

276. Untersuchungen an acetylierter Pektinsäure¹⁾

von J. Solms und H. Deuel.

(6. X. 51.)

In der Natur vorkommende²⁾ und künstlich hergestellte³⁾ acetylierte Pektinstoffe sind in der Literatur verschiedentlich beschrieben worden. Diese Acetylpektine weisen gegenüber den acetylfreien Verbindungen veränderte Eigenschaften, vor allem eine verminderte Gelierfähigkeit⁴⁾, auf.

In der vorliegenden Arbeit werden Acetylgruppen künstlich in Pektinsäure (Polygalakturonsäure) eingeführt. Es wurden nur partielle Acetylierungen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Formamid und Pyridin vorgenommen, um wasserlösliche Produkte zu erhalten. Es wurde die Veränderung verschiedener Eigenschaften der Acetyldeivate in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad untersucht.

Pektinsäure ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslich. Durch Einführung weniger Acetylgruppen wird das Präparat wasserlöslich, bei vollständiger Veresterung in organischen Lösungsmitteln löslich.

In Tabelle 1 ist der Einfluss des Veresterungsgrades auf die Koagulationsempfindlichkeit von acetylierter Pektinsäure dargestellt. Die zur Koagulation benötigten Elektrolytmengen nehmen mit steigendem Veresterungsgrad progressiv zu. Hochacetylierte Pektinsäure ist mit Salzen 1- und 2-wertiger Leichtmetallkationen nicht mehr zu flocken. Bemerkenswert ist das Verhalten gegenüber Säuren. Während Pektinsäure und hochacetylierte Pektinsäure sehr flockungsempfindlich sind, kann das zu 25 % und 50 % veresterte Derivat mit Säure nicht geflockt werden. Ähnlich nimmt die Koagulationsbereitschaft gegenüber Alkohol und Aceton mit steigendem Acetylierungsgrad ab.

¹⁾ Vgl. J. Solms, Diss., ETH., Zürich, 1951.

²⁾ F. Ehrlich in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, I, 11, S. 1503; F. Ehrlich & F. Schubert, Bioch. Z. **169**, 13 (1926); F. A. Henglein & B. Vollmert, Makromol. Ch. **2**, 77 (1948); E. K. Nelson, Am. Soc. **48**, 2945 (1926); C. Neuberg & M. Scheuer, Bioch. Z. **243**, 461 (1931); E. Roboz & A. v. Hook, Proceedings, General Meeting Am. Soc. Sugar Beet Techn. **574** (1946); S. Säverborn, Diss., Uppsala, 1945; K. Smolenski, Ref. C. **1924** II, 2140; K. Smolenski & W. Włostowska, Ref. C. **1928** II, 439; K. Smolenski, W. Włostowska & A. Mlynarski, Ref. C. **1930** II, 1527; B. Vollmert, Angew. Ch. **59**, 177 (1947).

³⁾ J. F. Carson & W. D. Maclay, Am. Soc. **67**, 787 (1945); **68**, 1015 (1946); E. Hübner, Diss., Heidelberg, 1940; G. G. Schneider & M. Zier vogel, B. **69**, 2530 (1936); K. Smolenski & W. Pardo, Ref. C. **1933** I, 1604.

⁴⁾ E. W. Bennison & F. W. Norris, Biochem. J. **33**, 1443 (1939); D. T. Berglund, Ung. Patentanmeldung B-16886 (1948); A. I. Codling & H. E. Woodman, J. Agric. Sci. **19**, 701 (1929); P. T. Miller, Ref. Food Ind. **22**, 900 (1950); E. L. Pippen, R. M. McCready & H. S. Owens, Food. Ind. **21**, 166 (1949); Am. Soc. **72**, 813 (1950).

Tabelle 1.

Koagulationsverhalten von Pektinsäure verschiedenen Acetylierungsgrades gegenüber Elektrolyten in wässriger Lösung.

