

zurückgegriffen werden; danach konvergiert die Reihe (17) für alle t , für die

$$\omega e^{\omega} (1-\lambda t) < \frac{1}{e}$$

ausfällt. So ergibt sich als Konvergenzbedingung

$$t > \frac{1}{\omega \lambda} \log \left[\omega e^{\omega} + 1 \right]. \quad (18)$$

Die von uns erhaltene Reihendarstellung konvergiert somit für ausreichend große t . Im Falle, daß

$$\omega e^{\omega} + 1 < 1,$$

also für alle

$$\omega < \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{n^{n-1} e^{-n}}{n!} = 0,278464\dots, \quad (19)$$

konvergiert die Reihe (17) für alle $t \geq 0$.

Wenn man die in der Darstellung (17) stehende Reihe mit dem ersten Glied abbricht, so ergibt sich wieder die bereits auf andere Weise gewonnene asymptotische Formel (9).

Vorläufige Mitteilungen - Communications provisoires Comunicati provvisori - Preliminary reports

Für die vorläufigen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. — Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. — Per i comunicati provvisori è responsabile solo l'autore. — The Editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Über die Einwirkung von Chlordioxyd auf Pektinstoffe

Nach verschiedenen Untersuchungen¹ werden *Poly-saccharide* von *Chlordioxyd* nur sehr langsam angegriffen. Bei der Einwirkung dieses Oxydationsmittels auf reine Zellulose wird, wie jodometrisch leicht bestimbar ist, kein Chlordioxyd verbraucht, und es ist auch keine Zunahme an Karboxylgruppen der Zellulose festzustellen. *Inkrusten* wie Lignin und Gerbstoffe werden durch Chlordioxyd jedoch weitgehend in kleinermolekulare Bruchstücke zerlegt.

Die Beständigkeit hochmolekularer, wasserlöslicher *Pektinstoffe* gegenüber *Oxydationsmitteln* kann einfach durch *Viskositätsbestimmungen* an den wässrigen Reaktionslösungen verfolgt werden. Auf diesem Weg wurde bereits früher (*Helv. Chim. 26*, 2002, 1943) der oxidative Pektinabbau verfolgt. Es zeigen sich schon deutliche Abnahmen der Viskosität, wenn ein Verbrauch des Oxydationsmittels und eine Zunahme von Aldehyd- und Karboxylgruppen des Pektins analytisch noch kaum zu ermitteln sind. — Die Viskosität wird durch die *Zähigkeitszahl* Z charakterisiert. ($Z = \eta_{sp}/m$. $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$; η_{rel} = Verhältnis der Viskosität der Lösung zur Viskosität des Lösungsmittels. m = Milliäquivalente Grundmolekül des Pektins pro 100 ccm Lösung.)

Die folgenden Messungen zeigen, daß *Pektinstoffe* durch Chlordioxyd nur in sehr geringem Umfang abgebaut werden. Dabei wurden folgende Faktoren variiert: Einwirkungsdauer des Chlordioxides, Temperatur, Konzentration des Chlordioxides und die Wasserstoffionenkonzentration. Aromatische Begleitstoffe des Pektins (Gerb- und Farbstoffe) scheinen jedoch mit Chlordioxyd leicht wegoxydiert werden zu können.

¹ E. SCHMIDT und Mitarbeiter. Viele Arbeiten seit 1923 in B.-W. J. KOMAREWSKI, *Angew. Chem. 42*, 336 (1929). M. SAMEC und F. ULM, *Kollchem. Beih. 43*, 287 (1936). H. STAUDINGER und Mitarbeiter *B. 70*, 2502 (1937), *Papierfabr. 35*, 462 (1937) und *Naturw. 29*, 534 (1941). C. V. HOLMBERG und E. C. JAHN, *Paper Trade J. 111*, 33 (1940). H. KORTE und W. KAUFMANN, *Melliand Textilber. 23*, 234 (1942).

Nach Tabelle 1 greifen Jod und Chlordioxyd Pektin nicht an. Im Gegensatz zum Chlordioxyd wirkt Jod nicht oxydierend auf die Begleitstoffe des Pektins. Auch schon 0,001 molare Chlor- und Bromlösungen bedingen einen deutlichen Pektinabbau.

