

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 Methylester.

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

9. Polyglukuron- und Polymannuronsäure reagieren mit Epoxyden 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.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

191. Über das polarographische Verhalten der aliphatischen Aldehyde V.

Der Einfluss der Grundlösungszusammensetzung 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).

Lösungen konstant bleiben. In Lösungen der Chloride und Hydroxyde der Erdalkali-Metalle liegen die gleichen Verhältnisse vor. Gegenüber den Grundlösungen mit Alkalimetallen wird aber in analogen Lösungen der höherwertigen Kationen die Formaldehydwelle nach positiveren Potentialen verschoben. So liegt z. B. in 0,1-m. CaCl_2 -Lösung die Formaldehydwelle ca. 50 mV positiver als in 0,1-m. NaCl -Lösung. Tabelle 1 enthält die Effekte, wie sie beim Zusatz von CaCl_2 zu formaldehydhaltigen Pufferlösungen und zu 0,1-m. KCl -Grundlösung gefunden wurden.

Tabelle 1.

$t = 20^\circ \text{C}$, $E = 1/20^1$.

Grundlösung	(CaCl_2) m	$(\text{CH}_2\text{O})_a$ m	J_{gr} mm	$\pi_{\frac{1}{2}}$ Volt
Puffer p_{H} 9,5	—	0,0198	27	-1,279
Puffer p_{H} 9,5	0,00443	0,0198	31	-1,258
Puffer p_{H} 7,0	—	0,0625	14	-1,177
Puffer p_{H} 7,0	0,025	0,0625	15	-1,153
KCl 0,1-m.	—	0,0252	15	-1,288
KCl 0,1-m.	0,00806	0,0252	13	-1,258

2. Der Einfluss der Grundlösungskonzentration.

Eine wichtige Rolle spielt in ungepufferten und gepufferten Lösungen die Konzentration des Grundelektrolyten. Auf die Wichtigkeit guter Pufferung wurde bereits hingewiesen, ebenso auf die Notwendigkeit genügender Leitfähigkeit des Grundelektrolyten, damit der Spannungsabfall am zellinneren Widerstand vernachlässigt werden kann²⁾. Bei der Reduktion neutraler, organischer Molekel treten im Gegensatz zu den Ionen keine Wanderungserscheinungen auf. Wenn aber trotzdem ähnliche Effekte auftreten, so haben sie eine andere Ursache.

Fig. 1 zeigt Formaldehydwellen in verschiedenen konzentrierten KCl -Grundlösungen in Abwesenheit von Luftsauerstoff. In sehr verdünnten KCl -Lösungen können unregelmässige Kurven erhalten werden mit hohen Grenzströmen, wie in Kurve a zu sehen ist. Dies tritt allerdings nicht mit allen Kapillaren auf. In ganz konzentrierten KCl -Lösungen entsteht ein Maximum, das höher ist als der Grenzstrom in 0,1-m. KCl -Lösung. Mit steigender KCl -Konzentration werden die Formaldehydwellen positiver.

¹⁾ Es bedeuten hier und im folgenden: E = Galvanometerempfindlichkeit, J_{gr} = Grenzstrom, gemessen in mm Galvanometeranschlag (1 mm = ca. $2,8 \times 10^{-9}$ A bei $E = 1/1$), $(\text{CH}_2\text{O})_a$ = analyt. Gesamtkonzentration an Formaldehyd, $\pi_{\frac{1}{2}}$ = Halbwellenpotential bezüglich der Normalwasserstoffelektrode.

²⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947).

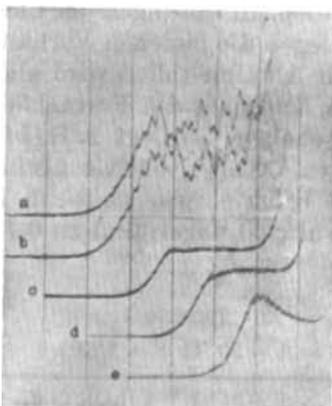


Fig. 1.