Koagulatoren	Veresterungsgrad in %			
	73,9	47,0	25,0	0,5
Zur Koagulation nötige Elektrolytmenge in Milliäq. pro Liter Mischung				
NaCl . . .	>1000	>1000	>1000	500
KCl . . .	>1000	>1000	>1000	250
CsCl . . .	> 500	> 500	> 500	500
AgNO ₃ . . .	250	50	25	5
MgCl ₂ . . .	>1000	>1000	500	25
CaCl ₂ . . .	>1000	500	50	2,5
SrCl ₂ . . .	>1000	250	25	2,5
BaCl ₂ . . .	>1000	50	5	2,5
CuCl ₂ . . .	25	2,5	2,5	2,5
AlCl ₃ . . .	1	1	1	1
HCl . . .	25	>1000	>1000	25
H ₂ SO ₄ . . .	50	>1000	>1000	25

Tabelle 2 zeigt, dass mit steigendem Veresterungsgrad der sekundären Hydroxylgruppen mit Essigsäure die Viskosität der wässrigen Lösungen von Pektinsäure (Na-Salz) ansteigt.

Tabelle 2.

Viskosität der wässrigen Lösungen von Pektinsäure (Na-Salz) verschiedenen Acetylierungsgrades in 0,05-n. NaCl.
(Viskosität des Na-Pektates in 0,05-n. Natronlauge Z = 0,56)

	Veresterungsgrad in %			
	73,9	47,0	25,0	0,5
Viskosität Z . . .	1,13	0,91	0,78	0,65

Acetylierte Pektinsäure verschiedenen Veresterungsgrades wurde auf ihre Fähigkeit geprüft, zuckerreiche Gele (unter Zusatz von Säure) oder zuckerarme Gele (unter Zusatz von Salzen mehrwertiger Kationen) zu bilden. Pektinsäure verliert durch Einführung weniger Acetylgruppen ihre Gelierfähigkeit. Derivate mit einem Veresterungsgrad an Essigsäure von 65—75 % vermögen mit Zucker und Säure — und nicht mit mehrwertigen Kationen — feste, Ca-unempfindliche Gele zu bilden (Tabelle 3). Durch saure oder alkalische Abspaltung der Acetylgruppen, die in einer getrennten Arbeit besprochen werden, können wieder Produkte normaler Gelierfähigkeit erhalten werden. Gelierversuche an acetylierten Pektinen (acetylierter Polygalakturonsäure-methylester) waren ohne Erfolg.

Tabelle 3.

Geliervermögen von Pektinsäure verschiedenen Acetylierungsgrades.

Gutes Geliervermögen: Angabe der Reissfestigkeit in cm Wassersäule, gemessen im *Tarr-Baker-Geltester*.

Kein Geliervermögen: —

Zuckerreiche Gele unter Zusatz von Säure: *

Zuckerarme Gele in Gegenwart mehrwertiger Kationen: **

	Veresterungsgrad mit Essigsäure in %				
	über 80	75—65	55—45	30—20	0
Geliervermögen	unlöslich	28*	angeliert*	—	42**

In Tabelle 4 ist der Angriff von acetylierter Pektinsäure durch das Enzym Pektinase, einer Carbohydrase, die die glykosidischen Bindungen von Polygalakturonsäure zu spalten vermag, dargestellt. Der Kettenabbau wurde durch die Abnahme der Viskosität und die Zunahme der Aldehydendgruppen verfolgt. Beide Messungen zeigen eine deutliche Abnahme des enzymatischen Abbaues mit zunehmendem Acetylierungsgrad. Bemerkenswert ist, dass nach den Viskositätsmessungen der rascheste Abbau während den ersten 5 Std. nicht bei einem Veresterungsgrad von 0,05 %, sondern bei 36,0 % erfolgt.

Tabelle 4.

Einfluss des Veresterungsgrades acetylierter Pektinsäure auf den enzymatischen Abbau durch Pektinase.

