

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 Broms¹ 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 konkurrenziert, daß bei tiefer Temperatur, wohl infolge der fehlenden Aktivierungsenergie für die 3-Stellung, der Ringschluß praktisch ausschließlich zu 2,1-Naphth-thio-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 α -halogenated β -naphthalene-thioglycolic acids can occur in α -position with the elimination of the halogen. The influence of the temperature and of a further substituent (halogen) in the second nucleus are discussed.

¹ K. POSTHUMUS, *l. c.*

Über Ester der Polygalakturonsäure

(19. Mitteilung über Pektinstoffe)

Die Pektine der Pflanze sind partielle *Methylester der Polygalakturonsäure* (= Pektinsäure). Es wurden deshalb wiederholt Versuche zur Gewinnung «künstlichen» Pektins aus Pektinsäure durch Veresterung mit Methanol¹ unternommen. Eine völlige Veresterung ohne Abbau der Makromoleküle ist schwierig. – Über die Veresterung der Carboxyle der Pektinsäure mit anderen Alkoholen finden sich keine Angaben in der Literatur.

Es zeigte sich, daß Pektinsäure in Gegenwart von Wasser mit *Epoxyden*² (Äthylenoxyd, Glycid, Epichlorhydrin usw.) unter Esterbildung reagiert. Bei Zimmertemperatur tritt innerhalb weniger Tage vollständige Veresterung ein. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktion beschleunigt, zugleich aber auch die Degradation der Makromoleküle begünstigt. Unter schonenden Bedingungen ist jedoch dieser Abbau nur gering. – Wasserunlösliche, hochpolymere Polygalakturonsäure wird bereits nach partieller Veresterung (z. B. mit Äthylenoxyd zum Glykolester) wasserlöslich. Enthält das Reaktionssystem genügend Wasser, so tritt bereits nach kurzer Einwirkung des Epoxyds Auflösung des Esters ein. Es empfiehlt sich jedoch, in Gegenwart von nur wenig Wasser zu arbeiten, um die Hydrolyse des

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

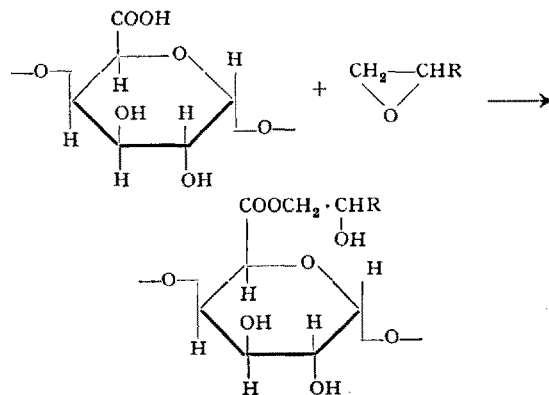


Tabelle I

Veresterung von Polygalakturonsäure mit Äthylenoxyd in Gegenwart verschiedener Mengen Wasser.

Je 0,500 g Polyuronsäure (1,8 Milliäqu.) und 5,0 cm³ 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 Perjodsäure¹ 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 cm³ 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 ³ 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

¹ BUSTON und NANJ, *Biochem. J.* 26, 2090 (1932). – JANSEN und JANG, *Amer. chem. Soc.* 68, 1475 (1946) etc.

² 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).

¹ HOEPE und TREADWELL, *Helv. chim. acta* 25, 353 (1942).

Die *alkalische Verseifung* des hochpolymeren Glykol-esters ist nicht als Reaktion zweiter Ordnung zu beschreiben. Die «Verseifungskonstante» nimmt wie beim Pektin¹ 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 Methyl ester.

Wegen des Vorhandenseins primärer Hydroxylgruppen reagiert der Glykolester in Gegenwart von Mineralsäuren bedeutend rascher mit *Formaldehyd*² 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 Methyl ester 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 Pektin³ 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 cm³ Lösung je 1,31 Milliäqu. Polyuronsäure und 10 mg Pektinasepräparat (Pectasin, USA.). – $p_H = 3,9$ (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

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

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

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

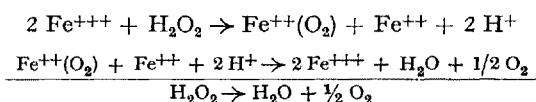
glycol esters of polygalacturonic acid which are similar to those of the methyl esters of polygalacturonic acid (pectinic acids) are described. The glycol and glycerol esters, however, are not saponified by the enzyme pectase. These compounds react much more rapidly with formaldehyde than pectinic acid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

Über den Wirkungsmechanismus der Katalase

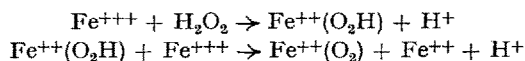
Am hiesigen Laboratorium durchgeführte Versuche¹ zeigten in teilweiser Übereinstimmung mit älteren Befunden², daß sowohl Oxydations- als auch Reduktionsmittel imstande sind, die Aktivität von Blutkatalase beträchtlich zu hemmen. Obwohl uns bisher kristallisierte Pferde- oder Rinderleberkatalase aus zeitbedingten 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 Katalase³ 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 Katalaseisen auf der Ferristufe festhalten, während Reduktionsmittel eine Reoxydation der Ferrokatalase zur Ferristufe verhindern sollten. Diesen Anschauungen wird am ehesten die Formulierung von KEILIN und HARTREE⁴ gerecht, gegen die aber aus verschiedenen Gründen schwerwiegende Einwände gemacht wurden⁵.

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 Fe^{+++} -Zentren mit einem H_2O_2 nötig, was auch nach einem Vorschlag von L. EBERT⁶ als Stufenreaktion (eventuell über Säuredissoziation von H_2O_2):



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

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

² 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).

³ J. B. SUMNER, Advances in Enzymology 1, 163 (1941); H. THEORELL, Erg. Enzymforsch. 2, 230 (1943).

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

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

⁶ Persönliche Mitteilung.