

190. Über Glykolester der Pektinsäure.

(21. Mitteilung über Pektinstoffe¹⁾)

von H. Deuel.

(21. VI. 47.)

Die Pektinsäure (Polygalakturonsäure) liegt in der Natur meist als partieller Methylester (Pektin) vor. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass Pektinsäure mit Methanol zu verestern²⁾. Je nach den Methylierungsbedingungen kann auch noch eine Reaktion mit den Aldehyd- und den sekundären Hydroxylgruppen der Pektinsäure eintreten³⁾. Besondere Schwierigkeiten bereitet eine völlige Veresterung ohne Abbau der Makromolekel. Andere Ester der Pektinsäure⁴⁾ wurden bisher kaum studiert.

1. Veresterungsversuche.

Die freien Carboxylgruppen von Pektinstoffen lassen sich leicht in Gegenwart von Wasser mit Äthylenoxyd in die Glykolester (Hydroxyäthylester) überführen. Wasserunlösliche Pektinsäure wird anfangs in heterogenem System verestert; bereits der partielle Glykolester ist wasserlöslich, so dass die weitere Veresterung, wenn genügend Wasser vorhanden ist, in wässriger Lösung erfolgt. Geeignet zur Verfolgung der Veresterung in homogener Lösung ist wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure.

Im folgenden Versuch wurden je 2,00 g wasserlösliche Formaldehyd-Pektinsäure (0,4% gebundener Formaldehyd; Na-Pektat-Viskosität Z = 0,46) in ein 100 cm³-Messkölbchen gegeben, in wenig Wasser gelöst und mit verschiedenen Mengen Äthylenoxyd versetzt. Dann wurde mit Wasser auf genau 100 cm³ aufgefüllt. Die Lösungen wurden während 50 Stunden bei 18° C stehen gelassen. Darauf wurden die Pektinstoffe mit Kupfersulfat ausgefällt und die Niederschläge mit Salzsäure-Alkohol, verdünntem Alkohol, Alkohol und Äther auf der Nutsche gewaschen. Die Untersuchungen an 0,40-proz. Lösungen dieser Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ 20. Mitt. Helv. **30**, 1269 (1947).

²⁾ Smolenski und Włostowska, Ref. C. **1928**, II, 439; Buxton und Nanji, Biochem. J. **26**, 2090 (1932); Morell, Baur und Link, J. Biol. Chem. **105**, 1 (1934); Ehrlich, in Abderhalden, Hdb. biol. Arbeitsmeth. I, 11, II, 1503 (1936); Schneider und Mitarb. B. **69**, 2530 (1936); **70**, 1611 (1937); Kertesz, J. Biol. Chem. **121**, 589 (1937); Ono, Pharm. Abstr. **3**, 282 (1940); Bull. Agr. For. Taihoku Imp. Univ. **1**, 1 (1940); Bennison und Norris, Biochem. J. **33**, 1443 (1939); Hinton, Biochem. J. **34**, 1211 (1940); Jansen und Jang, Am. Soc. **68**, 1475 (1946).

³⁾ Siehe Zusammenfassung: Hirst und Jones, Adv. Carbohydrate Chem. **2**, 235 (1946).

⁴⁾ Deuel, Exper. **3**, 151 (1947).

Tabelle 1.
Veresterung von Formaldehyd-Pektinsäure mit Äthylenoxyd.

cm ³ Äthylenoxyd in 100 cm ³ Reaktionslösung	0	6	12
Veresterungsgrad	0	82	100
Spez. Viskosität in Wasser . .	0,6	0,6	0,6
Fällbarkeit mit:			
HCl	+	-	-
CaCl ₂	+	-	-
AlCl ₃	+	+	-

Bei der Veresterung ist ein Überschuss von Äthylenoxyd nötig. Teilweise wird das Epoxyd zu Glykol hydrolysiert. Die Viskositätsmessungen zeigen, dass durch die Veresterung höchstens ein geringer Abbau eingetreten ist. Durch die Veresterung mit Äthylenoxyd sind die Präparate elektrolytunempfindlicher geworden. Bei gleichem Veresterungsgrad sind die Glykolester jedoch leichter durch Elektrolyte fällbar als die Methylester. — Der Glykolester wird bei Zimmertemperatur rasch durch Natronlauge zum stark elektrolyt-empfindlichen Natriumpektat verseift.

