vor zwei Jahren habe ich auf Grund meiner Arbeiten über die chemische Konstitution des Pektins und über die Pektin-Lignin-Verbindungen im Flachs in der Breslauer Chemischen Gesellschaft gelegentlich eines Vortrags die Ansicht ausgesprochen, daß die Entstehung des Lignins durch Umwandlung aus den Bausteinen der Pektinstoffe im Verlauf des Wachstums der Pflanzen äußerst wahrscheinlich ist. Tatsächlich enthalten beide Pflanzenstoffe Methoxyl- und Acetylgruppen, die von dem Pektin auf das Lignin übergegangen sein können. Die Pektinstoffe weisen zu 75% und mehr furfurolegende Uronsäuren und Pentosen auf, die sich, wie schon erwähnt, leicht in zum Teil saure Furanderivate verwandeln können, wie solche im Lignin vielfach beobachtet wurden. Der Übergang von Furanringen in solche des Benzols, wie sie im Lignin vorkommen, ist häufig diskutiert worden, so von K. G. Jonas<sup>30)</sup>, Schrauth<sup>31)</sup>, Marcusson<sup>32)</sup> u. a., und bietet chemisch keine besonderen Schwierigkeiten. Als direkten chemischen Beweis für die Umwandlung des Pektins in Lignin in der Pflanze möchte ich die von mir im Flachspektin aufgefundenen Verbindungen ansehen, die Bruchstücke des Pektins mit denen des Lignins chemisch vereint darstellen und offenbar Übergangsprodukte bilden. W. Fuchs<sup>33)</sup>, der neuerdings unabhängig von mir, ausgehend von hypothetischen Erwägungen anderer Art, im wesentlichen zu derselben Anschauung über die Entstehung des Lignins gelangt, nimmt an, daß sich die Lignine durch oxydative Vorgänge in den Pflanzen aus dem Pektin bilden. Nach Erkenntnis der Konstitution des Pektins und seiner Bausteine wird es jetzt möglich sein, diese Theorien experimentell zu prüfen.

<sup>28)</sup> F. Ehrlich in C. Oppenheimer-Pincussen, *Methodik der Fermente* (im Druck).

<sup>29)</sup> C. Neuberger u. O. Rosenthal, *Biochem. Ztschr.* **143**, 399 [1923]; **145**, 186 [1924].

<sup>30)</sup> K. G. Jonas, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 289 [1921].

<sup>31)</sup> Schrauth, ebenda **36**, 149 [1923].

<sup>32)</sup> Marcusson, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **58**, 869 [1925].

<sup>33)</sup> W. Fuchs, *Die Chemie des Lignins*, Berlin 1924.

Nimmt man den Übergang von Pektin in Lignin wirklich als erwiesen an und tritt der Anschauung von Franz Fischer<sup>34)</sup> bei, daß die Humussubstanz der Kohle aus Lignin hervorgegangen ist, so müßte man weiter folgerichtig die Entstehung der Kohlenlager aus den in der vorzeitlichen Flora nicht minder stark wie jetzt verbreiteten Pektinstoffen ableiten. Hier ergibt sich also eine Reihe höchst lohnender Probleme, deren Durchforschung für viele Wissenszweige von wesentlichem Interesse sein dürfte.

Es erscheint vielleicht auch nicht zu gewagt, die Pektinstoffe mit den Humussäuren des Ackerbodens in Beziehung zu setzen und die Frage aufzuwerfen, ob nicht auch diese für den Boden so wichtigen Verbindungen, für deren Entstehung noch keine befriedigende Erklärung gegeben ist, ihren Ursprung in den Pektinstoffen haben. Es ist durchaus wahrscheinlich, daß mit den vermodernden Pflanzenteilen beträchtliche Mengen Pektinstoffe in den Boden gelangen, die zum Teil der

<sup>34)</sup> F. Fischer, Ztschr. angew. Chem. 40, 799 [1927].

Einwirkung der Bakterien dadurch entzogen werden, daß sich aus ihnen die schwerlösliche Tetragalakturonsäure abscheidet, die sich weiterhin mit Mineralsubstanzen zu unlöslichen, schwer angreifbaren Salzen vereinigt. Allmählich wird ein Abbau durch Bakterienstoffwechsel eintreten, der aber auch wieder zu Säuren führen muß. Es scheint aber auch möglich, daß durch irgendwelche Umsetzungen die Tetrasäure selbst, die an Stärke der Ameisen- und Milchsäure vergleichbar ist, in Freiheit gesetzt wird und durch langsame Entsendung von Wasserstoffionen zur Acidität des Bodens beiträgt.

So bietet also das Kapitel von den Pektinstoffen Anregungen der mannigfachsten Art und lohnende Themata zur Bearbeitung auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie, der Biochemie, der Pflanzenphysiologie, der Agrikulturchemie und Technologie. Es würde mich freuen, wenn diese Ausführungen gerade die Chemiker veranlassen möchten, dieser wichtigen, weitverbreiteten Gruppe von Naturstoffen mehr als bisher ihr Interesse und ihre Arbeitskraft zuzuwenden. [A. 111.]

## Über die Entkieselung von kieselensäurehaltigen Wässern<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. H. STAUDINGER.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 28. Juli 1927.)

