

Damit ist die Erklärung dafür gegeben, daß die 1-Chlornaphthalin-2-thioglykolsäure wegen der noch ungenügenden Reaktionsfähigkeit des Chlors bei der Ringschlußreaktion bei tiefer Temperatur, im Gegensatz zu den angeführten dichlorierten Verbindungen, nicht nach der 1-Stellung reagieren kann. Hingegen ist die 1-Brom-naphthalin-2-thioglykolsäure wegen der erhöhten Beweglichkeit des Broms<sup>1</sup> fähig, wenigstens zum Teil den 2,1-Ring zu schließen.

Aus den angeführten Gründen wird durch die besondere Reaktionsfähigkeit des Halogens in 1-Stellung die normale Ringschlußreaktion nach der 3-Stellung derart konkurreniert, daß bei tiefer Temperatur, wohl infolge der fehlenden Aktivierungsenergie für die 3-Stellung, der Ringschluß praktisch ausschließlich zu 2,1-Naphthio-indoxylen führt. Erst bei Zufuhr von weiterer Energie in Form von Wärme geht der Ringschluß normal, d. h. ohne Abspaltung von Halogen, und bei geeigneter Temperatur mit genügend großer Geschwindigkeit, vor sich.

K. HÖLZLE

Wissenschaftliche Abteilung des Farbendepartements der Ciba Aktiengesellschaft, Basel, den 29. Januar 1947.

### Summary

It has been found that cyclisation of  $\alpha$ -halogenated  $\beta$ -naphthalene-thioglycolic acids can occur in  $\alpha$ -position with the elimination of the halogen. The influence of the temperature and of a further substituent (halogen) in the second nucleus are discussed.

<sup>1</sup> K. POSTHUMUS, *l. c.*

Epoxyds zum Glykol herabzusetzen. Dann erfolgt die Veresterung im heterogenen System, und die Isolierung und Reinigung des Esters sind bedeutend vereinfacht.

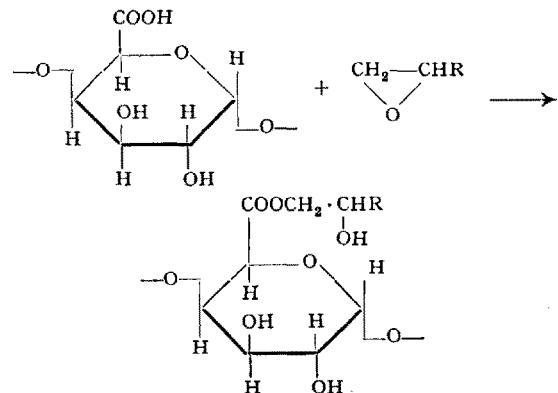


Tabelle I

Veresterung von Polygalakturonsäure mit Äthylenoxyd in Gegenwart verschiedener Mengen Wasser.

Je 0,500 g Polyuronsäure (1,8 Milliäqu.) und 5,0 cm<sup>3</sup> Äthylenoxyd.  
23 Stunden bei 15° C.

g Wasser	Veresterungsgrad %
0,1 (ca.)	27 (Suspension)
1	88 "
3	89 "
5	88 (Lösung)
10	83 "
15	78 "

Die genaue Verfolgung der Veresterung zeigte, daß die Polygalakturonsäure deutlich rascher verestert wird als die monomere *d-Galakturonsäure*.

Die Elementaranalysen einer gründlich gereinigten Polygalakturonsäure und ihres Glykolesters stimmten gut mit den berechneten Werten überein. Die bei der Verseifung des Esters mit Natronlauge im Überschuß verbrauchte Base entsprach genau der mit Perjodsäure<sup>1</sup> bestimmten Menge an abgespaltenem Glykol.

Je höher die Pektinsäure mit Glykol verestert ist, desto geringer ist die Elektrolytempfindlichkeit. – Mit abnehmendem Veresterungsgrad nimmt bei gleichem Polymerisationsgrad die Viskosität der wäßrigen Lösungen ab. Die Zähigkeitszahl *Z* (spezifische Viskosität/m) ist für völlig mit Glykol veresterte Pektinsäure von der Esterkonzentration *m* (Milliäqu. Ester in 100 cm<sup>3</sup> wäßriger Lösung) weitgehend unabhängig.

