

Prom. Nr. 2031

# **Untersuchungen an azetylierten Pektinstoffen**

Von der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung der Würde eines Doktors  
der technischen Wissenschaften  
genehmigte  
PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

**Jürgen Solms**

aus Berlin (Deutschland)

Referent: Herr Prof. Dr. H. Deuel  
Korreferent: Herr Prof. Dr. A. Frey-Wyssling

Zürich 1951  
Buchdruckerei Fluntern  
Plattenstrasse 27

## 7. ZUSAMMENFASSUNG.

1. Es wurden *Azetyl ester* von Pektinsäure, Pektin und Carubin nach der Methode von *Carson* und *Maclay* mit Essigsäureanhydrid in einer Formamid-Pyridin-Mischung *gewonnen*.

2. Die hergestellten *Azetyl derivative* wurden durch Bestimmung der Azetylgruppen, Methoxylgruppen, freien Carboxylgruppen, des Wassergehaltes und Reinheitsgrades, der Viskosität wässriger Lösungen u.s.w. *charakterisiert*. Für die Bestimmung der Azetylgruppen hat sich die modifizierte Methode nach *Freudenberg* und *Harder* bewährt.

3. Während Pektinsäure wasserunlöslich ist, ist azetylierte Pektinsäure bis zu einem Veresterungsgrad von 75% wasserlöslich. Mit zunehmendem Azetylierungsgrad nimmt die *Löslichkeit* von Pektin in organischen Lösungsmitteln zu.

4. Die *Koagulierbarkeit* azetylierter Pektinsäure durch Neutralsalze, Alkohol und Azeton nimmt mit steigendem Veresterungsgrad ab. Zu 73,9% veresterte azetylierte Pektinsäure ist nicht mehr  $\text{Ca}^{++}$ -flockbar. Die Koagulationsempfindlichkeit gegenüber Säuren weist ein Minimum bei einem Veresterungsgrad von 25—55% auf. Die Koagulationsversuche führen zu einer Ablehnung der Theorie der fixierten Ionenbrücken.

5. Die *Viskosität* der wässrigen Lösungen nimmt mit steigendem Azetylgehalt der Pektinsäure zu.

6. Durch Einführung weniger Azetylgruppen verlieren die Pektinstoffe ihr *Gelievermögen* und gewinnen es nach saurer oder alkalischer Abspaltung der Estergruppen wieder zurück. Für die Gelierung scheint die Ausbildung von *Haftzonen* zwischen den *Makromolekeln* notwendig zu sein. Durch Einführung weniger Azetylgruppen wird die Oberflächenstruktur der Fadenmolekeln geändert und damit die Ausbildung von Haftzonen verunmöglicht. Dagegen vermag azetylierte Pektinsäure mit einem Veresterungsgrad von 65—75% mit Wasser, Zucker und Säure — aber nicht mit mehrwertigen Kationen — Gele zu bilden. Weder Carboxyl- noch Methoxylgruppen sind für die Gelierung unentbehrlich, Hydroxylgruppen brauchen auch nur in Minderheit vorhanden zu sein.

7. Die *saure Verseifung* der Azetyl ester von Pektinsäure folgt einer Reaktion erster Ordnung. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt in 0,1-n. Salzsäure etwa 17000—19000 cal · mol<sup>-1</sup>.

8. Die *alkalische Verseifung* der Azetyl ester von Pektinsäure und Carubin folgt, im Gegensatz zum Pektinsäuremethanolester (Pektin), einer Reaktionsgleichung zweiter Ordnung. Es wurde eine Aktivierungsenergie von etwa 3700—9500 cal · mol<sup>-1</sup> berechnet. Die Reaktion folgt den Reaktionsgesetzen, da die Aufladung der Fadenmolekel während

der Verseifung nicht verändert wird. Die Verseifung der azetylierten Pektinsäure stellt eine Reaktion zwischen Ionen gleichen Vorzeichens dar und wird durch Neutralsalzzusatz beschleunigt (Neutralsalzeffekt). Die Verseifung des azetylierten Carubins stellt eine Reaktion zwischen einem Ion und einer Neutralmolekel dar und wird durch Neutralsalzzusatz nicht beschleunigt.

9. *Der oxydative Abbau azetylierter Pektinsäure mit Perjodsäure* wird durch den Verbrauch an Oxydationsmittel und die Abnahme der Viskosität verfolgt. Perjodsäure oxydiert Pektin und Pektinsäure unter Abbau der Fadenmolekeln. Mit zunehmendem Azetylierungsgrad nimmt die Geschwindigkeit und der Umfang der Reaktion ab.

10. *Der enzymatische Angriff azetylierter Pektinsäure durch das Enzym Pektinase* wird durch die Zunahme der Aldehydendgruppen und die Abnahme der Viskosität erfasst. Er nimmt mit steigendem Azetylierungsgrad ab. Nur anfänglich erfolgt der rascheste Abbau bei einem Veresterungsgrad von 36%.

11. Eine spezifische Abspaltung der Azetylgruppen mit einer aus Citrusfrüchten gewonnenen *Azetylesterase* gelingt nicht.

12. *Die Veränderungen der Eigenschaften* von Pektinsäure in Abhängigkeit des Azetylierungsgrades werden diskutiert. Viele Eigenschaften ändern sich bei der Azetylierung der sekundären Hydroxylgruppen in ähnlicher Weise wie bei der Veresterung der Carboxylgruppen mit Methanol.