Bei den Veresterungsversuchen der Tabelle 2 wurde die Äthylenoxyd-Konzentration im Verhältnis 1:20 variiert. Pro Versuch wurden 1,64 Milliäquivalente Pektinsäure verwendet, von denen 0,24 Milliäquivalente zum Löslichmachen mit Natronlauge neutralisiert und die restlichen 1,40 Milliäquivalente zur Veresterung verfügbar waren. Der Veresterungsgrad gibt die veresterten Carboxyle in Prozent von 1,40 Milliäquivalenten an. Gesamtvolumen pro Versuch 30 cm³. 23° C. 17 Stunden Reaktionsdauer.

Tabelle 2.
Veresterung von Pektinsäure bei Variation der Äthylenoxyd-Konzentration

g Äthylenoxyd	Veresterungsgrad %	g Äthylenoxyd	Veresterungsgrad %
0,000	0	1,128	33
0,112	4	1,344	37
0,224	7	1,568	42
0,448	15	1,792	46
0,672	22	2,016	49
0,896	27	2,240	52

In den Tabellen 3 und 4 wurde die Veresterung von Pektinsäure und von monomerer Galakturonsäure bei 20° C verfolgt.

Bemerkenswert ist, dass die monomere Galakturonsäure langsamer als die Pektinsäure verestert wird. (Milch- und Essigsäure zeigen unter gleichen Bedingungen eine noch geringere Veresterungsgeschwindigkeit als Galakturonsäure.) Galakturonsäure katalysiert

die Hydrolyse des Äthylenoxydes zu Glykol stärker als die Pektinsäure. Während der Veresterung bleiben die Aldehydgruppen der Galakturonsäure unverändert.

Tabelle 3.

Veresterung von Formaldehyd-Pektinsäure und Galakturonsäure mit Äthylenoxyd.

	Formaldehyd-Pektinsäure		Galakturonsäure	
Milliäqu. Uronsäure:	0,47	0,47	0,48	0,48
g Äthylenoxyd:	1,03	2,06	1,03	2,06
cm ³ Gesamtvolumen:	25	30	25	30
Reaktionsdauer Stunden		Veresterungsgrad %		
1	2	4	0	2
2	4	11	2	4
4	11	19	4	10
6	15	28	8	15
11	26	43	10	21
17	32	49	13	27
24	38	62	18	31
40	49	77	21	40
64	60	85	23	44
136	68	96	23*	44*
168	68*	100	23*	44*

* Kein Äthylenoxyd mehr nachweisbar. Bestimmt nach Schwarz und Decker¹⁾.

Tabelle 4.

Veresterung von Pektinsäure und Galakturonsäure mit Äthylenoxyd.

Je 30 cm³ Gesamtvolumen mit anfangs 3,3 g Äthylenoxyd.

Pektinsäure: je 0,44 Milliäq. COOH + 0,075 Milliäq. COONa.

Galakturonsäure: je 0,46 Milliäq.

Reaktions- dauer in Stunden	Pektinsäure		Galakturonsäure	
	Veresterungs- grad %	Äthylenoxyd verbraucht %	Veresterungs- grad %	Äthylenoxyd verbraucht %
1	9	0	2	1
2	18	1	4	5
3	27	1	11	12
5	36	3	17	18
7	48	5	24	24
24	84	15	50	58
48	100	24	63	74
72	100	24	67	89

¹⁾ Ref. C. 1930, II, 1119; Hecker, Diss. Zürich 1937.

Bei Reaktion in flüssigem Äthylenoxyd, dem nur wenig Wasser zugesetzt wird, erfolgt die Esterbildung in heterogenem System. Die Isolierung und Reinigung des Glykolesters ist hier sehr einfach. Das wasserhaltige Äthylenoxyd wird auf der Nutsche abgesaugt und das Pektinpräparat mit Alkohol und Äther gewaschen und anschliessend getrocknet. (Tabelle 5.) Bei sehr langer Einwirkungszeit des Äthylenoxydes scheinen noch Sekundärreaktionen aufzutreten, da das Präparat dann unlöslich wird. — Pektin mit noch freien Carboxylen und Protopektin lassen sich in ähnlicher Weise mit Äthylenoxyd behandeln.