Reaktionszeit	Veresterungsgrad in %					
	66,0	36,0	0,05	66,0	36,0	0,05
	Viskosität Z in % von Z_0				Aldehyd - %	
5 Minuten	81,89	47,75	73,31	0	0	0
10 Minuten	78,74	38,23	63,98	0	0	3,60
34 Minuten	68,51	13,23	35,20	0	5,92	13,60
95 Minuten	67,72	12,13	24,73	0	7,90	24,60
5 Stunden	54,33	11,03	10,59	0	12,10	45,40
19 Stunden	51,97	10,29	8,55	0,33	16,40	56,20
48 Stunden	44,10	9,19	2,96	3,94	23,00	68,40
72 Stunden	34,25	8,10	2,96	5,24	28,30	75,50
108 Stunden	32,28	7,35	2,96	6,89	31,50	79,80

Der Perjodsäureangriff wurde auf ähnliche Weise wie der enzymatische Abbau untersucht (Viskositätsabnahme, Verbrauch an Perjodsäure). Es zeigte sich, dass mit steigendem Acetylierungsgrad die Stabilität der Makromoleküle gegen Perjodsäure zunimmt.

Diskussion.

Eine erhöhte Wasserlöslichkeit der Derivate der Pektinsäure — trotz Verringerung der hydrophilen Gruppen — kann bei Reak-

tionen an den sekundären Hydroxylgruppen (Acetyl, Methyol¹⁾) und an den Carboxylgruppen (Alkoxy²⁾) beobachtet werden. Durch die Einführung von Seitengruppen werden wohl einerseits die zur Ausbildung von H-Brücken geeigneten polaren Gruppen abgedeckt und anderseits wird, wie röntgenographische Untersuchungen bestätigt haben³⁾, der Abstand zwischen den einzelnen Fadenmolekülen erhöht.

Löslichkeit und Koagulierbarkeit⁴⁾ stehen in enger gegenseitiger Beziehung. Die Theorie der fixierten Ionenbindungen als Vernetzungspunkte zwischen Fadenmolekülen muss auch aus den vorliegenden Untersuchungen abgelehnt werden⁵⁾. So wird hochacetylierte Pektinsäure, im Gegensatz zu Pektinsäure, mit Ca^{++} nicht mehr geflockt, obwohl die für „Ionenbrücken“ zur Verfügung stehenden Carboxylgruppen nicht vermindert worden sind. Das Potential der Makromolekel kann vielmehr durch Zusätze niedermolekularer Ionen derart erniedrigt werden, dass Koagulation eintritt⁶⁾. Die verminderte Koagulationsbereitschaft der acetylierten Pektinsäure kann auf die Abdeckung der polaren Gruppen und auf den erhöhten Abstand zwischen den einzelnen Fadenmolekülen zurückgeführt werden. Ferner kann die bei Einführung von Seitengruppen beobachtete Streckung der Fadenmolekel⁷⁾ durch die damit verbundene Oberflächenvergrösserung einen erhöhten Kontakt mit dem Lösungsmittel bedingen und die Stabilität der Teilchen in Lösung vergrössern. Die ausgeprägte Koagulationsempfindlichkeit der hochacetylierten Derivate gegenüber Säuren muss im besonderen Verhalten des H^+ , kovalente Bindungen einzugehen, gesucht werden.

Eine bedeutende Erhöhung der Viskosität kann nicht nur bei Einführung von Acetylseitengruppen, sondern auch bei Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol⁸⁾ oder Glykolen⁹⁾ beobachtet werden. Diese Viskositäts erhöhung kann nur durch eine Streckung bzw. Entknäuelung der Fadenmolekülen durch die Einführung grosser Seitengruppen erklärt werden. Auch die Quellung von formaldehydvernetztem Oxypropylester der Pektinsäure, die mit steigendem Veresterungsgrad deutlich zunimmt, weist auf eine Streckung der Fadenmolekülen hin⁷⁾.

¹⁾ H. Deuel, Helv. **30**, 1269 (1947).

²⁾ L. Anyas-Weisz & H. Deuel, Helv. **33**, 559 (1950); R. Speiser, M. J. Copley & G. C. Nutting, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 1 (1947).

³⁾ K. J. Palmer, R. C. Merrill, H. S. Owens & M. Ballantyne, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 710 (1947); K. J. Palmer & M. Ballantyne, Am. Soc. **72**, 736 (1950).

⁴⁾ Vgl. L. Anyas-Weisz & H. Deuel, Helv. **33**, 559 (1950).