### I.

Kieselensäurehaltige Kesselsteine sind für den Kesselbetrieb überaus nachteilig. Es hat sich gezeigt, daß die Kieselsäure, wenn sie als Silicat gebunden im Stein auftritt, schon in ganz dünnen Belägen zu Rohrausbeulungen infolge lokaler Überhitzung Anlaß gibt. Wenn die Kieselsäure unverbunden als SiO<sub>2</sub> vorhanden ist, macht sie den Kesselstein sehr porös und locker. Dieser setzt deshalb dem Wärmedurchgang großen Widerstand entgegen. Da fast jedes dem Boden entstammende Wasser Kieselsäure, wenn auch oft in geringem Maße, enthält, so ergibt sich die Notwendigkeit, nach Mitteln und Wegen zu suchen, die Kieselsäurehärte aus dem Wasser zu entfernen (das Wasser zu entkieseln). Die im folgenden wiedergegebenen Versuche hatten nicht den Zweck, zu entscheiden, unter welchen Bedingungen die Kieselsäure als Silicat und unter welchen sie als unverbundene Kieselsäure flockig ausfällt, sondern sie sollten lediglich zeigen, ob und wie es möglich ist, kieselensäurehaltige Wässer mit den in der Industrie gebräuchlichen Enthärtungsverfahren zu entkieseln und für die Speisung von Dampfkesseln geeignet zu machen.

In den meisten Fällen wird das Speisewasser nach dem Kalk-Soda-Verfahren enthärtet. Das Kalkwasser ist ein Fällmittel, das auch die im Wasser gelösten Silicate als wenig lösliche Kalksilicate ausfällt. Die Löslichkeit des CaSiO<sub>3</sub> ist aber noch so groß, daß seine bei 20° gesättigte Lösung eine Härte von angenähert 11 deutschen Härtegraden (DHG) aufweist. Hierbei ist Voraussetzung, daß sich die Löslichkeit nicht durch Neutralsalze oder durch Veränderung der Ionenkonzentration verschiebt, und zwar infolge Zusatzes von Salzen, die eines der Ionen enthalten, in die das Calciumsilicat in seiner Lösung zerfällt.

Die Löslichkeit von Calciumsilicat wurde neuerdings festgestellt<sup>2)</sup>. Es ergaben sich folgende Werte: Geglühtes Calciumsilicat 0,231 g/l CaSiO<sub>3</sub>, entsprechend einem Härte-

gleichwert von 0,1113 g/l, also 11,1 DHG; frisch gefälltes Calciumsilicat 0,2402 g/l CaSiO<sub>3</sub>, entsprechend 11,6 DHG.

Danach schiene es bei diesen hohen Löslichkeitswerten fruchtlos, Silicatlösungen mit Ca(OH)<sub>2</sub> zu entkieseln. Es ist dies jedoch möglich, wenn man die Löslichkeit des Calciumsilicats durch ein gleichioniges Salz — als solches kommt nur ein Calciumsalz in Betracht — herabsetzt. Andererseits erhöht sich aber die Löslichkeit des Calciumsilicats durch Anwesenheit von Chloriden und Sulfaten, die oft im Rohwasser vorhanden sind. Es wurden daher Lösungen von Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> und CaCl<sub>2</sub> angewandt, damit gelöste Silicate als Kalksilicate abgeschieden würden.

### Entkieselung durch Kalksalzlösungen.

Ausfällung der Silicate bei Abwesenheit von Neutralsalzen. Die Versuche wurden so angestellt, daß zu Natriumsilicatlösungen, die den bei 18° gesättigten Kalkhydrat- und Gipslösungen nach dem Schema



äquivalent waren, verschiedene Mengen des Fällungsmittels zugesetzt wurden. Es wurden zu je 100 ccm Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Lösung steigende Mengen des Fällungsmittels zugesetzt, der flockige Niederschlag nach dem Absitzenlassen abgenutscht und mit einer bestimmten Menge gesättigter CaSiO<sub>3</sub>-Lösung ausgewaschen und abgepreßt. Das Auswaschen spielt eine wesentliche Rolle; deshalb wurde bei den einzelnen Versuchsreihen stets mit der gleichen Menge ausgewaschen. Das Filtrat wurde gesammelt, in einer Platinschale eingengt und sein Gehalt an SiO<sub>2</sub> durch mehrmaliges Eindampfen mit HCl bestimmt. Die Menge der durch das Waschwasser (mit Calciumsilicat gesättigt) ins Filtrat gelangten Kieselsäure war bekannt und wurde in Abrechnung gebracht.

Die Wägung des Niederschlages nach dem Trocknen und Glühen des Rückstandes führte oft zu nicht zufriedenstellenden Ergebnissen, da sich — wie später noch gezeigt wird — häufig höhere Werte ergaben, als sich aus dem Unterschied der Gesamtkieselsäure und des im

<sup>1)</sup> Erscheint gleichzeitig als zweite Mitteilung des Speisewasserausschusses des V. d. I. Erste Mitteilung vgl. Forschungsheft 295, Festgabe Carl von Bach, S. 7.

<sup>2)</sup> Vgl. Jordis u. Kanter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 35, 345 [1903].