Tabelle 5.

Veresterung von Pektinsäure mit Äthylenoxyd in Gegenwart verschiedener Mengen Wasser.

Je 0,500 g Pektinsäure (1,8 Milliäq.) und 5,0 cm³ Äthylenoxyd.
23 Stunden bei 15° C.

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

* Nach 2 Tagen vollständig verestert.

Unter geeigneten Bedingungen ist der Abbau der Makromolekel bei der Veresterung gering. Wichtig ist, bei möglichst tiefer Temperatur zu arbeiten. Temperaturerhöhung beschleunigt die Veresterungsgeschwindigkeit und den Abbau. Für den Versuch der Tabelle 6 wurde eine bereits völlig veresterte Glykolverbindung gewählt, da sich die Viskosität bei der Veresterung auch ohne Veränderung der Hauptvalenzketten verschieben kann.

Tabelle 6.

Abbau von Pektinsäure-glykolester durch Äthylenoxyd.

Je 0,400 g Glykolester in Lösung von 20 cm³ Wasser + 20 cm³ Äthylenoxyd. Verschieden lange Zeit in 100 cm³-Messkölbchen bei 20° C aufbewahrt. Vor Viskositätsmessung Auffüllen mit Wasser auf 100 cm³.

Versuchsdauer in Tagen	Zähligkeitszahl Z
0	0,84
1	0,72
2,5	0,65
3,5	0,57
4,5	0,55

Die Veresterung mit Äthylenoxyd erfolgt um so langsamer, je grösser der Prozentsatz an COONa-Gruppen bei konstantem Gehalt an (COOH + COONa) ist. Bei konstanter Vorlage an COOH-Gruppen wird jedoch durch zusätzliche COONa-Gruppen (Natriumpektat) die Veresterung deutlich beschleunigt, obwohl neutrales Natriumpektat nicht in den Glykolester übergeführt wird. — Pyridinpektat lässt sich verestern. Bei Überschuss an Pyridin tritt keine vollständige Veresterung ein, da Pyridin mit Äthylenoxyd stark basische Verbindungen¹⁾ liefert, die den gebildeten Glykolester verseifen können.

2. Charakterisierung von Glykolestern der Pektinsäure.

Der in Tabelle 7 charakterisierte Glykolester ist noch reich an Asche und organischen Verunreinigungen (Hemicellulose). Er wurde aus einer Pektinsäure, die durch alkalische Verseifung eines Handelspektins gewonnen wurde, folgendermassen hergestellt.:

100 g Pektinsäure wurden mit 1 Liter Wasser und 300 cm³ Äthylenoxyd in eine Flasche gegeben. Nach mehrstündigem Schütteln bei 18° C ging bereits der partielle Ester in Lösung. Die Lösung wurde dann noch 9 Tage stehen gelassen. Der neutrale Ester wurde mit Aceton ausgefällt, und der Niederschlag auf der Nutsche mit Aceton und Äther gewaschen. Das getrocknete und gemahlene Material wurde zur Analyse verwendet. — Zur Bestimmung der Estergruppen wurde eine eingewogene Menge des Präparates mit einer bekannten Menge NaOH im Überschuss in Gegenwart von Alkohol alkalisch verseift. Das gebildete Natriumpektat wurde auf der Nutsche abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gründlich gewaschen. Im Filtrat wurde die restliche Natronlauge — zur Ermittlung der zur Verseifung verbrauchten Lauge — titriert. Ausserdem wurde in aliquoten Teilen des Filtrates der Gehalt an Glykol nach der Perjodat-Methode²⁾ bestimmt. Die Laugentitration stimmte mit der oxydimetrischen Glykolbestimmung gut überein. Die Berechnung der Menge an reinem Glykolester erfolgte durch Multiplikation der ermittelten Äquivalente Ester mit dem Äquivalentgewicht 220,18.

Tabelle 7.
Analyse eines Glykolesters der Pektinsäure.
Natriumpektat-Viskosität Z = 0,52.