$t = 20^{\circ} \text{C}$, $V_w = 3 \text{ V}$, Kurven ab $1,2 \text{ V}$, $\pi_A = +250 \text{ mV}$, $E = 1/50^1$, $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,029 \text{ m}$.

- a: (KCl) = $0,01\text{-m}$.
- b: (KCl) = $0,01\text{-m}$. (Wiederholung)
- c: (KCl) = $0,1\text{-m}$.
- d: (KCl) = $1,0\text{-m}$.
- e: gesättigt an KCl

Die hohen Wellen in $0,01\text{-m}$. KCl sind wohl auf das Fehlen jeglicher Pufferung zurückzuführen²⁾. Auch Neutralsalzlösungen haben bekanntlich eine kleine Pufferwirkung, die um so grösser ist, je höher die Salzkonzentration ist.

Das Wiederansteigen der Stufenhöhe mit steigender Konzentration des Grundelektrolyten ist besonders ausgeprägt in CaCl_2 -Lösungen, wo bei halbgesättigter CaCl_2 -Lösung ein maximaler Wert der Wellenhöhe des Formaldehyds erhalten wird. Bei weiterer Steigerung der CaCl_2 -Konzentration bis zur Sättigung fällt der Strom wieder ab, wohl infolge Viskositäts-erhöhung. Da sich neben der chemischen Nachlieferung von CH_2O aus $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ auch ein für den Grenzstrom wichtiges Diffusionsgefälle bezüglich $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ ausbildet, steckt in den für den Grenzstrom gültigen Formeln, die in der 1. Mitteilung²⁾ abgeleitet wurden, auch die Diffusionskonstante von Methylenglykol, und zwar in der Konstanten K^* . Diese ist natürlich abhängig von der Viskosität der Lösung.

Fig. 2 zeigt die starke Wellenerhöhung. Der Maximalwert in halbgesättigter CaCl_2 -Lösung ist 7-mal grösser als in $0,1\text{-m}$. CaCl_2 . Mit steigender Konzentration an CaCl_2 wird die CH_2O -Welle immer positiver. Sie hat die in Fig. 2 gezeigte eigenartige Form.

¹⁾ Vgl. Anm. 1, S. 1535, V_w = Walzenspannung, π_A = Potential der Anode.

²⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947).

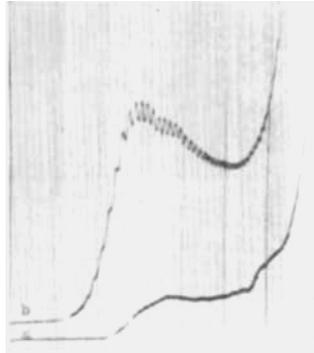


Fig. 2.

$t = 20^{\circ} \text{C}$, $V_w = 3 \text{ V}$, $E = 1/20$, Kurven ab $1,05 \text{ V}$, $\pi_A = +250 \text{ mV}$, $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,027\text{-m}$.
 a: $(\text{CaCl}_2) = 0,1\text{-m}$.
 b: gesättigt an CaCl_2

Beim 15 Minuten langen Durchleiten von N_2 durch die CH_2O -haltige, gesättigte CaCl_2 -Lösung treten im Gegensatz zu den Lösungen in $0,1\text{-m}$. Grundelektrolyt Verluste von ca. 10% auf. Nach Angaben von *Ledbury* und *Blair*¹⁾ wird der Dampfdruck wässriger CH_2O -Lösungen durch Zusatz von CaCl_2 wesentlich erhöht. In konzentrierten CaCl_2 -Lösungen wird daher einerseits das Hydratationsgleichgewicht des Formaldehyds infolge verringerter Wasserkonzentration zugunsten des unhydratisierten Aldehyds verschoben und andererseits wohl auch die wichtige Dehydratationsgeschwindigkeit erhöht. Durch diese beiden Vorgänge könnten die Wellenerhöhungen in konzentrierten CaCl_2 -Lösungen erklärt werden²⁾. Gleiche, wenn auch nicht ebenso ausgeprägte Erscheinungen sind in $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ -Grundlösungen zu beobachten. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ hat ebenso wie CaCl_2 ein grosses Wasserverbindungsvermögen.