Tabelle 1
Einfluß verschiedener Oxydationsmittel
Wässrige Lösungen.
Oxydationsmittel 0,01 molar.
Pektin (Äqu.-Gewicht 720) 0,20%.
Temperatur 20° C.
Einwirkungsdauer 72 Stunden.
Zähigkeitszahl Z_0 (zu Beginn des Versuches) = 1,62.

Oxydationsmittel	Zähigkeitszahl Z in % von Z_0
Chlor	13,8
Brom	30,7
Jod	100
Chlordioxyd . . .	100

Ganz ähnliche Ergebnisse wie in Tabelle 1 wurden bei verschiedenen anderen Pektinpräparaten erhalten. Natriumpektat zeigte — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen — durch Chlordioxyd einen sehr geringen Abbau auf 98,5% der Ausgangszähigkeitszahl.

Tabelle 2 zeigt, daß bei höherer Konzentration des Chlordioxides Pyridinpektat nur ganz schwach abgebaut wird. Pektin blieb unangegriffen. (Eine geringe Viskositätsabnahme kann auch durch Spuren von Salzsäure, die bei der Oxydation von Begleitstoffen entsteht, verursacht werden. Geringe Säuremengen vermindern allgemein die Viskosität von Pektinstofflösungen.)

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde die Temperatur zwischen 20 und 90° C variiert. Ein hydrolytischer Pektinabbau trat ohne und mit Chlordioxyd in dem gleichen Umfang ein, und zwar in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von F. WEBER (Dissertation, Zürich, 1944) erst oberhalb 60° C.

Tabelle 2

Einfluß der Einwirkungsdauer des Chlordioxydes.

Wäßrige Lösungen.

Chlordioxyd 0,033 molar.

Pektin bzw. Pyridinpektat 0,20 %.

Temperatur 20° C.

Einwirkungs-dauer	Pektin $Z_0 = 1,47$	Pyridinpektat $Z_0 = 0,85$
	Zähigkeitszahl Z in % von Z_0	
5 Minuten	100	100
10 Minuten	100	100
15 Minuten	100	100
30 Minuten	100	100
1 Stunde	98	100
2 Stunden	98	100
4 Stunden	98	99
6 Stunden	98	93
24 Stunden	100	91

Auch bei systematischer Variation der Konzentration des Chlordioxydes (0,00024—0,024 molar) konnte kein Abbau von Natriumpektat festgestellt werden. Die Versuchstemperatur betrug dabei 20° C, die Einwirkungsdauer 30 Minuten und die Natriumpektatkonzentration 1%. Um den Einfluß eventuell entstandener Salzsäure auszuschalten, wurde die Viskosität erst nach Umfällung und Reinigung des Pektates bestimmt. — Bereits mit 0,0014 molarem Chlordioxyd entstand aus dem braunen Präparat ein schneeweißes Pektat. — Die für eine Bleichung zu verwendende Chlordioxymenge kann in Vorversuchen leicht ermittelt werden. Pektinpräparate, die mit Chlordioxyd behandelt wurden, verbrauchen kaum Chlordioxyd bei erneuter Behandlung mit diesem Oxydationsmittel.

In einem weiten p_H -Bereich (Tabelle 3) läßt Chlordioxyd den hochpolymeren Zustand des Pektins unbe-

Tabelle 3
Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration.

Wäßrige Lösungen.

Chlordioxyd 0,015 molar.

Pektin 0,20%.

Temperatur 15° C.

Einwirkungsdauer 7 Tage.

Pufferlösungen ca. 1/10 molar. Zitratpuffer.

(Nur die sauerste Lösung wurde durch Zusatz von Salzsäure erhalten.)

p_H	Ohne ClO_2	Mit ClO_2
Zähigkeitszahl Z		
1,1	0,99	0,96
1,9	1,02	1,05
2,9	1,01	1,04
3,9	0,98	1,01
4,8	1,02	1,03
5,7	0,94	0,97
6,5	0,96	0,93

einflußt. Im alkalischen Gebiet wird Natriumpektat schwach abgebaut. Chlordioxyd selbst ist im alkalischen Milieu wenig beständig (W. BRAY, Z. physik. Chem. 54, 569, 1906). Da in alkalischer Lösung Pektin unter Ab-

spaltung von Methylalkohol in Pektat übergeht, wurde für diese Messungen nur Natriumpektat verwendet.