Wasser	8,40%
Asche	3,45%*
Reiner Glykolester	
aus Laugentitration	75,77%
aus Glykolbestimmung	75,94%

* 3,45 g Asche besaßen eine Alkalinität von 33,4 Milliäq. Dies würde 5,85 g Pektinsäureanion, das nicht veresterbar ist, entsprechen.

Für die Analysen der Tabelle 8 wurde eine gründlich gereinigte, fast aschefreie Pektinsäure verwendet. Die Abweichungen der Elementaranalysen von der Theorie sind wahrscheinlich, abgesehen von geringen organischen Verunreinigungen, auf noch vorhandenes Wasser, das äusserst schwierig völlig zu entfernen ist, zurückzuführen. Das Pektinsäurepräparat enthält 1,40% zu wenig C und 0,33% zuviel H, das Glykolesterpräparat 1,28% zu wenig C und 0,30% zuviel H.

¹⁾ Lohmann, J. pr. [2] 153, 57 (1939).

²⁾ Malaprade, Bl. [4] 44, 683 (1928); [5] I, 833 (1934); Hoepe und Treadwell, Helv. 25, 353 (1942).

Die Pektinsäure wurde zunächst mit Chlordioxyd gebleicht und darauf zur Entaschung auf der Nutsche mit HCl-Alkohol gewaschen. Darauf wurde die Pektinsäure in einem Überschuss von NaOH gelöst, die Lösung durch eine Kieselgurschicht klar filtriert und die Pektinsäure mit Schwefelsäure ausgefällt. Anschliessend wurde noch zweimal umgefällt. Vor der Trocknung wurde auf der Nutsche mit verdünntem Alkohol, Alkohol und Äther gewaschen. — 2 g dieser Pektinsäure wurde mit 60 cm³ Wasser und 20 cm³ Äthylenoxyd versetzt. Die Mischung wurde während 5 Tagen bei 20° C in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Darauf wurde der neutrale Ester durch eine Aceton-Äthermischung aus der wässrigen Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wurde mit Aceton und Äther auf der Nutsche gewaschen und im Trockenschrank vorgetrocknet. Pektinsäure und Glykolester wurden während zwei Tagen bei 50° C über Phosphorpentooxyd im Hochvakuum getrocknet. — Die Milliäquivalente Säure bzw. Ester wurden durch Titration bestimmt. Der Gehalt an Reinsubstanz wurde aus diesen Titrationswerten berechnet (s. Tabelle 8).

Tabelle 8.
Analyse einer gereinigten Pektinsäure und ihres Glykolesters.

	Äqui- valent- gewicht	Milliäq. pro g	Rein- substanz %	C %	H %
Pektinsäure theor. (C ₆ H ₈ O ₆) _n .	176,12	5,678	100	40,91	4,58
Pektinsäure-Präparat	—	5,351	94,23	39,51	4,91
Glykolester theor. (C ₈ H ₁₂ O ₇) _n .	220,18	4,542	100	43,64	5,49
Glykolester-Präparat	—	4,439	97,73	42,36	5,79

Tabelle 9.
Verseifung eines Glykolesters der Pektinsäure mit Natronlauge.
Verfolgung der Verseifung bei 20° C. Natriumpektat-Viskosität Z = 0,671.

Verseifungsdauer in Minuten (t)	Verseifter Ester % (x)	„Verseifungs- konstante“ (V')
Versuche mit c = 0,0195 Äquivalenten pro Liter		
0,67	22	21
1,5	32	16
4,0	47	12
10	60	7,8
20	69	5,8
30	72	4,4
40	74	3,6
60	77	2,9
165	81	1,3
Versuche mit c = 0,0082 Äquivalenten pro Liter		
1	18	27
2	28	24
4	38	19
10	51	12
20	60	8,5
40	67	6,2
60	71	4,9
150	82	3,4

3. Einige Eigenschaften von Glykolestern der Pektinsäure.

Die Glykolester werden durch Natronlauge im Überschuss wie die Methylester rasch verseift; der Veresterungsgrad lässt sich daher durch Titration bestimmen.

Bei den Verseifungsversuchen der Tabelle 9 wurden äquivalente Mengen Ester und Lauge verwendet. Die „Verseifungskonstante“ V' wurde nach folgender Gleichung¹⁾ berechnet:

$$V' = \frac{1}{c \cdot t} \left(\frac{100}{100 - x} - 1 \right)$$

c = Äqu. Ester bzw. NaOH pro Liter zur Zeit t = 0.

x = % Ester verseift zur Zeit t.