⁵⁾ H. Deuel, G. Huber & L. Anyas-Weisz, Helv. **33**, 563 (1950).

⁶⁾ H. Pallmann in A. Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, Leipzig, 1935.

⁷⁾ H. Deuel & G. Huber, Helv. **33**, 11 (1950).

⁸⁾ H. Deuel, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943); Th. v. Fellenberg, Bioch. Z. **85**, 118 (1918).

⁹⁾ H. Deuel, Helv. **30**, 1523 (1947).

Durch Einführung weniger Acetylgruppen verliert die Pektinsäure ihr Geliervermögen. Ähnliche Ergebnisse zeigten Untersuchungen an Nebenvalenzgelen des Polyvinylalkohols¹⁾. Für die Gelierung scheint wohl die Ausbildung von Haftzonen längs komplementär angepassten Oberflächen der Makromolekülen nötig zu sein. Die Hydroxylgruppen in trans-Stellung an den C-Atomen 2 und 3 dürften eine solche optimale Annäherung der Fadenmolekülen begünstigen. Durch Einführung weniger Acetylgruppen wird die Oberflächenstruktur der Fadenmolekülen geändert und damit die Ausbildung von Haftzonen verunmöglich. Werden etwa 70% der Hydroxylgruppen mit Essigsäure verestert, so erhält die Molekel eine neue aufgelagerte Oberfläche aus Essigsäureresten, und die Ausbildung von Haftzonen — Gelierung mit Zucker und Säure — wird wieder ermöglicht. Für den Geliermechanismus von Pektinstoffen kann allgemein festgestellt werden: Weder Carboxylgruppen²⁾ noch Methoxylgruppen³⁾ sind unentbehrlich. Hydroxylgruppen oder an ihrer Stelle z. B. Acetylgruppen sind für die Ausbildung von Haftzonen nötig.

Der enzymatische Angriff acetylierter Pektinsäure durch Pektinase nimmt — ähnlich wie bei der Veresterung der Carboxylgruppen mit Alkoholen⁴⁾ — mit steigendem Substitutionsgrad ab. Die erhöhte Resistenz von Acetylpektinsäure im Vergleich zu Methyl- und Oxypropylestern der Pektinsäure deutet auf eine stärker hemmende Wirkung der Acetylgruppen. Die sekundären Hydroxylgruppen am C-Atom 2 und 3 sind wohl für die Haftung des Enzyms am Substrat und daher für die Spaltung der glykosidischen Bindung notwendig, während die Carboxylgruppe des C-Atoms 6 für die Bildung des Enzym-Substratkomplexes nicht wesentlich zu sein scheint. — Anfänglich erfolgt der rascheste Abbau bei einem Veresterungsgrad von 36%. Diese Erscheinung kann dadurch erklärt werden, dass die Glykosidbindungen, da sie durch Acetylgruppen noch nicht vollständig abgedeckt worden sind, durch eine Entknäuelung der Fadenmolekel bei Einführung von Seitengruppen dem Enzym besser zugänglich gemacht worden sind. Aus dem Vergleich zwischen Abnahme der Viskosität und Zunahme der Aldehydendgruppen beim enzymatischen Abbau scheint hervorzugehen, dass hochacetylierte Pektinsäure bevorzugt vom Rande her, niederveresterte eher statistisch angegriffen wird.

¹⁾ *H. Neukom*, *Helv.* **32**, 1233 (1949).

²⁾ *H. Deuel, G. Huber & R. Leuenberger*, *Helv.* **33**, 1226 (1950).

³⁾ *G. L. Baker & M. W. Goodwin*, *Delaw. Agr. Exp. Stat. Bull.* **234**, 1 (1941); **246**, 1 (1944); *C. H. Hills, J. W. White & G. L. Baker*, *Proc. Inst. Food. Techn.* **1942**, 47.

⁴⁾ *E. F. Jansen & L. R. MacDonnel*, *Arch. Biochem.* **8**, 97 (1945); *J. Matus*, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.* **58**, 319 (1948); *H. Pallmann, J. Matus, H. Deuel & F. Weber*, *R.* **65**, 633 (1946); *S. A. Waksman & M. C. Allen*, *Am. Soc.* **55**, 3408 (1933); *F. Weber & H. Deuel*, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* **36**, 368 (1945).