3. Der Einfluss organischer Lösungsmittel.

Wird als Lösungsmittel an Stelle von Wasser in steigendem Anteil Methanol verwendet, so verkleinern sich die Formaldehydstufen in zunehmendem Masse. Es ist dies auf die Bildung von Halbacetalen und Acetalen zurückzuführen, welche Verbindungen grössere Stabilität, d. h. eine kleinere Zerfallsgeschwindigkeit als die entsprechende Verbindung mit Wasser, das Methylenglykol, aufweisen. Fig. 3 zeigt diese Erscheinung. Die Formaldehydwellen werden dabei negativer, was u. a. auch auf der p_H -Verschiebung der Grundlösung durch den Methanolzusatz beruht.

¹⁾ *W. Ledbury* and *E. W. Blair*, Soc. **127**, 26, 33, 2835 (1925).

²⁾ Vgl. auch *E. F. Orlemann* und *I. M. Kolthoff*, Am. Soc. **64**, 833 (1942), über das Auftreten einer „Wasserwelle“ in konz. Grundlösungen, wobei OH -Ionen gebildet werden, die hier wellenerhöhend sein könnten.

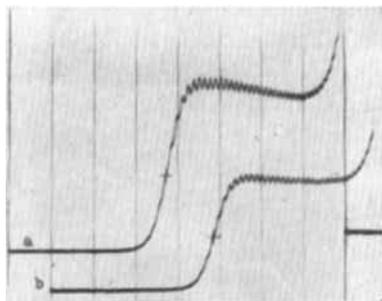


Fig. 3.

$t = 20^{\circ} \text{C}$, $V_w = 2 \text{ V}$, Kurven ab $1,2 \text{ V}$, $\pi_A = +250 \text{ mV}$, $E = 1/20$, $p_H = 10,34$ gepuffert,
 $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,0304\text{-m}$.

- a: ohne CH_3OH
 b: $(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,9\%$

Solange bei der Stufenbildung beteiligte chemische Nachlieferungsvorgänge in ihrer Geschwindigkeit nicht genau bekannt sind, kann man an solchen Systemen keine eindeutigen Gleichgewichtsmessungen machen.

Ein Lösungsmittel mit guten Elektrolyt-Lösungseigenschaften aber ohne Wechselwirkung mit Formaldehyd ist Dioxan. Fig. 4 zeigt Polarogramme, die in 80-proz. Dioxan-Wasser-Gemisch¹⁾ mit $0,1\text{-m}$. $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ als Grundelektrolyt aufgenommen wurden.²⁾ Die Kurven

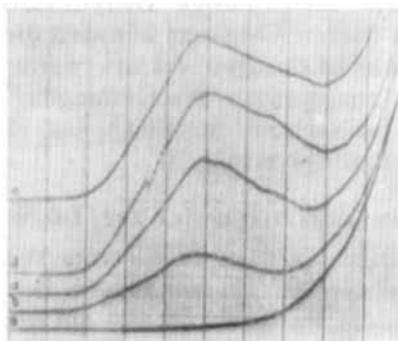


Fig. 4.

$t = 20^{\circ} \text{C}$, $V_w = 3 \text{ V}$, Kurven $1,2 \text{ V}$, $E = 1/20$, Grundlösung: 80-proz. Dioxan-Wasser
 $0,1\text{-m}$. $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$.

- a: leere Grundlösung
 b: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00291\text{-m}$.
 c: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00566\text{-m}$.
 d: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00825\text{-m}$.
 e: $(\text{CH}_2\text{O})_a = 0,00825\text{-m}$.
 nach 1 Stunde N_2 -Durchleiten

¹⁾ Reinigung des Dioxans nach Hess und Frahm, B. 71, 2627 (1938).

haben eine eigenartige Form. Das erscheinende Maximum ist 46-mal höher als die Formaldehydwelle in rein wässriger, 0,1-m. $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ -Lösung. Beim Austausch von $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ gegen LiCl sind die Wellen noch etwas höher. Wiederum beruht die Wellenvergrößerung wahrscheinlich auf Vermehrung des im Gleichgewicht befindlichen, freien, unhydratisierten CH_2O und vor allem auf starker Vergrößerung der Dehydratisierungsgeschwindigkeit.