Pektinpräparate können auch im heterogenen System (z. B. Suspension in verdünntem Alkohol) mit Chlordioxyd behandelt werden. Eine solche Bleichung ist zwar einfacher, aber sie erfolgt viel langsamer und unter etwas größerer Abbaugefahr.

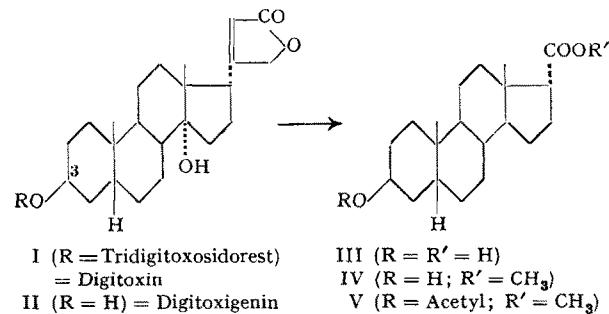
Bei der Einwirkung von Chlordioxyd auf Pflanzenmaterialien zur Entfernung von Lignin, Gerbstoffen etc. werden die Pektinstoffe weitgehend geschont. Bei noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen über die Verankerung der Pektinstoffe im pflanzlichen Gewebe hat sich Chlordioxyd als recht brauchbar erwiesen.

H. PALLMANN und H. DEUEL

Agrikulturchem. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, den 4. Mai 1945.

Konfiguration des Digitoxigenins¹

Digitoxigenin (II), das Aglykon des Digitoxins (I) sowie anderer², teils therapeutisch wichtiger, herzwirksamer Digitalisglykoside³ wurde nach einer Methode abgebaut, die sich früher beim Digoxigenin bewährt hat⁴ und die wir etwas verbessern konnten. Wir er-



hielten 3β -Oxy-ätiocholansäure (III), die in Form von Derivaten (IV und V) mit authentischem Material verglichen und sicher identifiziert wurde. Digitoxigenin (II) besitzt demnach in 3-Stellung nicht, wie bisher angenommen wurde^{5,6}, α -, sondern β -Konfiguration. Dies ist um so auffallender, als das in der gleichen Pflanze (*Digitalis lanata*) vorkommende Digoxigenin^{7,8} ein 3α -Oxyderivat darstellt^{4,9}.

F. HUNZIKER und T. REICHSTEIN

Pharmazeutische Anstalt der Universität, Basel, den 12. Mai 1945.

¹ Die ausführliche Publikation erscheint in den Helv. Chim. Acta.

² Zum Beispiel *Digitalin A* (aus *Digitalis lanata*), A. STOLL, W. KREIS, Helv. Chim. Acta 16, 1049 (1933) und *Purpureaglykosid A* (aus *Digitalis purpurea*), A. STOLL, W. KREIS, Helv. Chim. Acta 18, 120 (1935), vgl. 16, 1390 (1933).

³ Glykoside des Digitoxigenins kommen nicht nur in Digitalisarten vor, vgl. SOMALIN (aus *Adenium somalense*), M. HARTMANN, E. SCHLITTLER, Helv. Chim. Acta 23, 548 (1940).

⁴ M. STEIGER, T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 21, 835 (1938).

⁵ R. TSCHESCHE, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 69, 2368 (1936).

⁶ R. TSCHESCHE, K. BOHLE, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 69, 2443 (1936).

⁷ S. SMITH, J. Chem. Soc. London (1930) 508, 2478; (1935) 1305.

⁸ A. STOLL, W. KREIS, Helv. Chim. Acta 16, 1390 (1933); 17, 592 (1934).

⁹ H. L. MASON, W. M. HOEHN, J. Amer. Chem. Soc. 60, 2824 (1938); 61, 1614 (1939); vgl. auch V. WENNER, T. REICHSTEIN, Helv. Chim. Acta 27, 965 (1944).