Experimenteller Teil.

Pektinsäure¹⁾ wurde umgefällt und mit alkoholischer Salzsäure (3-proz. HCl) ausgewaschen, mit 50-proz. Alkohol nachgewaschen und bei 50° im Vakuum getrocknet.

Für die Acetylierung²⁾ wurden 100 g Ausgangspräparat 15 Std. im Vakuum bei 40° getrocknet und in 500 g Formamid eingetragen. Die Mischung wurde 2 Std. bei 50° heftig gerührt, auf 10° abgekühlt und tropfenweise mit 650 g Pyridin und 400 g Essigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktion wurde nach 10 Min. unterbrochen, indem das Derivat in Alkohol-Äther-Mischung gefällt wurde. Der Niederschlag wurde abgetrennt, mit Alkohol, Salzsäure-Alkohol (3-proz. HCl) und wieder mit Alkohol bis zur Cl⁻-Freiheit gewaschen, kurz mit Äther behandelt und bei 50° im Vakuum getrocknet.

Die Charakterisierung des Derivates erfolgte nach den üblichen Methoden³⁾ und ist in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus den Viskositätsmessungen konnte festgestellt werden, dass während der Acetylierung nur ein geringer Kettenabbau eingetreten ist.

Tabelle 5.
Charakterisierung der acetylierten Pektinsäure.

1.	Unveresterte Carboxylgruppen titrimetrisch bestimmt. Milliäq./g.	3,81
2.	Gesamte Estergruppen (Methoxyl und Acetyl) titrimetrisch bestimmt. Milliäq./g.	5,69
2a.	Methoxylgruppen nach <i>Zeisel</i> bestimmt. Milliäq./g.	0,03
2b.	Acetylgruppen nach <i>Freudenberg & Harder</i> bestimmt. Milliäq./g.	5,68
3.	Reinpektin in % (aus 1 und 2 berechnet)	91,50
4.	Wassergehalt in %	5,40
5.	Aschegehalt in %	1,60
6.	Ballaststoffgehalt in %	1,50
7.	Veresterungsgrad: Acetylgruppen in % der gesamten sek. OH-Gruppen	73,90
	Methoxylgruppen in % der gesamten COOH-Gruppen	0,79
8.	Viskosität Z.	0,56

Die Acylestergruppen wurden in wasserfreiem Milieu mit alkoholischer p-Toluolsulfosäure als Essigsäure-methylester abgespalten. Der leichtflüchtige Ester wurde abdestilliert, verseift und bestimmt⁴⁾. Die Bestimmung wurde mit befriedigender Genauigkeit (vgl. Tabelle 5) in der modifizierten Apparatur von *Cramer, Gardner & Purves*⁵⁾ ausgeführt. Eine störende Zersetzung der Pektinsäure konnte, entgegen anderen Angaben der Literatur⁶⁾, nicht beobachtet werden.

Acetylierte Pektinsäure verschiedenen Acetylierungsgrades wurde aus dem zu 73,9% veresterten Präparat durch partielle Verseifung mit Natronlauge hergestellt. Niedermolekulare Elektrolyte (vor allem Na-Aacetat) wurden anschliessend durch Perkolation über Ionenaustauscher entfernt.

¹⁾ Die Pektinsäure wurde in freundlicher Weise von der Firma *Unipektin AG.*, Zürich, zur Verfügung gestellt.

²⁾ *J. F. Carson & W. D. Maclay*, Am. Soc. **68**, 1015 (1946).

³⁾ *D. T. Berglund*, Socker **6**, 219 (1950); *F. A. Henglein*, Makromol. Ch. **1**, 70 (1947); *C. H. Hills & R. Speiser*, Science **103**, 166 (1946); *H. Pallmann & H. Deuel*, Chimia **1**, 27 (1947); *R. Speiser*, J. Polymer. Sci. **2**, 281 (1947).