Die alkalische Verseifung des Glykolesters gehorcht nicht den Gleichungen einer Reaktion zweiter Ordnung; die „Verseifungskonstante“ nimmt mit der Zeit stark ab. — In Tabelle 10 sind noch einige Messungen über die Verseifung des Esters in saurer Lösung zusammengestellt.

Tabelle 10.

Verseifung eines Glykolesters der Pektinsäure beim Erwärmen mit destilliertem Wasser und verdünnter Schwefelsäure.

Anfangs stets 0,036 Äquivalente Ester pro Liter

Lösungsmittel:	Destilliertes Wasser			0,1-n. H ₂ SO ₄	0,5-n. H ₂ SO ₄
Temperatur C:	80	90	100	40	40
Reaktionsdauer in Stunden	Prozent Glykolester verseift				
1	1,0	1,5	2,9	—	—
5	2,0	4,2	5,0	—	—
8	2,8	5,6	7,1	1,5	12
16	—	—	10,0	—	21
24	—	—	—	2,8	35
96	—	—	—	14	68

Die Fällbarkeit des Glykolesters aus der wässrigen Lösung durch Elektrolyte nimmt mit steigendem Veresterungsgrad ab. Bei gleichem Veresterungsgrad sind die Glykolester elektrolytempfindlicher als die Methylester. Umgekehrt lassen sich die Glykolester schwerer durch Alkohol ausfällen; für präparative Zwecke ist die Ausflockung mit Aceton geeignet.

Die Viskosität wässriger Lösungen der völlig mit Glykol veresterten Pektinsäure wird durch Elektrolyte (HCl, NaCl, CaCl₂) stark vermindert. Die Zähigkeitszahl ist in einem ziemlich weiten Bereich von der Esterkonzentration unabhängig. (Tabelle 11.)

¹⁾ Skrabal, Homogenkinetik, Dresden 1941.

Tabelle 11.

Viskositäten verschieden konzentrierter, wässriger Lösungen eines Glykolesters der Pektinsäure.

20° C. — Veresterungsgrad 100%. Ohne Elektrolytzusatz.

Natriumpektat-Viskosität in 0,05-n. NaOH: Z = 0,80.

Milliäq. Ester pro 100 cm ³ Lösung	Zähigkeitszahl Z
0,13	1,90
0,26	1,49
0,39	1,37
0,52	1,37
0,78	1,33
1,04	1,38
1,30	1,35

Je geringer der Veresterungsgrad ist, desto niedriger ist cet. par. die Viskosität. (Tabelle 12.) Die HO-CH₂-CH₂-O-Gruppe besitzt also ein positives Viskositätsinkrement.

Tabelle 12.

Viskositäten wässriger Lösungen von Glykolestern der Pektinsäure verschiedenem Veresterungsgrades.

Gewinnung der Produkte durch alkalische Verseifung. 20° C.

Je 1,33 Milliäq. Polyuronsäure/100 cm³ Lösung.

Natriumpektat-Viskosität in 0,05-n. NaOH: Z = 0,35.

Veresterungsgrad %	Zähigkeitszahl Z	Veresterungsgrad %	Zähigkeitszahl Z
100	0,87	44	0,53
89	0,70	32	0,51
77	0,67	21	0,49
66	0,62	10	0,49
55	0,60	0	0,47

Tabelle 13.

Enzymatischer Abbau eines Glykolesters der Pektinsäure.

Je 1,31 Milliäq. Polyuronsäure und 10 mg Pectasin (Handelspektinase).

p_H = 3,9 (Citratpuffer). 20° C. — Einwirkungsdauer 24 Stunden. —

Reaktionsvolumen 65 cm³. Pektat-Viskosität anfangs Z₀ = 0,355.