Entsprechend der erhöhten Viskosität in gesättigten CaCl_2 - und KCl -Lösungen sowie in 80-proz. Dioxan fallen die Diffusionsströme von Thallium- und Mangan-Ionen in diesen konzentrierten Grundlösungen kleiner aus als in den verdünnteren der gleichen Art. Während die Mangan-Welle, deren Maximum dabei ganz verschwindet, mit steigender CaCl_2 -Konzentration nach positiveren Potentialen verschoben wird, rückt die Thallium-Welle nach negativeren Potentialen. Tabelle 2 enthält die gemessenen Werte. Die Potentiale beziehen sich auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode. Die Tl^+ -Welle ist in 0,1-m. CaCl_2 -Lösung, verglichen mit der Mn^{++} -Welle, gemäss der *Ilkovic*-Gleichung um 20% zu hoch.

Tabelle 2.

$t = 20^\circ \text{C}$, $E = 1/20$.

(TlCl) m	(MnCl_2) m	(CaCl_2) m	$J_{d,\text{Tl}}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}\text{Tl}}$ Volt	$J_{d,\text{Mn}}$ mm	$\pi_{\frac{1}{2}\text{Mn}}$ Volt
0,00045	0,00045	0,05	14,5	-0,217	20,5	-1,250
0,00045	0,00045	gesättigt	6,0	-0,321	11,0	-1,179

4. Der Einfluss von Vorwellen auf die Formaldehyd-Welle.

Obwohl es sich bei der Formaldehydreduktion vor allem in alkalischen Grundlösungen nicht um eigentliche Ionen-Reduktion handeln kann, spielen die Methylenglykol-anionen doch eine wichtige Rolle in sehr alkalischen Lösungen, wie in der 1. Mitteilung dargestellt wurde¹⁾.

a) Der Einfluss der Sauerstoff-Vorwelle auf die CH_2O -Reduktion.

Während in gut gepufferten Lösungen durch den gelösten Luft-sauerstoff fast keine Veränderung der CH_2O -Welle auftritt, hat der gelöste Sauerstoff in ungepufferten, neutralen Grundlösungen eine stark wellenerhöhende und nach negativen Potentialen verschiebende Wirkung. Sie beruht auf der Produktion der die Formaldehydreduktion sehr beeinflussenden OH -Ionen¹⁾ bei der Reduktion des

¹⁾ I. Helv. **30**, 706 (1947).

Sauerstoffs. Diese erfolgt bei positiveren Potentialen und daher auch am Einzeltropfen zeitlich vor der Formaldehydreduktion. Der Formaldehyd trifft somit eine erheblich vergrösserte OH-Ionenkonzentration in der Elektroden-Umgebung an. In Puffern wird sie aber bei genügender Pufferkapazität sofort abgestumpft. Fig. 5 zeigt die erwähnten Effekte in 0,1-m. KCl.

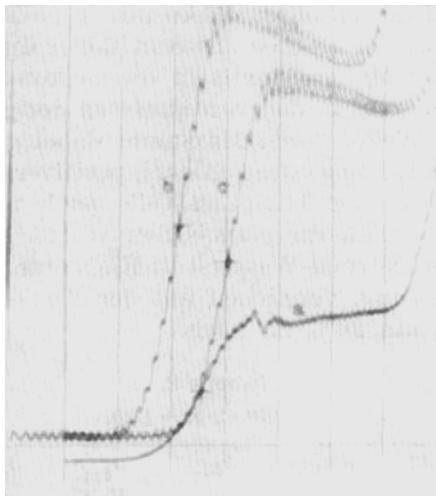


Fig. 5.