⁴⁾ *K. Freudenberg & M. Harder* in *A. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung, Wien, 1938, S. 432.

⁵⁾ *F. D. Cramer, T. S. Gardner & C. B. Purves*, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **15**, 319 (1943).

⁶⁾ *D. T. Berglund*, Socker **6**, 219 (1950).

Für die Koagulationsversuche wurden je 2 cm^3 wässrige Lösung (enthaltend 27,54 Milliäq. acetylierte Pektinsäure im Liter) zu 2 cm^3 Elektrolytlösung gegeben und gut geschüttelt. Die Konzentrationen der Elektrolytlösungen wurden zwischen 2-n. und 0,001-n. variiert. Nach einer Std. wurde das Verhalten der Lösungen beobachtet. Es wurde die minimal zur Flöckung nötige Koagulatormenge (in Milliäq. pro Liter Mischung) berechnet.

Für die Viskositätsmessungen wurden je 1 Milliäq. Pektinsäure neutralisiert und in 100 cm^3 0,05-n. Natriumchloridlösung gelöst. Die Viskosität wurde nach 10 Std. im Höppler-Viskosimeter bei $20,0^\circ$ gemessen. Die Zähigkeitszahl Z bedeutet η spez./c; c = Milliäq. Uronsäure pro 100 cm^3 Lösung¹⁾.

Die Gele wurden nach folgenden Vorschriften hergestellt und gemessen²⁾:

Zuckerreiche Gele unter Zusatz von Säure: 0,5—2,0 g Pektin werden mit wenig Alkohol angefeuchtet, mit 33 cm^3 Wasser versetzt und kurz aufgekocht. Nun werden 65 g Zucker zugegeben, und die Mischung wird auf ein Gewicht von 98 g eingekocht. Nach Zusatz von 1,5 bis 6 cm^3 10-proz. Weinsäurelösung wird die Mischung in Geliergläser abgefüllt und nach Überschichtung mit Paraffinöl bei Zimmertemperatur 24 Std. stehengelassen.

Zuckerarme Gele unter Zusatz von Ca-Salzen: 0,5—2,0 g Pektin, 12 g Zucker und 0,1—0,7 g Natriumpyrophosphat werden trocken gemischt und zu 85 cm^3 warmer Magermilch (als Ca⁺⁺ Quelle, enthaltend 7 g Magermilchpulver) gegeben und aufgelöst. Die Mischung wird vorsichtig erhitzt, auf 100 g eingekocht, in Geliergläser abgefüllt und nach Überschichtung mit Paraffinöl bei Zimmertemperatur 24 Std. stehengelassen. Die Messung der Reissfestigkeit erfolgte mit Hilfe des *Tarr-Baker*-Geltesters.

Für den enzymatischen Abbau wurden je 40 cm^3 Lösung mit einem Gehalt an 0,76 Milliäq. unterschiedlich veresterter Pektinsäure mit 5 cm^3 verdünntem Citratpuffer von pH 3,9 versetzt und auf 30° erwärmt. Nun wurden je 5 cm^3 1-proz. Pektinaselösung³⁾ zugesetzt. Die Reaktion wurde durch Zusatz einer genau bekannten Menge von Natronlauge unterbrochen. Die verschieden behandelten Untersuchungslösungen wurden alle mit Na-Acetat und Wasser derart auf 100 cm^3 aufgefüllt, dass sie gleiche Konzentrationen an Na-Pektat, Natronlauge (5,0 Milliäq.), Natriumacetat und sonstigen Elektrolyten enthielten. Je 20 cm^3 Untersuchungslösung wurden für die Bestimmung der Aldehydengruppen nach *Willstätter & Schudel*⁴⁾, je 60 cm^3 für die Messung der Viskosität, wie oben beschrieben, verwendet. Die Zunahme an Aldehydengruppen in Milliäq. wird in Prozent der Milliäq. Gesamturonsäure ausgedrückt und in Tabelle 4 als Aldehydprozent bezeichnet. Der viskosimetrisch erfasste Kettenabbau ist durch den prozentualen Anteil der Viskosität der abgebauten Lösung (Z) an der Viskosität der Ausgangslösung (Z_0) charakterisiert.