Tabelle II

Viskosität wäßriger Lösungen eines Glykolesters der Polygalakturonsäure  
Veresterungsgrad 100%. 20,00° C. Höppler-Präzisionsviskosimeter

Milliäqu. Ester pro 100 cm <sup>3</sup> Lösung ( <i>m</i> )	Zähigkeitszahl ( <i>Z</i> )
0,26	1,49
0,52	1,37
0,78	1,33
1,04	1,38
1,30	1,35

<sup>1</sup> BUSTON und NANJI, Biochem. J. 26, 2090 (1932). – JANSEN und JANG, Amer. chem. Soc. 68, 1475 (1946) etc.

<sup>2</sup> Reaktion mit niedermolekularen Säuren: BODFORSS, Samml. chem. techn. Vorträge 26, 145 (1920). – BRÖNSTED etc., Amer. chem. Soc. 51, 428 (1929). Mit Karboxylen von Proteinen: FRAENKEL-CONRAT, J. biol. Chem. 154, 227 (1944).

<sup>1</sup> HOEPE und TREADWELL, Helv. chim. acta 25, 353 (1942).

Die alkalische Verseifung des hochpolymeren Glykolesters ist nicht als Reaktion zweiter Ordnung zu beschreiben. Die «Verseifungskonstante» nimmt wie beim Pektin<sup>1</sup> während der Verseifung sehr stark ab. Dies ist auf eine ansteigende negative Aufladung der Makromoleküle zurückzuführen. – Auch gegenüber Säuren zeigt der Glykolester eine ähnliche Stabilität wie der natürliche Methylester.

Wegen des Vorhandenseins primärer Hydroxylgruppen reagiert der Glykolester in Gegenwart von Mineralsäuren bedeutend rascher mit Formaldehyd<sup>2</sup> als Pektin. Durch Reaktion mit dem bifunktionellen Formaldehyd kommt es zu Brückenbildungen zwischen den Fadenmolekülen (homöopolare Valenzbindungen). Diese Brücken können beim Glykolester durch verdünntes Alkali bei Zimmertemperatur hydrolysiert werden, da sich die primären Hydroxylgruppen in den esterartig gebundenen Seitenketten befinden. Beim Pektin sind nur sekundäre Hydroxyle vorhanden, die direkt an der Hauptvalenzkette sitzen.

Die Glykol- und Glycerinester der Polygalakturonsäure werden durch das Enzym Pektase, das den natürlichen Methylester zu verseifen vermag, nicht hydrolysiert. Auch Lipasen scheinen diese Ester nicht anzugreifen. – Die Pektinase, die die glykosidischen Bindungen der Polygalakturonsäure spaltet, baut den Glykolester ähnlich wie Pektin<sup>3</sup> um so langsamer ab, je höher der Veresterungsgrad ist. Völlig veresterte Polygalakturonsäure wird nicht enzymatisch degradiert.

Tabelle III

Abbau eines Glykolesters der Polygalakturonsäure durch das Enzym Pektinase

Pro 65 cm<sup>3</sup> Lösung je 1,31 Milliäqu. Polyuronsäure und 10 mg Pektinasepräparat (Pectasin, USA.). – pH = 3,9 (Zitratpuffer). 20° C. 24 Stunden Enzymeinwirkung

Veresterungsgrad %	Abnahme der spezifischen Viskosität durch Pektinase %
100	0,0
95 (ca.)	28,0
85	41,2
70	62,3
54	81,4
0	86,5

Auch Polyglukuron- und Polymannuronsäuren bilden mit Epoxyden Ester. – Die Untersuchungen werden weitergeführt.

H. DEUEL

Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 4. Februar 1947.

### Summary

Polygalacturonic acids (pectic acids) can easily be esterified by epoxides (ethylene oxide, 2,3-epoxy-1-propanol, epichlorhydrin, etc.) in the presence of water. Under favorable conditions the degradation of the macromolecules is negligible. Some properties of the

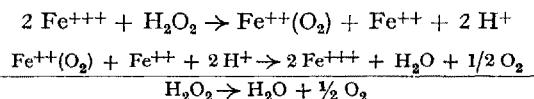
glycol esters of polygalacturonic acid which are similar to those of the methyl esters of polygalacturonic acid (pectic acids) are described. The glycol and glycerol esters, however, are not saponified by the enzyme pectase. These compounds react much more rapidly with formaldehyde than pectic acid which does not possess primary hydroxyl groups.