Veresterungsgrad %	Zähigkeitszahl Z in % von Z ₀	Veresterungsgrad %	Zähigkeitszahl Z in % von Z ₀
95 (ca.)	72,0	54	18,6
85	58,8	39	14,9
70	37,7	0	13,5

Je geringer der Veresterungsgrad ist, desto rascher erfolgt der Abbau des Glykolesters durch das Enzym Pektinase. (Tabelle 13.) Die glykosidischen Bindungen des völlig veresterten Produktes werden nur sehr langsam fermentativ hydrolysiert. — Das Enzym Pektase, das Methanol aus Pektin abspaltet, vermag den Glykolester nicht zu verseifen.

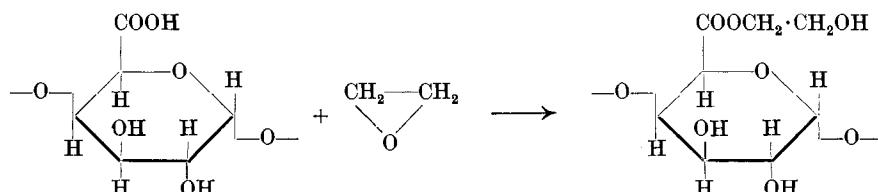
Der Glykolester der Pektinsäure reagiert bedeutend rascher mit Formaldehyd als Pektin. Durch Methylenbrücken zwischen den Makromolekülen können Hauptvalenzgele gebildet werden, die jedoch durch alkalische Verseifung leicht zu zerstören sind.

Die verwendeten Materialien und Methoden sind in früheren Untersuchungen¹⁾ beschrieben.

4. Besprechung der Ergebnisse.

Äthylenoxyde können mit verschiedensten Säuren Additionsverbindungen bilden²⁾. Die Anlagerung von Salzsäure an Äthylenoxyd (Chlorhydrin) wird zur quantitativen Bestimmung verwendet. Brönsted, Kilpatrick und Kilpatrick³⁾ haben eingehende, kinetische Untersuchungen über Reaktionen verschiedener Epoxyde mit anorganischen Säuren und mit Essigsäure durchgeführt. Wiederholt wurde die Einwirkung von Epoxyden auf Aminosäuren und Eiweiße studiert. Nach Fränkel-Conrat⁴⁾ wird der isoelektrische Punkt von Eiweißen in das alkalische Gebiet verschoben. Wegen der verminderten Adsorption für basische Farbstoffe wird u. a. eine Veresterung der Carboxylgruppen angenommen. — Auch Anhydride von Zuckern und Hexiten (5,6-Anhydro-monoaceton-glucose, 1,2,5,6-Dianhydro-mannit) reagieren mit Carbonsäuren (Essig- und Phthalsäure)⁵⁾. — Mit Alkali-Cellulose und -Stärke bildet Äthylenoxyd Hydroxyäthyl-Äther.

Die Carboxylgruppen von Pektinstoffen lassen sich durch Äthylenoxyd bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Wasser leicht verestern. Die Glykolester können in Suspension oder in wässriger Lösung gebildet werden. Unter geeigneten Bedingungen tritt nur geringer Abbau der Makromolekel ein. Bei erhöhter Temperatur ist die Geschwindigkeit der Veresterung und des Abbaus erhöht.



Die Pektinsäure wird rascher als die monomere Galakturonsäure und bedeutend rascher als Essig- und Milchsäure durch Äthylenoxyd verestert. Die Reaktionskinetik ist kompliziert, da stets auch Äthylenoxyd zu Glykol hydrolysiert wird. Dieser Vorgang wird

¹⁾ Pallmann, Matus, Deuel und Weber, R. 65, 633 (1946); Deuel und Weber, Helv. 28, 1089 (1945).

²⁾ Zusammenfassung: Bodforss, Samml. chem. u. techn. Vorträge, Ahrens 26, 145 (1920).

³⁾ Am. Soc. 51, 428 (1929).

⁴⁾ J. Biol. Chem. 154, 227 (1944).

⁵⁾ Ohle und Mertens, B. 68, 2176 (1935); Wiggins, Soc. 1946, 384.

durch H-Ionen, deren Konzentration während der Veresterung abnimmt, katalysiert. Die Veresterung erfolgt nur unterhalb $p_H = 7$, da der Glykolester durch OH-Ionen verseift wird. Natriumpektat lässt sich daher nicht verestern; Salze schwacher Basen (Pyridinpektat) können jedoch in den Glykolester übergeführt werden.