Zusammenfassung.

Pektinsäure wurde mit Essigsäureanhydrid in einer Formamid-Pyridin-Mischung acetyliert. Die Eigenschaften verschiedener Acetylpektinsäuren wurden untersucht und diskutiert. Mit steigendem Veresterungsgrad konnte u. a. eine Veränderung folgender Eigenschaften festgestellt werden: Abnahme der Koagulierbarkeit durch Neutralsalze aus wässriger Lösung, Zunahme der Viskosität der

¹⁾ H. Deuel & F. Weber, *Helv.* **28**, 1089 (1945).

²⁾ H. Neukom, *Mitt. Lebensmitt. Hyg.* **39**, 21 (1948); H. Neukom, *Diss.*, ETH., Zürich 1949.

³⁾ Pektinase aus Schimmelpilzen wurde in freundlicher Weise von Herrn Dr. F. Weber, Küsnacht, zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ R. Willstätter & G. Schudel, *B.* **51**, 780 (1918).

wässerigen Lösungen, Abnahme des enzymatischen Kettenabbaues durch das Enzym Pektinase. Viele dieser Eigenschaften ändern sich in ähnlicher Weise wie bei der Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol. Durch Einführung weniger Acetylgruppen verliert Pektinsäure ihre Gelierfähigkeit; dagegen vermag hochacetylierte Pektinsäure feste Gele zu bilden.

Agrikulturchemisches Institut
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

277. Die Synthese von rac. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan

von C. A. Grob, E. F. Jenny¹⁾ und H. Utzinger.

(7. X. 51.)

Neuere Arbeiten von *Carter* und Mitarbeitern²⁾ und von *Kimiyo Ono*³⁾ haben gezeigt, dass dem Sphingosin die Struktur eines 1,3-Dioxy-2-amino-4-octadecens (I) zukommt. Damit wurde die ältere Formulierung von *Klenk & Diebold*⁴⁾ hinfällig. Ferner beschrieben *Carter* und Mitarbeiter⁵⁾ die Isolierung von Dihydro-sphingosin aus Rindermark, bzw. Gehirn und zeigten, dass diese Verbindung, in Übereinstimmung mit ihrer Bildung bei der Hydrierung von Sphingosin⁶⁾, als 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V) zu formulieren ist.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über polyfunktionelle Amino-alkohole interessierten wir uns für Methoden zur Synthese des Sphingosins und des Dihydro-sphingosins sowie für die Stereochemie dieser beiden Verbindungen, worüber noch wenig bekannt ist³⁾. Heute berichten wir über die Synthese von rac. 1,3-Dioxy-2-amino-octadecan (V), welches das optisch aktive Dihydro-sphingosin enthalten kann. Es war unsere Absicht, vor Bekanntgabe unserer Resultate das Ergebnis weiterer im Gange befindlicher Versuche abzuwarten. Wir sehen uns aber durch die kürzliche Ankündigung von Arbeiten auf demselben Gebiete⁷⁾ gezwungen, unsere Resultate vorzeitig bekanntzugeben.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation E. F. Jenny, welche demnächst erscheint.

²⁾ H. E. Carter, F. J. Glick, W. P. Norris & G. E. Phillips, J. Biol. Chem. **170**, 285 (1947).

³⁾ Kimiyoshi Ono, J. Japan. Biochem. Soc. **20**, 32 (1948); **19**, 133 (1947). Vgl. Chem. Abstr. **44**, 10752 (1950); **43**, 6267 (1949).

⁴⁾ E. Klenk & W. Diebold, Z. physiol. Ch. **198**, 25 (1931).

⁵⁾ H. E. Carter, W. P. Norris, F. J. Glick, G. E. Phillips & R. Harris, J. Biol. Chem. **170**, 269 (1947).

⁶⁾ P. A. Levene & W. A. Jacobs, J. Biol. Chem. **11**, 547 (1912); P. A. Levene & C. J. West, J. Biol. Chem. **24**, 63 (1916).

⁷⁾ G. I. Gregory & T. Malkin, Soc. **1951**, 2453.