### Über den Wirkungsmechanismus der Katalase

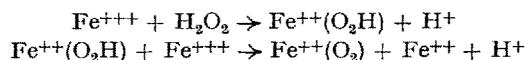
Am hiesigen Laboratorium durchgeführte Versuche<sup>1</sup> zeigten in teilweiser Übereinstimmung mit älteren Befunden<sup>2</sup>, daß sowohl Oxydations- als auch Reduktionsmittel imstande sind, die Aktivität von Blutkatalase beträchtlich zu hemmen. Obwohl uns bisher kristallisierte Pferde- oder Rinderleberkatalase aus zeitbedingten Gründen nicht zugänglich waren und wir daher unsere Versuche nicht mit hochgereinigten Präparaten verifizieren konnten, halten wir es doch für unwahrscheinlich, daß die von uns gefundenen spezifischen und gut reproduzierbaren Hemmeffekte auf Verunreinigungen beruhen.

Die beschriebenen Wirkungen lassen sich mit den zurzeit vorherrschenden Vorstellungen über den Wirkungsmechanismus der Katalase<sup>3</sup> sehr schwer vereinen. Nach der Anschauung von SUMNER findet bei der Katalasewirkung kein Valenzwechsel statt. Die geschilderten Hemmeffekte lassen sich aber gerade mit der Vorstellung eines Valenzwechsels besonders einfach deuten: Oxydationsmittel würden das Katalaseeisen auf der Ferristufe festhalten, während Reduktionsmittel eine Reoxydation der Ferrokatalase zur Ferristufe verhindern sollten. Diesen Anschauungen wird am ehesten die Formulierung von KEILIN und HARTREE<sup>4</sup> gerecht, gegen die aber aus verschiedenen Gründen schwerwiegende Einwände gemacht wurden<sup>5</sup>.

Die meisten Bedenken ließen sich aber durch die Vorstellung zerstreuen, daß die Ferrokatalase (oder ein Teil ihres Moleküls) ähnlich wie das Hämoglobin imstande sei, ein Molekül Sauerstoff locker gebunden anzulagern. Die Formulierung von KEILIN und HARTREE wäre dann wie folgt zu modifizieren:



Für den Elementarvorgang ist hier nur die Kombination von zwei  $\text{Fe}^{+++}$ -Zentren mit einem  $\text{H}_2\text{O}_2$  nötig, was auch nach einem Vorschlag von L. EBERT<sup>6</sup> als Stufenreaktion (eventuell über Säuredissoziation von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :



aufgefaßt werden kann. Damit würde das von WEISS und MALHERBE gegen die Auffassung von KEILIN und

<sup>1</sup> O. HOFFMANN-OSTENHOF und E. BIACH, Mh. Chem. 76, 319 (1947); vgl. auch Exper. 3, 108 (1947).

<sup>2</sup> A. ALEXEJEW und K. RUSSINOWA, Bull. Inst. Rech. biol. Perm 6, 425 (1928); vgl. auch die Zusammenstellung älterer Befunde bei K. G. STERN, Z. physiol. Chem. 209, 176 (1932).

<sup>3</sup> J. B. SUMNER, Advances in Enzymology 1, 163 (1941); H. THEORELL, Erg. Enzymforsch. 9, 230 (1948).

<sup>4</sup> KEILIN und HARTREE, Proc. roy. Soc. (London), Ser. B, 124, 397 (1938).

<sup>5</sup> J. WEISS und H. WEIL-MALHERBE, Nature (London) 144, 866 (1939). – F. J. JOHNSON und K. L. VAN SCHOUWENBURG, ib. 144, 634 (1939).

<sup>6</sup> Persönliche Mitteilung.

<sup>1</sup> DEUEL, Ber. schweiz. bot. Ges. 53, 219 (1943). – LINEWEAVER, Amer. chem. Soc. 67, 1292 (1945).

<sup>2</sup> Untersuchungen am hiesigen Institut über Reaktionen von Formaldehyd mit Pektinstoffen sollen demnächst veröffentlicht werden.

<sup>3</sup> JANSEN und MACDONNELL, Arch. Biochem. 8, 97 (1945). – PALLMANN, MATUS, DEUEL und WEBER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 65, 633 (1946).