$t = 20^{\circ} \text{C}$, $V_w = 2 \text{ V}$, Kurven ab 1,3 V, $\pi_A = +250 \text{ mV}$, $E = 1/20$,
0,1-m. KCl + 0,027-m. CH_2O .

a: luftfrei, b: nach 3 Minuten Luftdurchblasen, c: schwach mit
Luft gesättigt.

In stark alkalischen Grundlösungen wie 0,1- und 1-m. NaOH erniedrigt hingegen der Sauerstoff die CH_2O -Welle um ca. 4%, was auf die nun wellenerniedrigende Wirkung der entstehenden und das lokale p_{H} noch weiter steigernden OH-Ionen¹⁾ zurückzuführen ist. Bei so hohem p_{H} liegt ein grosser Teil des Formaldehyds als $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{O}^- \\ \text{OH} \end{matrix}$ vor.

b) Der Einfluss der Tl^+ -Vorwelle auf die CH_2O -Stufe.

Während beim Einfluss des Sauerstoffs hauptsächlich die entstehenden OH-Ionen wirksam sind, spielen beim Einfluss der Tl^+ -Vorwelle wohl hauptsächlich rein elektrische Effekte eine Rolle. Um eine Vergleichsmöglichkeit zu haben wurde zunächst der Einfluss der Tl^+ -Vorwelle auf die rein diffusionsbedingte Mn^{++} -Stufe bei $p_{\text{H}} 7$ gemessen. Es ist kaum eine Erhöhung der Mn-Welle zu sehen. Zum Vergleich der Werte mit und ohne Tl^+ -Zusatz müssen die bei einem

beliebigen Potential gemessenen Stromwerte nach einer von *Kolthoff* und *Orlemann*¹⁾ aus der *Ilkovic*-Gleichung abgeleiteten Formel

$$J_{d_2} = J_{tot_2} - J_{d_1} \cdot \frac{(m^{2/3} \cdot t^{1/6})_2}{(m^{2/3} \cdot t^{1/6})_1}$$

umgerechnet werden, wobei der Reststrom wie üblich berücksichtigt werden muss. Dabei bedeutet J_{d_2} den Diffusionsstrom der negativeren Welle beim Potential 2, J_{tot_2} die Summe der Wellenhöhen der positiveren und der negativeren Welle beim Potential 2, J_{d_1} die Wellenhöhe der positiveren Welle gemessen beim Potential 1.

Tabelle 3 enthält die Ergebnisse der Messungen. Während in saurer Grundlösung das CH_2O -Maximum durch die Tl-Vorwelle deutlich erhöht wird, wird die CH_2O -Welle bei p_{H} 7 nur noch unbedeutend vergrößert und schliesslich in alkalischer Lösung etwas verringert. Die Halbwellenpotentiale werden nicht beeinflusst.

Tabelle 3.

$t = 20^\circ \text{C}$, $E = 1/20$.

Grundlösung	Depolarisator	(TlCl)	$J_{d_{\text{Tl}}}$	$J_{d_{\text{Dep.}}}$
p_{H} 7 gepuffert	MnCl_2 0,000535-m.	—	—	24,0 mm
p_{H} 7 gepuffert	MnCl_2 0,000535-m.	0,00086-m.	29,4 mm	24,2 mm
p_{H} 3,7 gepuffert	CH_2O 0,0326-m.	—	—	31,0 mm
p_{H} 3,7 gepuffert	CH_2O 0,0326-m.	0,00087-m.	30,8 mm	45,4 mm
p_{H} 7,0 gepuffert	CH_2O 0,0625-m.	—	—	13,0 mm
p_{H} 7,0 gepuffert	CH_2O 0,0625-m.	0,00084-m.	29,0 mm	13,5 mm
p_{H} 8,9 gepuffert	CH_2O 0,077-m.	—	—	35,0 mm
p_{H} 8,9 gepuffert	CH_2O 0,077-m.	0,00154-m.	42,4 mm	33,0 mm
LiOH 0,1-m.	CH_2O 0,0143-m.	—	—	16,5 mm
LiOH 0,1-m.	CH_2O 0,0143-m.	0,00090-m.	34,5 mm	16,0 mm
KCl 0,01-m.	CH_2O 0,0153-m.	—	—	17,5 mm
KCl 0,01-m.	CH_2O 0,0153-m.	0,00077-m.	32,0 mm	16,0 mm
KCl 1,0-m.	CH_2O 0,0153-m.	—	—	8,0 mm
KCl 1,0-m.	CH_2O 0,0153-m.	0,00077-m.	25,0 mm	19,0 mm