Die Glykolester der Pektinsäure zeigen teils sehr ähnliches Verhalten wie die Methylester (Pektine). Von Interesse ist vor allem, die Eigenschaften als Funktion des Veresterungsgrades zu studieren. Der partielle Glykolester besitzt folgende Formel:



$$\text{Veresterungsgrad} = 100 y/(x + y).$$

Präparate verschiedenen Veresterungsgrades lassen sich durch Variation der Einwirkungsdauer des Äthylenoxydes oder durch alkalische Verseifung einer völlig veresterten Pektinsäure gewinnen. Die Fällbarkeit durch Elektrolyt oder Alkohol nimmt mit dem Veresterungsgrad ab. Die Glykolester sind bei gleichem Veresterungsgrad elektrolytempfindlicher als die natürlichen Methylester. — Gegenüber Alkalien und Säuren zeigt der Glykolester ähnliche Stabilität wie das Pektin. Die Verseifung durch Natronlauge lässt sich wie beim Methylester¹⁾ nicht als Reaktion zweiter Ordnung beschreiben. Wohl wegen der steigenden, negativen Aufladung der Makromolekel nimmt die „Verseifungskonstante“ im Laufe der Verseifung ab. — Die Viskosität der wässrigen Glykolester-Lösungen ist cet. par. um so höher, je grösser der Veresterungsgrad ist. Die Estergruppe besitzt also ein positives Viskositätsinkrement.

Der Glykol- und z. B. auch der Glycerinester der Pektinsäure wird durch das Enzym Pektase (aus Tomate, Orange, Luzerne, Carica Papaya) nicht verseift. Die Pektase ist sicher spezifischer, als oft angenommen wird, und sie dürfte mit fettpaltenden Enzymen nicht identisch sein. *Fodor*²⁾ zeigte, dass Methyl- und Glycerinester niedermolekularer Säuren sich gegenüber dem gleichen Enzympräparat verschieden verhalten. Säure- und Alkoholrest des Esters sind wahrscheinlich von Bedeutung, da nach den bisherigen Versuchen der Glycerinester der Pektinsäure (Veresterung von Pektinsäure mit Glycid, Versuche mit *A. Weil*) weder durch Lipasen noch durch Pektasen verseift wird. — Wie bei den Pektinen³⁾ werden die glykosidischen Bindungen der Glykolester um so rascher durch das Enzym Pektinase (aus Schimmelpilzen) hydrolysiert, je geringer der Veresterungsgrad ist. Für die Studien dieses Enzyms ist der Glykolester brauchbar, da er von der Pektase, die die Pektinase meist be-

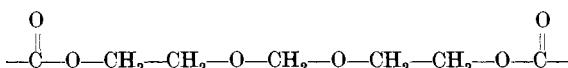
¹⁾ *Deuel*, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943); *Lineweaver*, Am. Soc. **67**, 1292 (1945).

²⁾ *Nature*, **158**, 375 (1946).

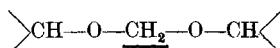
³⁾ *Jansen* und *Macdonnell*, Arch. Biochem. **8**, 97 (1945); *Weber* und *Deuel*, Mitt. Lebensmittelunters. Hyg. **36**, 368 (1945); *Pallmann*, *Matus*, *Deuel* und *Weber*, R. **65**, 633 (1946).

gleitet, nicht angegriffen wird. Die Pektase kann bei Einwirkung auf Pektin den Veresterungsgrad und das p_H verändern und daher die Aktivität der Pektinase beeinflussen. — Die Pektinase arbeitet in ähnlicher Weise wie die Amylasen; durch Verzweigungen oder Substitutionen am C-Atom 6 werden die glykosidischen Bindungen geschützt.

Die Glykolester der Pektinsäure enthalten primäre Hydroxylgruppen und reagieren daher leichter mit Formaldehyd als Pektine. Durch Methylenbrücken zwischen den Makromolekülen kann es zur Bildung von Hauptvalenzgelen kommen.



Formal zwischen einer Formaldehydmolekel und 2 primären Hydroxylgruppen von 2 Makromolekülen des Glykolesters der Pektinsäure. (Rasch gebildet und alkalilabil.)