Die angeführten Resultate beleuchten den verschiedenen Charakter der Formaldehyd-Reduktion in saurer und in alkalischer Lösung auf eine neue Weise. In der sauren Lösung scheinen Kationen, in der alkalischen Anionen des Methylenglykols eine Rolle zu spielen. Da Säure- und Basenkonstante von $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ sehr klein sind, kann bei mittlerem p_{H} der Lösung die Funktion der erwähnten Ionen nur ganz an der Elektrode beim Reduktionsmechanismus selbst zu suchen sein, wo andere Verhältnisse herrschen als in der entfernteren Lösung.

¹⁾ *I. M. Kolthoff* and *E. F. Orlemann*, *Am. Soc.* **63**, 2085 (1941).

Zusammenfassung.

Es wurde die Abhängigkeit der polarographischen Formaldehyd-Welle von der Konzentration ungepufferter, neutraler Grundlösungen geprüft und dabei besonders in hochkonzentrierten Lösungen von CaCl_2 und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ eine Vergrößerung der Formaldehydwelle festgestellt.

Es wurde der Einfluss organischer Lösungsmittel auf die Formaldehydwelle untersucht und bei Verwendung von Methanol eine Wellenverminderung, bei Verwendung von Dioxan eine Wellenvergrößerung beobachtet.

Es wurde der Einfluss von polarographischen Vorwellen auf die Formaldehydwelle studiert und daraus auf die Bedeutung von Ionenformen des Formaldehyds beim Reduktionsmechanismus geschlossen.

Zürich, Physikalisch-chemisches
Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule.

192. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

45. Mitteilung¹⁾.

3 α , 12 α -Dioxy-chole-(7)-säure²⁾

von E. Berner, A. Lardon und T. Reichstein.

(30. VI. 47.)

Der durch partielle Acetylierung von Cholsäure-methylester relativ leicht³⁾ erhältliche 3 α -Acetoxy-7 α ,12 α -dioxy-cholansäure-methylester (I)^{a)}^{b)}⁴⁾ liefert beim Erwärmen mit Tosylchlorid und Pyridin auf 50° einen Acetoxy-oxy-cholensäure-methylester, von dem *Grand* und *Reichstein*^{b)} vermuteten, daß ihm Formel (VII) zukäme. Derselbe Stoff lässt sich in etwas besserer Ausbeute durch Behandlung von (I) mit POCl_3 und Pyridin bei Zimmertemperatur bereiten⁵⁾. Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen bestätigen die angenommene Konstitution, wenn auch nicht mit Sicherheit entschieden werden konnte, ob (VII) wirklich ganz einheitlich war oder ob das Präparat noch geringe Mengen von schwer abtrennbaren Begleitstoffen, beispielsweise von Isomeren, enthielt. Die aus (VII) durch Verseifung erhaltene Säure (IV) schmolz bei 210° und zeigte

¹⁾ 44. Mitteilung *A. Katz*, *Helv.* **30**, 883 (1947).

²⁾ Formulierung der räumlichen Lage der Substituenten an den Ringen C und D nach *M. Sorkin*, *T. Reichstein*, *Helv.* **29**, 1918 (1946).

³⁾ Bezüglich der Ausbeute vgl. experimentellen Teil.

⁴⁾ Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe auf der Formelseite.

⁵⁾ Dieselbe Reaktion wurde kürzlich zur Herstellung von γ -Cholesteryl-acetat aus 7" β "-Cholestanyl-acetat benützt. Vgl. eine demnächst erscheinende Arbeit von *W. Buser*.