Formal zwischen einer Formaldehydmolekel und 2 sekundären Hydroxylgruppen von 2 Makromolekülen des Pektins. (Langsam gebildet und alkalistabil.)

Der Glykolester der Pektinsäure, der leicht ohne unerwünschte Nebenreaktionen hergestellt werden kann, eignet sich als Ausgangsstoff für verschiedene Derivate.

Pektinstoffe lassen sich auch mit anderen 1,2-Epoxyden, wie Epichlorhydrin, Glycid und Propylenoxyd, verestern. (Versuche mit *A. Weil*.) Die Veresterung mit dem Di-epoxyd Erythritdioxyd kann in wässrigem Milieu zur Bildung von Hauptvalenzgelen führen. Eine Erythritdioxyd-Molekel kann mit zwei Carboxylgruppen verschiedener Pektinmakromolekel in Reaktion treten (Versuche mit *H. Neukom*). — Auch Alginsäure und Polyglukuronsäure lassen sich durch Epoxyde verestern.

5. Zusammenfassung.

1. Äthylenoxyd reagiert in Gegenwart von Wasser mit den Carboxylgruppen von Pektinstoffen unter Bildung des Glykolesters.

2. Die hochpolymere Pektinsäure wird von Äthylenoxyd bedeutend rascher verestert als die monomere Galakturonsäure.

3. Der Abbau der Pektinmakromolekel bei der Veresterung mit Äthylenoxyd ist bei geeigneten Bedingungen nur gering.

4. Der Glykolester ist leicht durch verdünnte Natronlauge bei Zimmertemperatur verseifbar. Die alkalische Verseifung in wässriger Lösung gehorcht nicht den Gleichungen für Reaktionen zweiter Ordnung. — Die Stabilität des Glykolesters gegenüber Alkalien und Säuren ist sehr ähnlich wie bei dem Methylester (Pektin).

5. Die Pektinsäure wird bereits durch partielle Veresterung mit Äthylenoxyd wasserlöslich. Je höher der Veresterungsgrad ist, desto geringer ist die Elektrolytempfindlichkeit. Bei gleichem Veresterungsgrad werden die Glykolester leichter durch Salze und schwerer durch

Alkohol als die Methylester aus der wässrigen Lösung ausgefällt. — Die Viskosität wässriger Lösungen des Glykolesters der Pektinsäure steigt mit zunehmendem Veresterungsgrad an.

6. Der Glykolester der Pektinsäure wird durch das Enzym Pektase nicht verseift. Das Enzym Pektinase baut den Ester um so rascher ab, je geringer der Veresterungsgrad ist.

7. Mit Formaldehyd reagiert der Glykolester der Pektinsäure, der primäre Hydroxylgruppen besitzt, bedeutend rascher als der Methyl-ester.

8. Pektinstoffe können auch mit anderen 1,2-Epoxyden verestert werden.

9. Polyglukuron- und Polymannuronsäure reagieren mit Epoxiden in ganz ähnlicher Weise wie die Polygalakturonsäure (Pektinsäure).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann, möchte ich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit bestens danken.

Agrikulturechimisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

191. Über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde V.

Der Einfluss der Grundlösungs Zusammensetzung auf die Formaldehyd-Welle

von R. Bieber und G. Trümpler.

(24. VI. 47.)

Während in der ersten und der vierten Mitteilung¹⁾ der p_H -Einfluss sowie derjenige mehrwertiger Kationen auf die Formaldehydwelle in saurer Lösung beschrieben wurden, soll in dieser Arbeit vor allem der Einfluss der Grundlösungskonzentration in ungepufferten Lösungen, die Verwendung organischer Lösungsmittel und der Einfluss von Vorwellen auf die Formaldehydreduktion untersucht werden,

1. Der Einfluss des Grundlösungskations in neutraler und alkalischer Lösung.

Beim Vergleich einer gegebenen Formaldehydkonzentration in Pufferlösungen oder in Lösungen der Hydroxyde und Chloride usw. können die Kationen der Alkalimetalle untereinander vertauscht werden, ohne dass sich Wellenhöhe oder -lage verändern, insofern das p_H in Pufferlösungen oder die Ionenkonzentration in ungepufferten

¹⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947); IV. Helv. **30**, 1286 (1947).